

Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund

Synthese und Untersuchung von Platin-Komplexen mit N-heterozyklischen Liganden als mögliche G-Quadruplex-DNA-Liganden

mit den Liganden

**Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure,
2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin,
4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin**

Carl-Philipp August Georg von Grebe

Von der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Referent
Korreferent
Tag der mündlichen Prüfung

Prof. Dr. B. Lippert
Prof. Dr. J. Müller
24.02.2012

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2008 bis Juni 2011 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie III der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund. Teile der Arbeit wurden im Rahmen eines Marie-Curie-Fellowship Programms an der University of Birmingham, UK, erstellt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer

Herrn Prof. Dr. B. Lippert

für seine ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung, sein fachliches und menschliches Engagement und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Müller danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt ferner

den Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die immerwährende Diskussionsbereitschaft, besonders meinen Bürokollegen Sabine Siebel, Dr. Thea Welzel, Dr. Barbara Müller, Dr. Yin Lu und Dr. Anzhela Galstyan;

Michaela Markert und Birgit Thormann für ihre Unterstützung und sehr gute Zusammenarbeit;

Prof. Dr. Mike Hannon und seinen Mitarbeitern für die herzliche Aufnahme an der University of Birmingham, UK und die Möglichkeit, ein halbes Jahr dort zu forschen;

Dr. Gabriele Trötscher-Kaus, Andre Mohs, Ulrike Spitzner und Nadine Brünig für das Korrekturlesen dieser Arbeit und viele hilfreiche Anregungen;

Dr. Francisca Alberti und Dr. Pablo Sanz-Miguel für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen;

meinen Auszubildenden Benedikt Buxel, Jonas Kampling und Hannah Koppetz für ihre tatkräftige und freundschaftliche Zusammenarbeit;

meinem Forschungspraktikant Daniel Knoch und meinem Bachelorstudenten Jan Funke für ihre Mitarbeit;

Markus Hüffner für die Durchführung der Elementaranalysen;

Chantale Sevenich, Christiane Heitbrink und Andreas Brockmeyer für die Aufnahme der Massenspektren;

Dr. Wolf Hiller, Christa Nettelbeck, Matthias Hehn, Benjamin Kissel und Bernhard Griewel für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren;

Dr. Sonja Herres-Pawlis für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen;

der Konrad-Adenauer-Stiftung für die finanzielle und ideelle Förderung während meines Studiums und meiner Promotion;

sowie allen nicht namentlich genannten Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Nadine Brünig und meiner Familie für die fortwährende Unterstützung während meiner Promotion.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	
1.1	DNA Strukturen.....	1
1.1.1	Duplex DNA	1
1.1.2	Quadruplex DNA	3
1.2	Wechselwirkungen zwischen DNA und Metallkomplexen.....	5
1.3	Zielsetzung	7
2	Verwendete Liganden	
2.1	Liganden auf Pyrimidin und Pyrazinbasis	9
2.1.1	Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH ₂	11
2.1.2	Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdcH ₂	13
2.1.3	2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz.....	15
2.1.4	Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz	23
2.2	4'-(Biphenyl)-2,2':6',2"-terpyridin, biptpy	30
3	Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden	
3.1	Einleitung.....	41
3.2	Übergangsmetallkomplexe mit Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH ₂	45
3.2.1	Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ 1	46
3.2.1.1	Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1A	47
3.2.2	Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ 2	52
3.3	Übergangsmetallkomplexe mit Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdcH ₂	55
3.3.1	Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ 3	56
3.3.2	Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ 4	57
3.3.2.1	Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ 4A	60
3.3.2.2	Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4B	64
3.4	Übergangsmetallkomplexe mit 2,3-bis(pyridin-2-yl)pyrazin, bppz.....	68
3.4.1	Reaktion von bppz mit <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	70
3.4.2	Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ 5	73
3.4.2.1	Vorläufige Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ 5	77
3.5	Zusammenfassung	78
4	Gewinkelte molekulare Architekturen I: Platin-Komplexe mit Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz	
4.1	Einleitung.....	81
4.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ 7	84
4.2.1	Isolierung von 7 als $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$ 7A	87

Inhaltsverzeichnis

4.2.2	Kristallstruktur von [Pt(bpy)(bppz)](PF ₆) ₂ 7A	89
4.3	Fällung von 7 mit weiteren Anionen	93
4.3.1	Vergleich der Kristallstrukturen von 7A , 7B und 7C	93
4.4	Anionen Bindung von 7 im Festkörper	97
4.4.1	Anionen- π -Wechselwirkungen.....	97
4.4.2	Charakterisierung der Anion- π -Wechselwirkungen von 7 mit PF ₆ ⁻ , BF ₄ ⁻ und ClO ₄ ⁻ im Festkörper	99
4.5	Zusammenfassung.....	103
5	Gewinkelte molekulare Architekturen II: Platin-Komplexe mit Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz	
5.1	Einleitung	105
5.2	Synthese des molekularen S <i>trans</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)] ⁴⁺ 8	109
5.2.1	Charakterisierung von <i>trans</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)] ⁴⁺ 8 in Lösung.....	110
5.2.2	Kristallstruktur von <i>trans</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)](PF ₆) ₄ ·3CHCl ₃ ·4H ₂ O 8A ..	115
5.3	Synthese des molekularen U <i>cis</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)] ⁴⁺ 9	122
5.3.1	Charakterisierung von <i>cis</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)] ⁴⁺ 9 in Lösung	122
5.3.2	Kristallstruktur von <i>cis</i> -[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)](PF ₆) ₄ ·2CH ₃ CN·1.5H ₂ O 9A .	128
5.4	Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur auf die Geometrie von [Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)] ⁴⁺	134
5.4.1	Quantenchemische Berechnungen des molekularen U und S.....	135
5.5	Wirt-Gast-Chemie des molekularen U und S	139
5.5.1	[Pt(bpy)Cl ₂] als Gast des molekularen U.....	139
5.5.1.1	Kristallstruktur von {[Pt(bpy)] ₂ (μ -tppz)}·[Pt(bpy)Cl ₂] (BF ₄) ₄ ·4.5H ₂ O 10A	144
5.5.2	Nukleobasen als Gäste des molekularen U und S.....	152
5.6	Wechselwirkungen des molekularen U und S mit G-Quadruplex-DNA	159
5.6.1	Verwendete Methoden.....	159
5.6.1.1	CD-Spektroskopie.....	159
5.6.1.2	Fluorescent Intercalator Displacement Assay	160
5.6.2	Einfluss des molekularen S auf G-Quadruplex-DNA	160
5.6.3	Einfluss des molekularen U auf G-Quadruplex-DNA	163
5.7	Zusammenfassung.....	165
6	Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie	
6.1	Einleitung	167

Inhaltsverzeichnis

6.1.1	Tri- und tetranukleare Metallkomplexe in verschiedenen supramolekularen Architekturen.....	168
6.2	Einfluss des molekularen Dreiecks 11 und Vierecks 12 auf ctDNA.....	172
6.2.1	CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit 11	172
6.2.2	CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit 12	174
6.3	Einfluss der Bismethyluracilato-Methan-Komplexe 13 und 14 auf ctDNA...	177
6.3.1	CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit 13	177
6.3.2	CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit 14	179
6.4	Zellbiologische Untersuchungen von 11 , 12 , 13 und 14	181
6.5	Zusammenfassung.....	183
7	4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit estrogen-gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden	
7.1	Einleitung.....	185
7.1.1	Estrogen-gekoppelte Metallkomplexe.....	185
7.1.2	4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe.....	188
7.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{bipty})]^{2+}$ 15	190
7.3	Synthese von $[\text{Pt}(\text{bipty})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ 16	197
7.3.1	Kristallstruktur von $[\text{Pt}(\text{bipty})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]\cdot\text{DMF}$ 16\cdot\text{DMF}	200
7.4	Zusammenfassung.....	205
8	Zusammenfassung	
8.1	Zusammenfassung.....	207
9	Experimenteller Teil	
9.1	Apparative Analytik.....	211
9.1.1	Bestimmung von pH-Werten.....	211
9.1.2	Bestimmung von Aziditätskonstanten mit pH-abhängiger $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.....	211
9.1.3	NMR-Spektroskopie.....	211
9.1.3.1	Zweidimensionale NMR-Techniken.....	212
9.1.4	MS-Spektrometrie.....	213
9.1.5	CHN-Analyse.....	213
9.1.6	Röntgenstrukturanalyse.....	213
9.1.7	CD-Spektroskopie.....	214
9.1.7.1	Titration von ctDNA mit Metallkomplexen.....	214
9.1.8	LD-Spektroskopie.....	215

Inhaltsverzeichnis

9.1.8.1 Titration von ctDNA mit Metallkomplexen	215
9.1.9 DFT-Rechnungen	216
9.1.10 UV-Vis-Spektroskopie.....	216
9.1.11 Fluoreszenz-Messungen.....	216
9.2 Präparativer Teil.....	217
9.2.1 Allgemeine Arbeitsmethoden	217
9.2.2 Ausgangsverbindungen	217
9.3 Synthesevorschriften.....	217
9.3.1 Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH ₂	217
9.3.2 4'-(Biphenyl)2,2':6',2''-terpyridin, biptpy.....	218
9.3.3 $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ 1	219
9.3.4 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ 2	220
9.3.5 $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ 3	221
9.3.6 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ 4	222
9.3.7 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-}N1,N1':N4,N1''\text{-bppz})]^{4+}$ 5 und $[\text{Pt}(\text{en})(N1,N1'\text{-bppz})]^{2+}$ 6 ..	223
9.3.8 $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ 7	224
9.3.8.1 Isolierung als $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$ 7A	224
9.3.8.2 Isolierung als $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{BF}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 7B	225
9.3.8.3 Isolierung als $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 7C	226
9.3.9 <i>trans</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ 8	227
9.3.9.1 Isolierung als <i>trans</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4\cdot 3\text{CHCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 8A 227	
9.3.9.2 Isolierung als <i>trans</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 8B	228
9.3.10 <i>cis</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ 9	229
9.3.10.1 Isolierung als <i>cis</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 9A 229	
9.3.10.2 Isolierung als <i>cis</i> - $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{ClO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 9B	230
9.3.11 $\{cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]\cdot[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}^{4+}$ 10	231
9.3.11.1 $\{cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]\cdot[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}(\text{BF}_4)_4\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 10A	231
9.3.12 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})(\text{EEtpy})]^{2+}$ 15	232
9.3.13 $[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$ 16	233
Anhang	235
A: Literaturverzeichnis.....	235
B: Übersicht über die beschriebenen Verbindungen	243
C: Zweidimensionale NMR-Spektren	245

Abkürzungsverzeichnis

Substanzen

DNA	Desoxyribonukleinsäure
TSP	Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat
DMSO(- <i>d</i> ₆)	Dimethylsulfoxid (deuteriert)
MeCN(- <i>d</i> ₃)	Acetonitril (deuteriert)
a	Ammin, NH ₃
en	Ethylendiamin
bpy	2,2'-Bipyridin
pmdcH ₂	Pyrimidin-4,6-dicarbonensäure
pmdc	Pyrimidin-4,6-dicarboxylat
pzdcH ₂	Pyrazin-4,6-dicarbonensäure
pzdc	Pyrazin-4,6-dicarboxylat
bppz	2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin
tppz	Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin
9-MeA	9-Methyladenin
9-MeGH	9-Methylguanin
biptpy	4'-(Biphenyl)-2,2':6'2''-terpyridin
EE	17 α -(Ethinyl)-17 β -Estrogen
EEtpy	17 α -(Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin)-17 β -Estrogen
bpz	2,2'-Bipyrazin
bMeUMe	5,5'-Bis(methyluracil)-Methan
ctDNA	Kalbs-Thymus-DNA

Experimentelle Größen und Bezeichnungen

TOCSY	<i>total correlated spectroscopy</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
s	Singulett
(dd)d	(Dublett vom Dublett vom) Dublett
m	Multipllett
δ	chemische Verschiebung
<i>J</i>	Kopplung
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations Massenspektrum
UV	Ultraviolettes Licht
Vis	Sichtbares Licht
CD	Circulardichroismus
ICD	induzierter Circulardichroismus
LD	Linear Dichroismus
AFM	Atomic force microscopy

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeines

theor.	theoretisch
ber.	berechnet
gef.	gefunden
Äq.	Äquivalente
pH	negativer, dekadischer Logarithmus der Protonen Konzentration
pD	negativer, dekadischer Logarithmus der Deuteriumionen Konzentration
pK _s	negativer, dekadischer Logarithmus der Aziditätskonstanten
MLCT	Metal-Ligand-Charge-Transfer
t	Zeit
min, h, d	Minute, Stunde, Tag
T	Temperatur
RT	Raumtemperatur

1 Einleitung

1.1 DNA Strukturen

Die Desoxyribonukleinsäure, DNA, ist das Trägermolekül der genetischen Information und in jedem Lebewesen enthalten. Neben der Speicherung der genetischen Information ist auch die Bereitstellung und Weitergabe dieser an die nächste Generation eine wichtige Aufgabe, die die DNA erfüllt^[1].

Eine Störung oder Veränderung der DNA führt meist zum Absterben der Zelle. Es kann jedoch auch zu einer Entartung der Zelle und z.B. einer Krebserkrankung kommen.

1.1.1 Duplex DNA

Die DNA ist ein aus einzelnen Nukleotiden zusammengesetztes polymeres Biomolekül. Die Nukleotide bestehen aus einem Zucker, der Desoxyribose, einer Phosphat Gruppe und einer von vier Nukleobasen, Adenin, Guanin, Cytosin oder Thymin. Die genetische Information ist in der Abfolge der Nukleobasen in einem DNA-Strang kodiert^[2].

Die unter physiologischen Bedingungen angenommene und bekannteste Struktur der DNA ist die sogenannte B-DNA, eine rechtsgängige Helix, in der zwei DNA Moleküle miteinander hybridisiert sind^[3]. Das Zuckerphosphatrückgrat befindet sich an der Helix-Außenseite, während die Nukleobasen im Inneren gestapelt sind (Abb. 1.1). Da nur zwei DNA-Moleküle diese Struktur bilden wird auch von Duplex- oder Doppelstrang-DNA gesprochen.

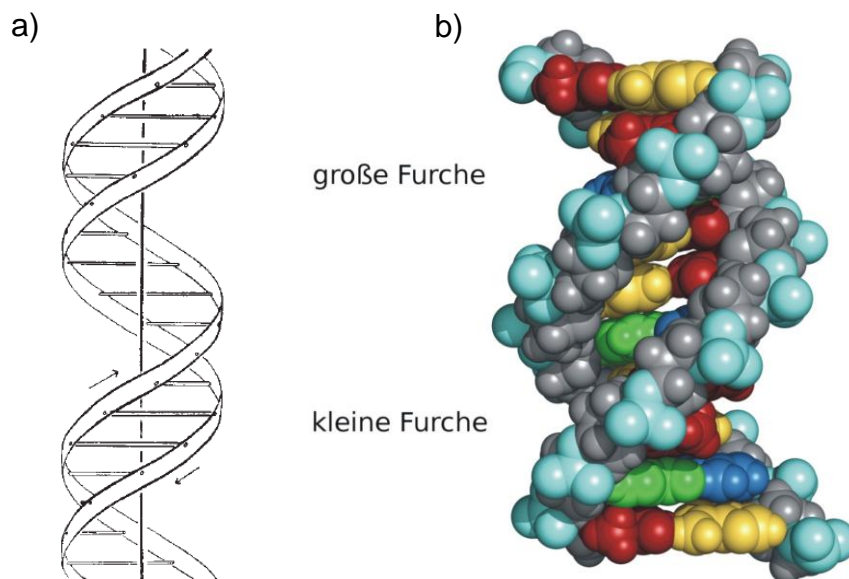


Abb. 1.1: a) B-DNA nach Waton und Crick. b) Kalottenmodell der B-DNA.

Kapitel 1: Einleitung

Watson und Crick haben diese Struktur 1953 vorgeschlagen^[3], zusammen mit einem möglichen Replikationsmechanismus, der in den Folgejahren experimentell bestätigt wurde. Zeitgleich veröffentlichte R. Franklin und ihre Mitarbeiter den experimentellen Beweis, dass die DNA als Doppelhelix vorliegt^[4].

Die Bindung der beiden DNA Stränge erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Nucleobasen der unterschiedlichen Stränge. Dabei kann immer nur ein Adenin mit einem Thymin oder ein Guanin mit einem Cytosin ein Basenpaar bilden (Abb. 1.2). Diese spezifischen Wasserstoffbrückenbindungen sind die Grundlage für die Informationsspeicherung und Weitergabe-Fähigkeit der DNA.

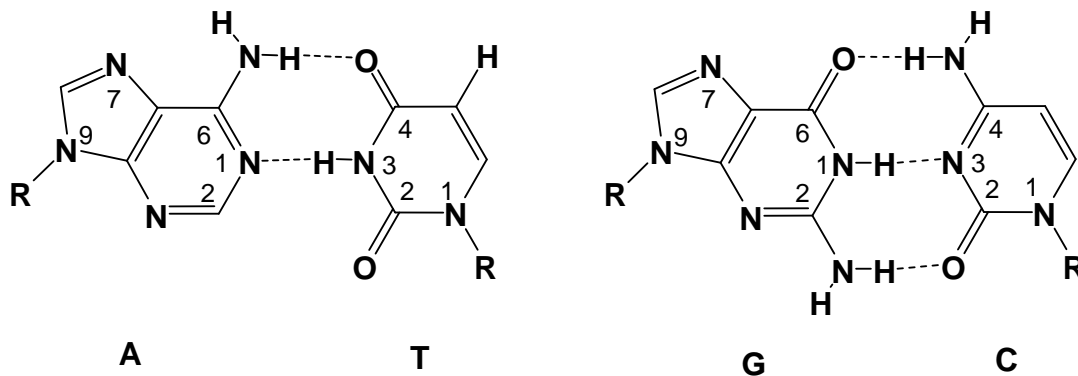


Abb. 1.2: Watson-Crick-Basenpaar zwischen Adenin (A) und Thymin (T), sowie Guanin (G) und Cytosin (C).

Die Purin Nucleobasen Adenin und Guanin können über das N7-Stickstoffatom und die funktionelle Gruppe an C6 eine weitere Nucleobase über zwei Wasserstoffbrückenbindungen binden. Ein solches nicht-Watson-Crick-Basenpaar ist nach seinem Entdecker Hoogsteen-Basenpaar benannt^[5].

Dadurch werden mehrsträngige Bindungsmuster möglich, die sowohl in der Natur, als auch unter künstlichen Bedingungen beobachtet werden^[6]. Dabei erfolgt die Hybridisierung ausschließlich über die Nucleobasen. Es werden sowohl Watson-Crick als auch Hoogsten Basenpaare zwischen den Nucleobasen innerhalb der mehrsträngigen Aggregate beobachtet. So wurden Strukturen mit bis zu acht Wasserstoffbrücken gebundene Nucleobasen in einer Ebene gefunden.

1.1.2 Quadruplex DNA

Lagern sich vier Nukleobasen über Wasserstoffbrückenbindungen zusammen, so wird diese Struktur Quartett genannt. Für isolierte Nukleobasen wurde die Bildung von Quartetten und deren Stapelung bereits 1962 für Guanin und Guaninderivate beschrieben^[7].

Bei 3'- und 5'-Guanosinmonophosphat bilden sich zwischen den Hoogsten- und den Watson-Crick-Seiten der Guanine Basenpaare aus (Abb. 1.3). Diese Quartette stapeln übereinander und formen eine Helix^[7,8]. Stabilisiert werden diese Strukturen durch einfach oder zweifach positiv geladene Metallkationen^[9]. Große Kationen, wie z.B. Kalium, befinden sich ausschließlich zwischen den Quartettebenen. Kleine Kationen wie Natrium hingegen sind sowohl in den Zentren als auch zwischen den Quartettebenen lokalisiert.

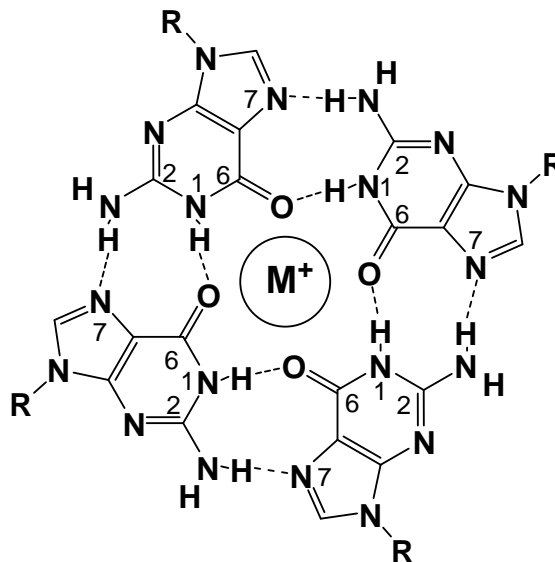


Abb. 1.3: Guanin-Quartett mit stabilisierendem Metallkation im Zentrum.

In der DNA werden ebenfalls Guanin-Quartetts beobachtet. Die so gebildeten DNA-Strukturen werden G-Quadruplexe genannt^[10]. Diese können zwischen vier Strängen DNA^[11], zwei Strängen^[12] oder innerhalb eines Stranges^[13,14] gebildet werden. Sind vier oder zwei Stränge zusammengelagert, so können theoretisch beliebig viele Quartette über einander gestapelt sein. Erfolgt die Bildung der G-Quadruplex intramolekular, so stapeln in der Regel drei Quartette übereinander (Abb. 1.4).

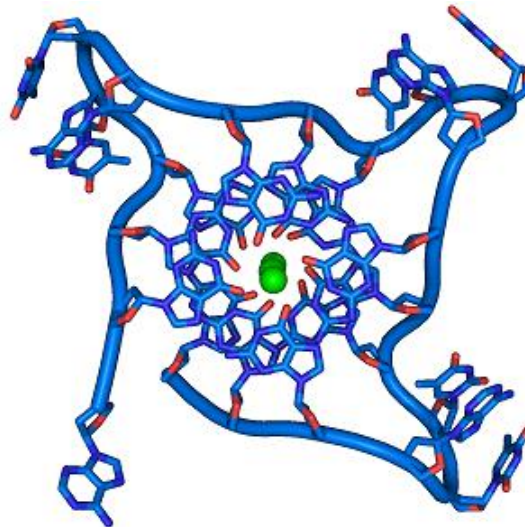


Abb. 1.4: Kristallstruktur des Oligonukleotids $d[AGGG(TTAGGG)_3]$ mit drei übereinander gestapelten Guanin-Quartetten^[13].

Im menschlichen Genom wurden über 300.000 mögliche Quadruplex Sequenzen identifiziert^[15]. Viele befinden sich in den Telomeren der Chromosomen^[16], die aus einem Doppelstrang mit einzelsträngigem 3'-Überhang bestehen^[17]. Die repetitive Sequenz der menschlichen Telomere ist $d[TTAGGG]_n$, die sowohl im hybridisierten Teil der Telomere vorkommt, wie auch im einzelsträngigen Überhang^[18]. Gerade in diesem Überhang wird angenommen, dass sich intramolekulare G-Quadruplex-Strukturen bilden.

Von medizinischem Interesse sind Quadruplex-Strukturen in zweierlei Hinsicht:

Zum Einen werden in Promoter-Regionen von Onkogenen mögliche Quadruplex Sequenzen gefunden^[19]. Durch die Stabilisierung der Quadruplex Struktur wird die Transkription der Onkogene inhibiert.

Zum Anderen wurde durch Blackburn, Greider und Szostak die Rolle der Telomere bei der Zellalterung aufgeklärt. Diese fungieren als zelluläre Uhr, die die Lebenszeit einer Zelle bestimmt^[20]. Durch das Enzym Telomerase erfolgt die Verlängerung der Telomere nach jeder Zellteilung, sodass die biologische Uhr der Zelle außer Kraft gesetzt wird. In 85% aller Krebszellen wird eine erhöhte Expression von Telomerase gefunden^[21]. Dies ist eine mögliche Ursache für das uneingeschränkte Wachstum von Krebszellen. Da das Enzym Telomerase eine DNA-Polymerase^[22] ist und damit einen DNA Einzelstrang als Substrat benötigt, eröffnet sich durch die Stabilisierung von G-Quadruplex Strukturen in den Telomeren ein Weg die entarteten Zellen unter Kontrolle zu bringen^[23].

1.2 Wechselwirkungen zwischen DNA und Metallkomplexen

Bei der Erforschung der DNA und in der medizinischen Anwendung sind Übergangsmetallverbindungen neben rein organischen Verbindungen vertreten^[24]. Auch die biologische Funktion und die Struktur von DNA sind von Metallkationen abhängig.

Alkali- und Erdalkalimetalle dienen der Ladungskompensation^[25]. Die ein- und zweiwertigen Kationen sind, neben organischen Polyamin-Verbindungen^[26] die Gegenionen für das negativ geladene Phosphatrückgrat der DNA.

In Forschung und medizinischer Anwendung werden vor allem Übergangsmetallkomplexe eingesetzt, die sowohl kovalent als auch nicht-kovalent mit DNA interagieren.

Der mit Abstand prominenteste Vertreter der kovalent-bindenden Metallkomplexe ist *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], *cis*Platin.

Diammin-Platin-Komplexe wurden 1965 von B. Rosenberg als cytostatische Wirkstoffe identifiziert^[27]. Schnell zeigte sich das Potential dieser einfachen anorganischen Verbindung in der Krebstherapie. In den folgenden Jahrzehnten wurden sowohl *cis*Platin^[28] als auch zwei weitere Platin Cytostatika^[29] zur medizinischen Anwendung in Europa und den USA zugelassen (Abb. 1.5).

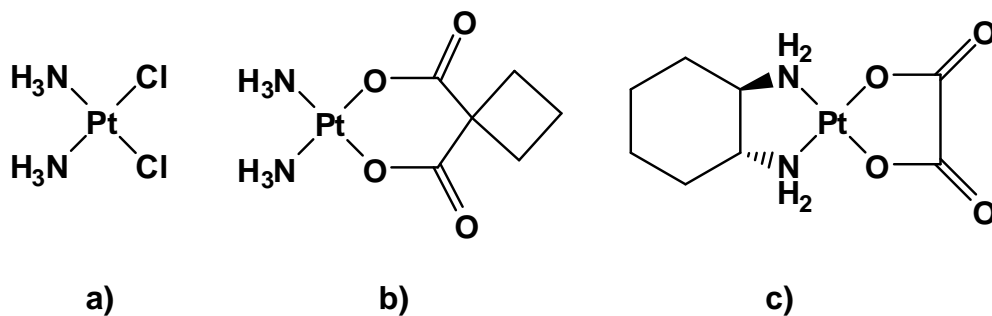


Abb. 1.5: a) *cis*Platin, b) Carboplatin und c) Oxaliplatin.

Das Hauptangriffsziel von *cis*Platin und seinen Analoga ist die Duplex DNA Struktur. Der Wirkmechanismus von *cis*Platin ist bis auf wenige Details weitestgehend erforscht^[30]. Durch zwei kovalente Bindungen des hydrolysierten *cis*Platins an die N7-Positionen von benachbarten Nukleobasen in einem DNA-Strang erfolgt ein Abknicken der DNA. Dies wird durch zelleigene Reparaturmechanismen erkannt und führt zur Apoptose, dem Absterben der Zelle.

Im Bereich der nicht-kovalenten Bindungen wird eine Vielzahl unterschiedlicher Übergangsmetallkomplex-Systeme eingesetzt. Im Fokus stehen vor allem d₆- und d₈-Übergangsmetallkationen (z.B. Ru(II) oder Pt(II)) mit meist heteroaromatischen Liganden Systemen. Die Komplexsysteme sind so aufgebaut, dass eine Metall-DNA-Koordination ausgeschlossen werden kann (z. B.^[31]).

Kapitel 1: Einleitung

Je nach Größe und Geometrie sind verschiedene Wechselwirkungsarten mit DNA möglich. Es wird zwischen der Furchenbindung, Metallointerkalation und Metalloinsertion unterschieden (Abb. 1.6)^[32].

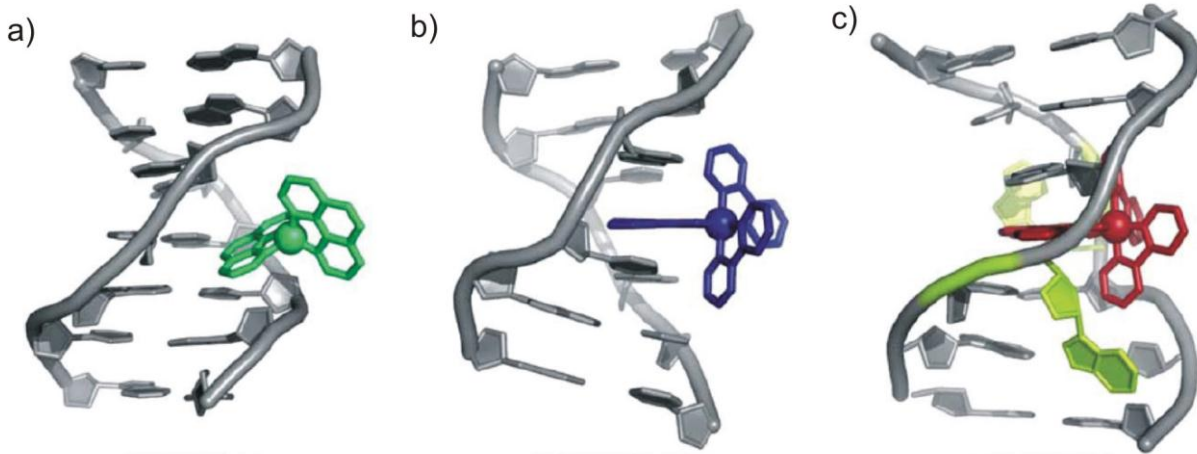


Abb. 1.6: Darstellung von a) Furchenbindung, b) Metallointerkalation und c) Metalloinsertion^[32].

Metallkomplexe, die als Furchenbinder mit der DNA wechselwirken, besitzen in der Regel eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Zusätzlich sind diese Systeme meistens chiral und es wird eine starke Enantioselektivität der DNA-Bindung beobachtet. Das Δ -Enantiomer des Komplexes $[\text{Ru}(\text{DIP})_3]^{2+}$ (DIP = Diphenylphenanthrolin) bindet ausschließlich an die rechtsgängige B-DNA, während das Λ -Enantiomer die linksgängige Z-DNA erkennt^[33].

Metallointerkalatoren und -Insertoren verfügen meist über eine sehr flache Geometrie (d⁸-Metallzentren) oder wenigstens einen ausgedehnten, flachen Liganden^[34].

Bei der Interkalation schiebt sich der Metallkomplex zwischen zwei Basenpaare und nimmt die Rolle eines zusätzlichen Basenpaares ein. Das heißt, dass neben stabilisierenden Wechselwirkungen der nicht interkalierenden Komplexliganden mit der DNA (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) auch durch die π - π -Stapelung der Nucleobasenpaare mit dem Metallkomplex die Bindung stabilisiert wird^[32].

Die Insertion eines Moleküls in die DNA unter Verdrängung eines Basenpaares wurde von L. S. Lerman vorgeschlagen^[35]. Wie Metallointerkalatoren besitzen Insertoren flache, aromatische Liganden, die jedoch eine Größe besitzen, die eine Interkalation verhindert^[36]. Diese Metallkomplexe erkennen Mismatch-Basenpaare (z.B. CC, AG) und binden an dieser Stelle an die DNA-Doppelhelix unter Verdrängung der fehlgepaarten Nucleobasen^[33].

1.3 Zielsetzung

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag dazu geleistet werden, das Wissen um die Wechselwirkungen zwischen DNA und Metallkomplexen zu erweitern. Im Vordergrund steht zunächst die Frage, welchen Einfluss die molekulare Architektur einer Komplexverbindung auf die Struktur von DNA besitzt.

Als Metall wird Platin gewählt, das in Vergangenheit und Gegenwart in der Erforschung von Metall-DNA-Wechselwirkungen eine prominente Rolle hatte und immer noch hat. Die Inertheit von koordinativen Platin-Stickstoff-Bindungen erlaubt es, molekulare Architekturen aufzubauen, die definierte strukturelle Eigenschaften besitzen und diese in Lösung beibehalten.

Die Synthese von Platin-Komplexen mit ausgewählten N-heterozyklischen Liganden soll zu Systemen führen, die über nicht-kovalente Wechselwirkungen DNA erkennen, binden und stabilisieren können. Die Liganden sind so zu wählen, dass eine mögliche Unterscheidung zwischen Quadruplex-DNA und Duplex-DNA durch die synthetisierten Komplexe denkbar ist.

Es ist gewünscht, dass flache Systeme mit den Liganden gebildet werden sollen, aber aufgrund der Liganden-Geometrie und unterschiedlicher Bindungsmöglichkeiten werden auch gewinkelte Systeme wie U- und S-förmige Moleküle erwartet.

In diesem Zusammenhang sollen mehrere konkrete Fragen geklärt werden:

- Eignen sich die gewählten Liganden zur Synthese von Koordinationsverbindungen mit der vorgesehenen, flachen Geometrie?
- Welche anderen Geometrien sind mit den gewählten Liganden-Systemen zugänglich?
- Unter welchen Bedingungen werden welche molekularen Architekturen realisiert?
- Welche strukturellen Parameter besitzen die erhaltenen Komplexe und in wie weit weichen die real zugänglichen von den idealen Geometrien ab?
- Welche Eigenschaften haben diese Systeme in Lösung?
- Binden diese Komplexe an DNA?

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung von Metall-DNA-Wechselwirkungen ist die Kombination eines Metallkomplexes mit einem Biomolekül. Dieses Konzept wird von mehreren Arbeitsgruppen^[37,38] untersucht. Das Biomolekül soll durch die natürlichen Transportmechanismen die Verbindung in definierte Zellen und an definierte Orte bringen, der Metallkomplex dient als Reportergruppe oder Wirkstoff. Dadurch wird eine zellselektive und ortsspezifische Wirkung erhofft.

Zu diesem Konzept eines Biomolekül-gekoppelten Metallkomplexes soll ein Beitrag geleistet werden. Es soll die Synthese von entsprechenden Verbindungen mit dem lumineszenten Liganden 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin untersucht werden, die als molekulare Sonden Einsatz finden können.

2 Verwendete Liganden

2.1 Liganden auf Pyrimidin und Pyrazinbasis

In dieser Arbeit wurden Liganden verwendet, die auf den Grundgerüsten der Heteroaromaten Pyrimidin und Pyrazin aufbauen (Abb. 2.1). Es handelt sich dabei um aromatische Sechsringer mit zwei Stickstoffatomen, die zwei Ring-Kohlenstoffatome ersetzen. Im Pyrimidinring befinden sich die Heteroatome an den Positionen 1 und 3, im Pyrazin sind es die Positionen 1 und 4.

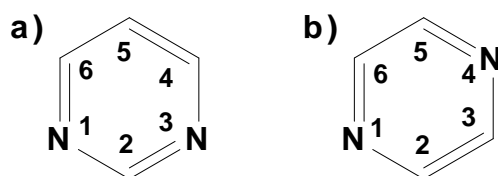


Abb. 2.1: a) Pyrimidin, b) Pyrazin.

Die Substitution mit geeigneten funktionellen Gruppen ermöglicht es, Liganden zu erhalten, die eine definierte Komplexgeometrie vorgeben. Als geeignete Gruppen sind in dieser Arbeit Carbonsäure- und Pyridylsubstituenten eingesetzt, sodass zusätzliche Donorzentren eingeführt werden.

Ausgehend von Pyrimidin werden Liganden betrachtet, in denen der Pyrimidinring an den Positionen 4 und 6 substituiert wurde (Abb. 2.2). Liganden dieser Art können durch die Umsetzung von β -Diketonen mit Formaldehyd bei erhöhten Temperaturen erhalten werden^[39]. Auf diese Weise lässt sich 4,6-Bis(pyridin-2-yl)pyrimidin (bppm) ausgehend von 1,3-Bis(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion synthetisieren.

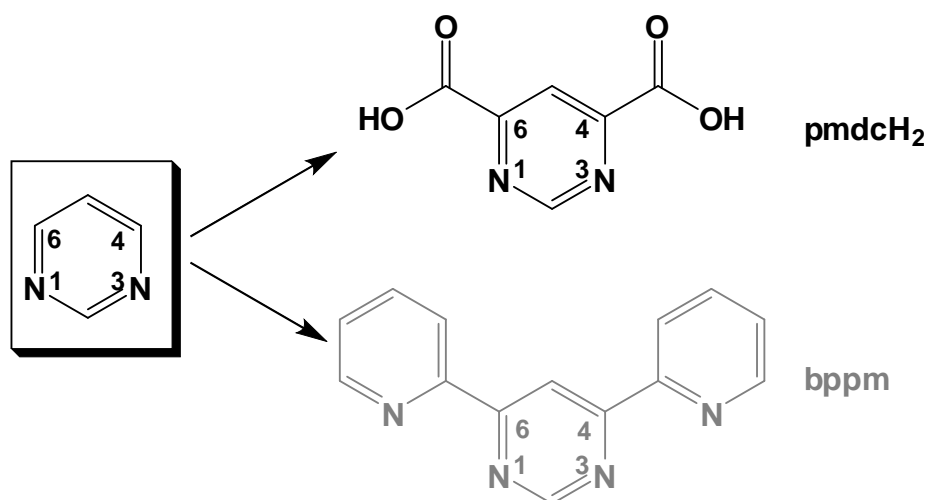


Abb. 2.2: Von Pyrimidin abgeleitete Liganden. Substituenten befinden sich an Position 4 und 6 des Pyrimidinringes. In Grau dargestellt ist der nicht verwendete Ligand 4,6-Bis(pyridin-2-yl)pyrimidin, bppm.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

In dieser Arbeit wird der Ligand Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure (pmdcH_2) verwendet (Kapitel 2.1.1). Dieser ist unter oxidativen Bedingungen aus dem kommerziell erhältlichen Edukt 4,6-Dimethylpyrimidin darstellbar^[40].

Kommerziell zugänglich und in der Komplexsynthese besser untersucht sind Liganden auf der Basis des Pyrazin-Grundgerüsts (Abb. 2.3). Substitution an der 2- und 3-Position kann zu sterischen Wechselwirkungen der Substituenten führen.

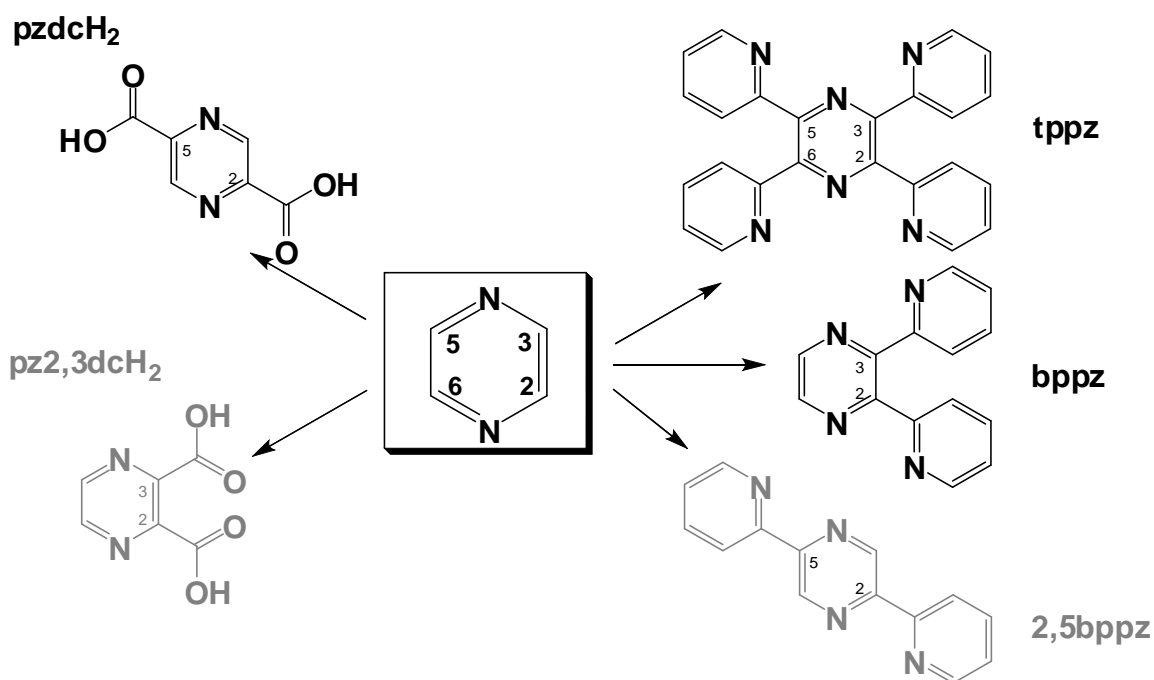


Abb. 2.3: Von Pyrazin abgeleitete Liganden. Substituenten befinden sich an Position 2, 3, 5 und/oder 6 des Pyrazinringes. In Grau dargestellt sind die nicht verwendeten Liganden 2,5-Bis(pyridin-2-yl)pyrazin (2,5bppz) und Pyrazin-2,3-dicarbonsäure (pz2,3dcH_2).

Pyrazin-2,5-dicarbonsäure (pzdCH_2), 2,3-Bis(pyridin-2-yl)pyrazin (bppz) und 2,3,5,6-Tetrakis(pyridin-2-yl)pyrazin (tppz) wurden in dieser Arbeit als Liganden zur Synthese von Platin-Komplexverbindungen eingesetzt. Das ausgedehnte π -aromatische System in bppz und tppz macht diesen Liganden ob der zu erwartenden Nicht-Planarität von dinuklearen Platin-Komplexen zu einem interessanten Komplexliganden.

2.1.1 Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH₂

Die Synthese von 4,6-substituierten Pyrimidinen ausgehend von β -Diketonen wurde bereits kurz angeschnitten und ist auch übertragbar auf Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH₂. Einen deutlich einfacheren Zugang zu diesem Liganden stellt die Oxidation von 4,6-Dimethylpyrimidin mit KMnO₄ dar (Abb. 2.4)^[40]. Die Synthese verläuft in guten Ausbeuten und der Ligand kann ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet werden.

Durch Deprotonierung der Carbonsäure Funktionen ist eine Koordination von zwei Metallkationen durch Bildung von zwei N,O-Chelatkomplexen möglich. Je ein Metallzentrum wird durch eine Carboxylat Funktion und ein Pyrimidin Stickstoffatom komplexiert. Durch diese Anordnung der Donorzentren kann pmdc als ein bis-bidentater Chelatligand bezeichnet werden.

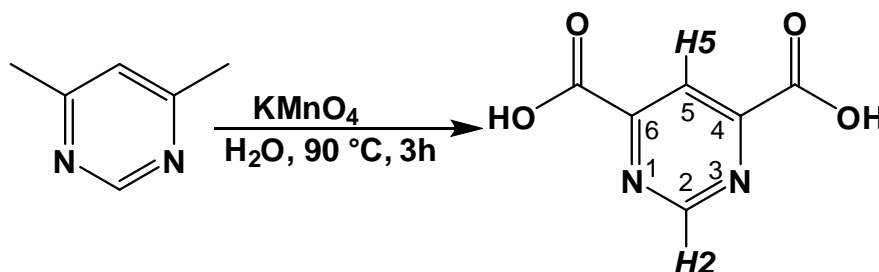


Abb. 2.4: Synthese von pmdcH₂.

In wässriger Lösung zeigt pmdcH₂ saures Verhalten, in Wasser gelöst stellt sich ein pH-Wert von ca. 3 ein. Die Löslichkeit in Säure ist gering, im Alkalischen deutlich besser.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Liganden in D₂O zeigt zwei Signale gleicher Intensität, bei 8.59 ppm (H5) und bei 9.40 ppm (H2) (Abb. 2.5). In D₂O ist der Ligand gut löslich, wobei die Löslichkeit mit sinkendem pD-Wert abnimmt und im Alkalischen aufgrund der Deprotonierung zunimmt.

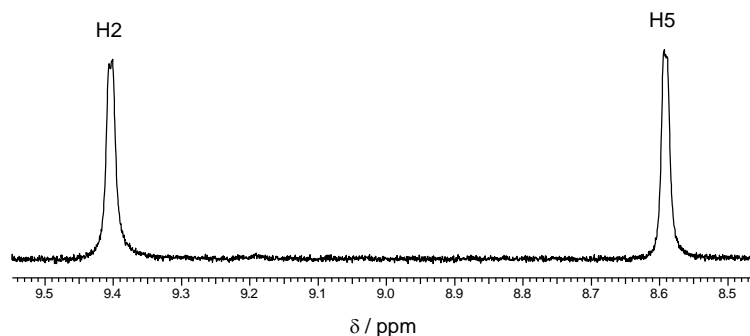


Abb. 2.5: Ausschnitt des ¹H-NMR Spektrums von pmdcH₂ in D₂O, Standard TSP, pD= 2.0, 200 MHz.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Die Signale sind Dubletts, bei denen die Peaks aufgrund der Kopplungskonstanten von ${}^5J({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 1.07 \text{ Hz}$ überlagert sind. Das Signal im tieferen Feld ist dem H2-Proton zugeordnet, weil die benachbarten Stickstoffatome eine entschirmende Wirkung ausüben. Die chemische Verschiebung des H2-Signals liegt, abhängig vom pD-Wert der Lösung, im Bereich von 9.2 bis 9.4 ppm, die des H5-Protons im Bereich von 8.2 bis 8.7 ppm. Ein weiterer Grund für die getroffene Zuordnung ist die stärkere Abhängigkeit der Verschiebung des H5 Protons vom pD-Wert ($\Delta\delta(\text{H5}) = 0.5 \text{ ppm}$ und $\Delta\delta(\text{H2}) = 0.2 \text{ ppm}$). Die Nähe zu den protonierten Säure- bzw. deprotonierten Carboxylatgruppen führt zu der stärkeren Sensitivität auf pD-Änderungen der Probelösung.

Die Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den pD-Wert der Lösung zeigt einen sigmoidalen Verlauf, wie es für eine Protonensäure erwartet wird (Abb. 2.6).

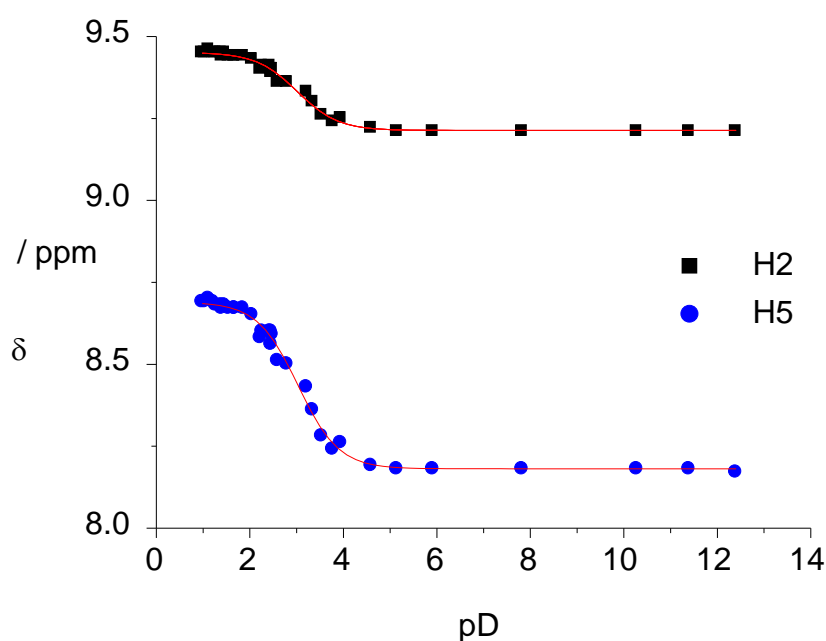


Abb. 2.6: Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den pD-Wert für pmdcH₂.

Aus den aufgetragenen chemischen Verschiebungen der beiden Protonensignale kann der pK_S -Wert von pmdcH₂ bestimmt werden. Die für die beiden Signale bestimmten Werte ($pK_S(\text{H}_2\text{O}) = 2.52 \pm 0.04$ und 2.54 ± 0.04) stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Der gemittelte pK_S -Wert in Wasser von $2.53 \pm 0,04$ gilt für die vollständige Deprotonierung von Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure. Die pK_S -Werte für die erste und zweite Deprotonierungsstufe können aus der Auftragung nicht bestimmt werden.

Die Protonierung der Pyrimidin-Stickstoffe wird im Bereich zwischen pD 1 und 12 nicht detektiert. Unsubstituiertes Pyrimidin weist einen pK_S -Wert von 1.13 auf^[41]. Durch die Carbonsäure Funktionen wird die Basizität der Ring Stickstoffatome weiter gesenkt, sodass diese erst im sehr stark sauren Milieu protoniert werden.

2.1.2 Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdch₂

Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdch₂, ist wie Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure eine zweiprotonige Säure. In der deprotonierten Form können die Carboxylat-Funktionen und die Ring-Stickstoffe als Donorgruppen fungieren. Durch die Anordnung der Donorzentren ist auch Pyrazin-2,5-dicarbonsäure ein bis-bidentater Chelatligand (Abb. 2.7).

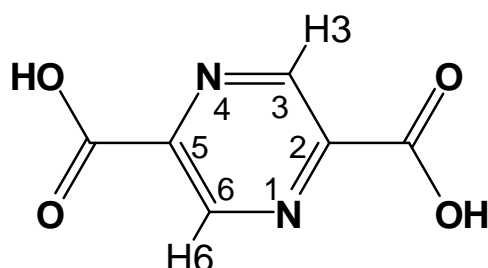


Abb. 2.7: Struktur von Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdch₂ und Bezeichnung der ¹H-NMR aktiven Protonen.

Aufgrund der C_i-Symmetrie des Liganden zeigt das Protonen NMR nur ein Signal für die beiden aromatischen Protonen H3 und H6. Wird pzdch₂ in D₂O gelöst, so stellt sich ein pD Wert von ca. 3.1 ein. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 2.8) zeigt neben den Signalen des Standards und Wassers ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 9.22 ppm. Wird der pD-Wert durch Zugabe einer Base erhöht, so ist eine Signalverschiebung zu höherem Feld zu beobachten. Bei pD = 7 wird eine chemische Verschiebung von 9.07 ppm gemessen.

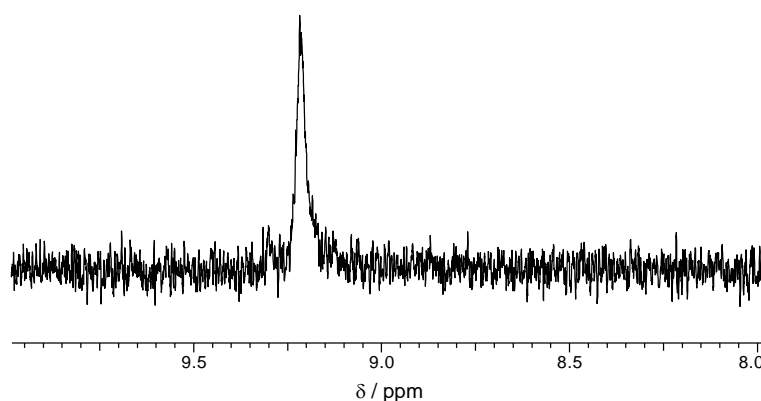


Abb. 2.8: ¹H-NMR-Spektrum von pzdch₂ in D₂O, Standard TSP, pD = 3.13, 200 MHz.

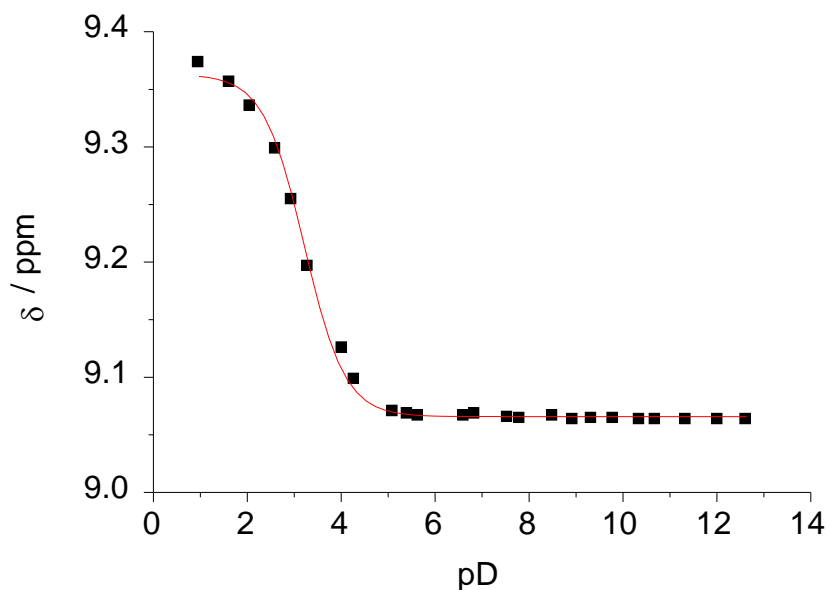


Abb. 2.9: Auftragung der chemischen Verschiebung gegen den pD-Wert für pzdCH₂.

Der pK_S -Wert der Säure wurde durch Auftragung der chemischen Verschiebung in D₂O gegen den pD Wert bestimmt. Die Auftragung zeigt einen sigmoidalen Verlauf (Abb. 2.9). Wie schon bei pmdCH₂ liegen die pK_S -Werte für die beiden Protonierungsstufen sehr nahe beieinander und können nicht im Einzelnen bestimmt werden. Für die Säurefunktionen wird ein pK_S -Wert in Wasser von 2.79 ± 0.03 ermittelt. Die Protonierung der Pyrazin-Stickstoffe wird nicht detektiert und sollte im stark sauren Milieu stattfinden. So wird für das unsubstituierte Pyrazin ein pK_S -Wert von 0.4 gefunden^[41]. Analog zu pmdCH₂ senken die Säurefunktionen die Basizität weiter ab, sodass der pK_S -Wert von unsubstituiertem Pyrazin deutlich unterschritten wird.

2.1.3 2,3-Bis(pyridin-2-yl)pyrazin, bppz

Die Synthese von 2,3-bis(pyridin-2-yl)pyrazin, bppz wurde erstmals 1959 von Goodwin und Lions beschrieben^[42]. Dabei wird 2,2'-Pyridil mit Ethylendiamin umgesetzt und das so erhaltene 5,6-Bis(pyridin-2-yl)-2,3-dihydropyrazin mit Palladium auf Kohle dehydriert. Die Struktur des Liganden wurde 1991 durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[43].

Der Ligand 2,3-Bis(pyridin-2-yl)pyrazin wird als Brückenligand in der Synthese von photoaktiven Ruthenium-Komplexen verwendet^[44]. Auch mit anderen Übergangsmetallen wurden Bismetallkomplexe erfolgreich synthetisiert^[45]. Eine Literatursuche ergab 300 N1,N1'-komplexierte Metallkomplexe des Liganden. Aufgrund dieses Interesses ist bppz kommerziell erhältlich.

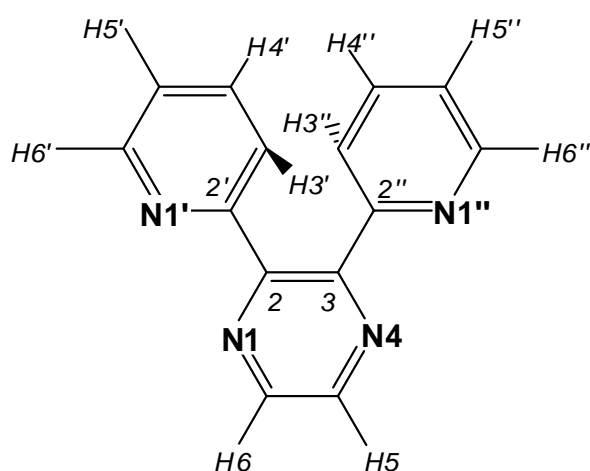


Abb. 2.10: 2,3-Bis(pyridin-2-yl)pyrazin, bppz, mit Bezeichnung der Protonen.

Der freie Ligand ist in Wasser und einer Vielzahl anderer Lösemittel löslich. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit im wässrigen Medium deutlich zu. Aufgrund der Symmetrie des Liganden wird im Protonen-Spektrum unabhängig vom Lösemittel ein Set von fünf Signalen für die zehn Protonen beobachtet (Abb. 2.11). Das heißt, dass die Protonen H5 und H6 sowie die jeweiligen Protonen der Pyridinringe chemisch äquivalent sind. Es ergibt sich ein Integrationsverhältnis von 1:1:1:1:1 für die fünf beobachteten Signale.

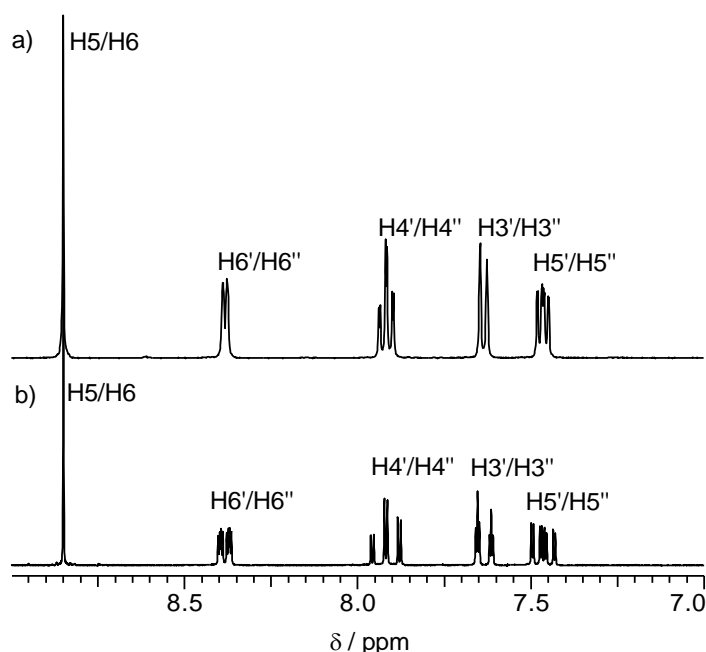


Abb. 2.11: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von bppz in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.2$, a) 400 MHz, b) 200 MHz.

In einem Spektrum, aufgenommen bei einer Feldstärke von 400 MHz (Abb. 2.11 a) werden die H5 und H6 Protonen des Pyrazinringes als Singulett bei 8.85 ppm beobachtet. Das H6'/H6''-Protonensignal (8.38 ppm) und das H3'/H3''-Signal (7.63 ppm) erscheinen jeweils als ein Dublett. Das H4'/H4''-Signal ist ein Multiplett bei 7.91 ppm diese Protonen koppeln mit den H3'/H3''- und H5'/H5''-Protonen über einen 3J -Kopplungsweg und mit dem H6'/H6''-Protonen über einen 4J -Kopplungsweg. Somit ergibt sich ein ABCD-System mit der theoretischen Aufspaltung eines Dublett vom Dublett vom Dublett. Für das H5'/H5''-Signal bei 7.46 ppm gilt ebenfalls, dass sich die Aufspaltung mit einem ABCD-System erklären lässt.

In einem Spektrum, aufgenommen bei geringerer Feldstärke (Abb. 2.11 b), erkennt man neben der Kopplung mit den jeweils benachbarten Protonen auch 4J - und 5J -Kopplungen zu den weiter entfernten Protonen der Pyridinringe. Es zeigt sich, dass jedes der vier Pyridin-Signale als Dublett vom Dublett vom Dublett aufspaltet. Die Kopplungskonstanten der Signale sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Signalzuordnung wird weiter unten diskutiert.

Tabelle 2.1: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von bppz in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.2$, 200 MHz.

Signal	δ / ppm	$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^5J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H5/H6	8.85	-	-	-
H6'/H6''	8.38	4.98	1.66	0.88
H4'/H4''	7.91	7.82, 7.82	1.66	-
H3'/H3''	7.63	7.92	1.07	1.07
H5'/H5''	7.46	7.62, 4.98	1.17	-

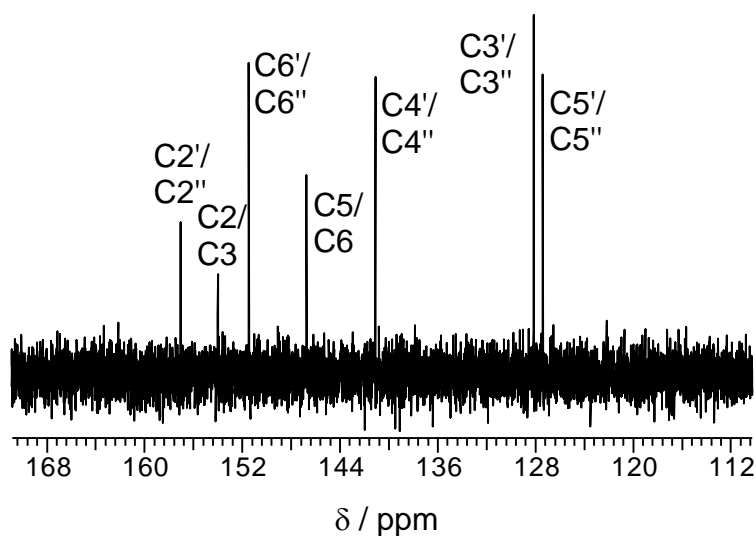


Abb. 2.12: Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrum von bppz in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.3$, 100 MHz.

In dem ^{13}C -NMR-Spektrum werden ebenfalls nur sieben Signale (Abb. 2.12) im Bereich von 125 bis 160 ppm für die 14 Kohlenstoffkerne des Liganden beobachtet. Auch hier zeigt sich, dass die Kerne C5 und C6, C2 und C3 sowie die Kerne im Pyridinring chemisch äquivalent sind.

Tabelle 2.2: ^{13}C -chemische Verschiebung von bppz in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.2$, 100 MHz.

Zuordnung	δ / ppm
C2'/C2''	157.1
C2/C3	154.0
C6'/C6''	151.5
C5/C6	146.7
C4'/C4''	141.1
C3'/C3''	128.1
C5'/C5''	127.4

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Die Signalzuordnung wurde mit Hilfe von ^1H , ^{13}C -HMBC- und ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektren vorgenommen (Kap 9.1.3.1). Mit Hilfe des ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrums (Abb. 2.13) können die ^1H -Signale den ^{13}C -Signalen zugeordnet werden, die direkt an die Protonen gebunden sind. Eine weiterreichende ^2J - oder ^3J -Kopplung wird nicht beobachtet.

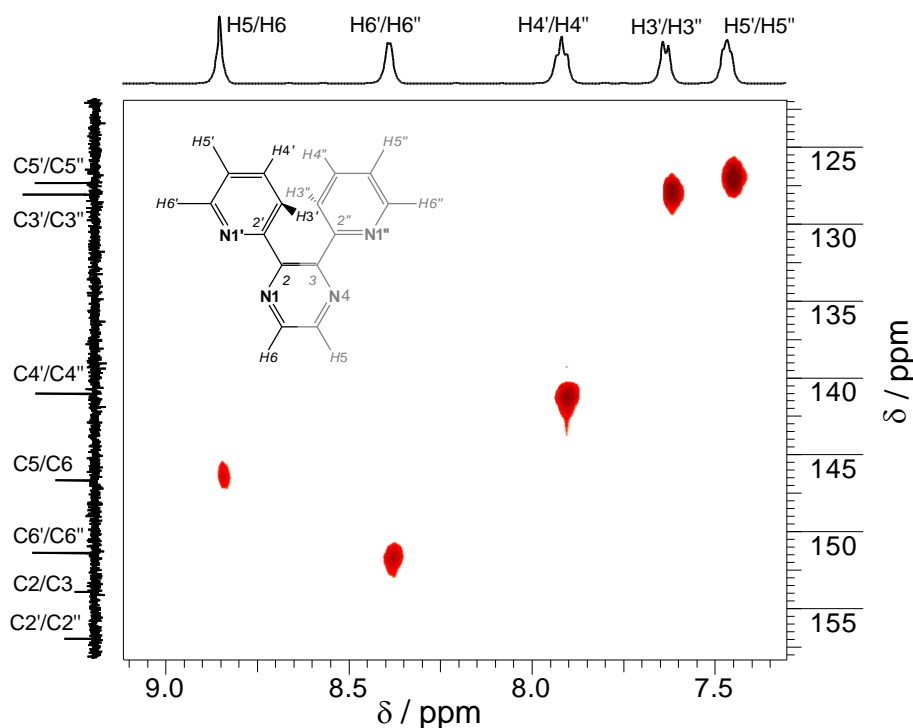


Abb. 2.13: Ausschnitt des ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrums von bppz in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.3$, 500 MHz.

Die Signale der Kohlenstoffatome der Pyridinsubstituenten, die direkt an ein Proton gebunden sind ($\text{C}3'/\text{C}3''$; $\text{C}4'/\text{C}4''$; $\text{C}5'/\text{C}5''$; $\text{C}6'/\text{C}6''$) und das $\text{C}5/\text{C}6$ -Signal ergeben Kreuzsignale in dem zweidimensionalen Spektrum.

Die Signale von $\text{C}2/\text{C}3$ und von $\text{C}2'/\text{C}2''$ sind tertiäre Kohlenstoffatome die an kein Proton gebunden sind. Für diese wird keine $^1\text{J}(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung detektiert.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Die genaue Zuordnung der Signale ergibt sich aus dem $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (Abb. 2.14). Zunächst werden die Kreuzsignale des H5/H6-Signals mit den ^{13}C -Signalen betrachtet: Es wird eine starke $^2J/^3J$ -Kopplung zu dem C5/C6-Signal und zu dem C2/C3 Signal beobachtet. Ein sehr schwaches Kreuzsignal ist für die 4J -Kopplung mit dem C2'/C2''-Signal vorhanden. Weiterhin wird die 1J -Kopplung zwischen dem H5 und C5 bzw. dem H6 und C6 in Form eines satellitenartigen Signals beobachtet. Da gleichzeitig auch die 2J -Kopplung zwischen H5 und C6 bzw. H6 und C5 detektiert wird, ergeben sich insgesamt drei Kreuzpeaks für die Kopplung zwischen H5/H6 und C5/C6.

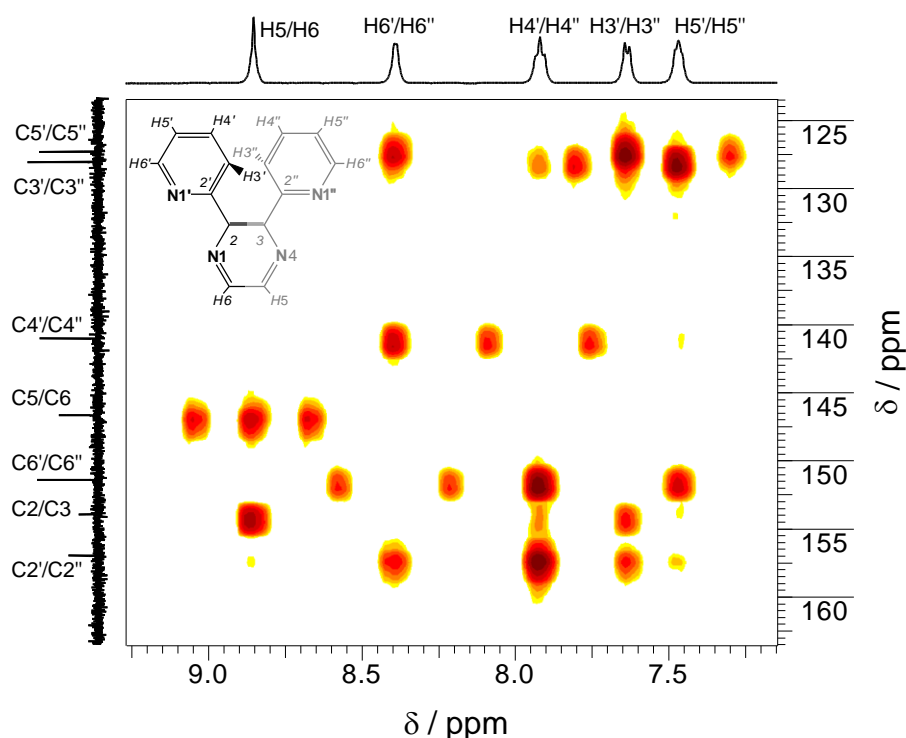


Abb. 2.14: Ausschnitt des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrums von bppz in D_2O , Standard TSP, pD = 7.3, 500 MHz.

Das H6'/H6''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C2'/C2'', C4'/C4''- und C5'/C5''-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H6'/H6''-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Die 4J -Kopplung zu dem C3'/C3''-Kern wird nicht beobachtet. Die 1J -Kopplung zu dem C6'/C6'' wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet.

Das H4'/H4''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C3'/C3'', C5'/C5''- und C6'/C6''-Signal. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H4'/H4''-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Die Kopplung zu C3'/C3'' und C5'/C5'' ist nur schwach ausgeprägt und es wird nur ein gemitteltes Kreuzsignal beobachtet. Die 1J -Kopplung zu dem C4'/C4'' wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Das H3'/H3''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C5'/C5''-, C2'/C2''- und C2/C3-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H3'/H3''-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Es wird keine Kopplung zu dem C4'/C4'' und C6'/C6'' beobachtet. Dass die 4J -Kopplung zu C6'/C6'' nicht beobachtet wird ist zu erwarten, das Ausbleiben eines Signals für die 2J -Kopplung mit C4'/C4'' jedoch nicht. Diese Besonderheit des Spektrums wird in dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht. Die 1J -Kopplung zu dem C3'/C3'' wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet, dieses überlagert jedoch teilweise mit Kreuzsignalen des H5'/H5''-Signals und dem C3'/C3''-Kern.

Das Kreuzsignal zwischen H3'/H3''-Signal und dem C2/C3-Signal von Pyrazin dient der eindeutigen Zuordnung des H3'/H3''-Signals.

Das H5'/H5''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C3'/C3''- und C6'/C6''-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H5'/H5''-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Es wird keine Kopplung zu dem C4'/C4''-Kern beobachtet. Das Ausbleiben eines Signals für die 2J -Kopplung mit C4'/C4'' wird nicht erwartet. Diese Besonderheit des Spektrums wird in dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht. Weiterhin wird ein sehr schwaches Kreuzsignal mit dem C2'/C2''-Signal beobachtet. Die 1J -Kopplung zu dem C5'/C5'' wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet, dieses überlagert jedoch teilweise mit Kreuzsignalen des H3'/H3''-Signals und dem C5'/C5''-Kern.

Das nur schwach ausgeprägte Kreuzsignal zwischen dem H5'/H5''-Signal und dem C2'/C2''-Signal, das durch die 4J -Kopplung entsteht, dient als eindeutiges Identifikationsmerkmal des H5'/H5''-Signals.

Die Auftragung der chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonensignale gegen den pD-Wert der Probelösung zeigt zwei Sprünge (Abb. 2.15). Die Kurvenanpassung liefert für den ersten Sprung einen pK_S -Wert in Wasser von $pK_S(H_2O) = 3.18 \pm 0.04$, gemittelt über die fünf beobachteten Signale. Die zweite Protonierungsstufe hat einen pK_S -Wert von $pK_S(H_2O) = 1.04 \pm 0.03$. Diese NMR-spektroskopisch bestimmten Werte weichen geringfügig von UV-Vis-spektroskopisch erhaltenen Werten^[46] ab. Für die erste Protonierungsstufe wurde in der genannten Studie ein Wert von $pK_S(H_2O) = 2.9$ gefunden und für die zweite Protonierung ein Wert von $pK_S(H_2O) = 0.8$.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Die einfache Protonierung des Liganden wird dadurch stabilisiert, dass eine intramolekulare Wasserstoffbrücke gebildet wird (mittlere Kristallstruktur Abb. 2.16)^[47]. Die Kristallstrukturen zeigen, dass nur die Pyridin-Stickstoffatome protoniert werden. Bei zweifacher Protonierung sind die Pyridinringe um ca. 180° gegenüber der Position im neutralen und einfach geladenen Liganden gedreht.

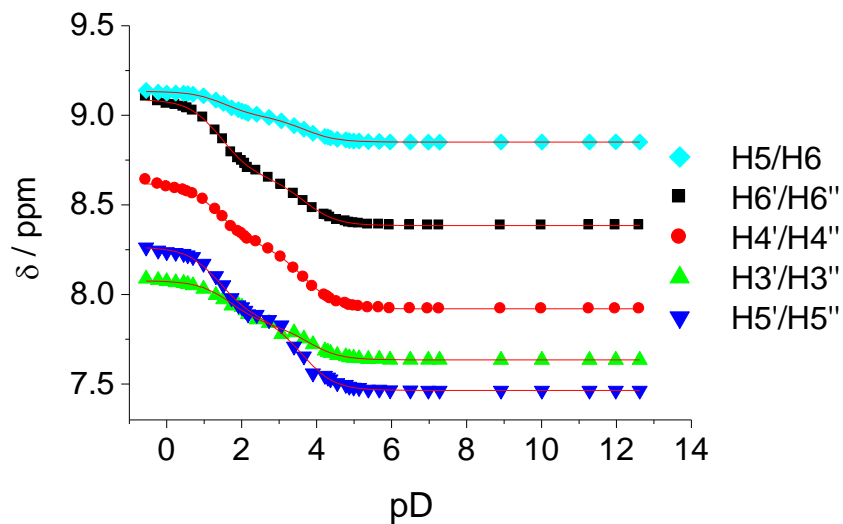


Abb. 2.15: Auftragung der chemischen Verschiebung von bppz gegen den pD-Wert.

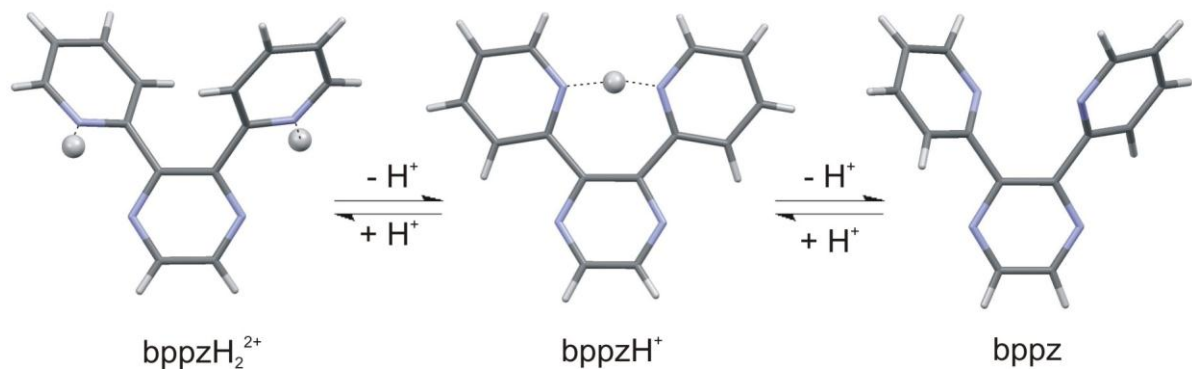


Abb. 2.16: Kristallstrukturen der neutral, der einfach protonierten und der diprotonierten Spezies von bppz^[43,47].

Kapitel 2: Verwendete Liganden

In DMSO- d_6 zeigt bppz im ^1H -NMR-Spektrum ein ähnliches Signalmuster wie in Wasser (Abb. 2.17). Das H5/H6-Signal erscheint wiederum als Singulett bei einer Verschiebung von 8.79 ppm. Das H6'/H6''-Signal bei 8.25 ppm liegt in Form eines Dubletts vor, die $^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ -Kopplung ist 4.76 Hz groß. Die Signale der H3'/H3'' und H4'/H4'' Protonen sind überlagert und bilden ein Multiplett im Bereich von 7.85 bis 7.93 ppm. Die Protonen H5'/H5'' besitzen ein Signal bei 7.32 ppm in Form eines Multipletts mit zwei großen Kopplungskonstanten $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6.59$ und $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 4.76$ Hz. Die Kopplung zu den H6'/H6''-Protonen hat einen Wert von $^4J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1.46$ Hz.

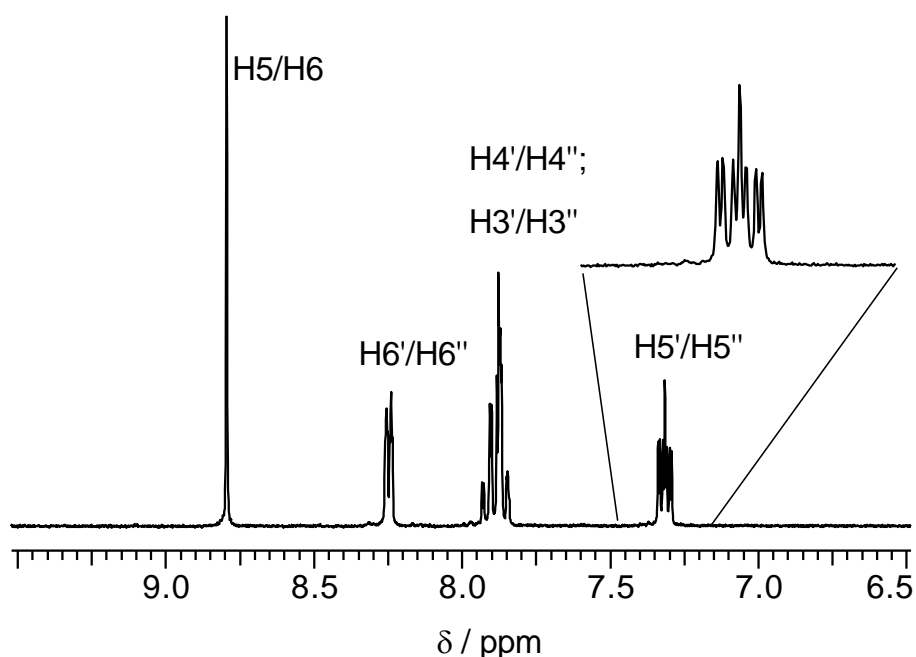


Abb. 2.17: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von bppz in DMSO- d_6 , 200 MHz.

Tabelle 2.3: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von bppz in D_2O , Standard TSP, pD = 7.2, 200 MHz.

Signal	δ / ppm	$^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H},^1\text{H})$ / Hz	$^5J(^1\text{H},^1\text{H})$ / Hz
H5/H6	8.85	-	-	-
H6'/H6''	8.38	4.98	1.66	0.88
H4'/H4''	7.91	7.82, 7.82	1.66	-
H3'/H3''	7.63	7.92	1.07	1.07
H5'/H5''	7.46	7.62, 4.98	1.17	-

2.1.4 Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz

Substituiert man alle vier Protonen von Pyrazin durch Pyridinringe, so erhält man den Liganden Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz. Dieser wurde 1959 von Goodwin und Lions zum ersten Mal dargestellt^[42] und als sechszähliger Ligand in der Synthese von Metallkomplexen eingesetzt, der bis-tridentat zwei Metallzentren komplexieren kann.

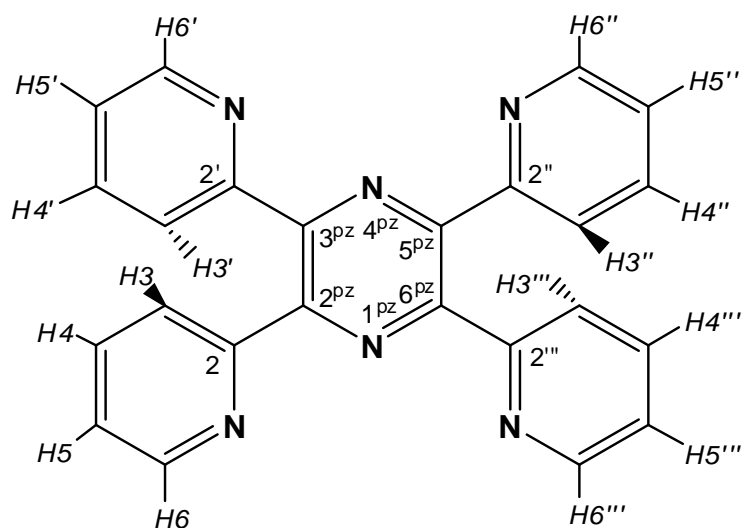
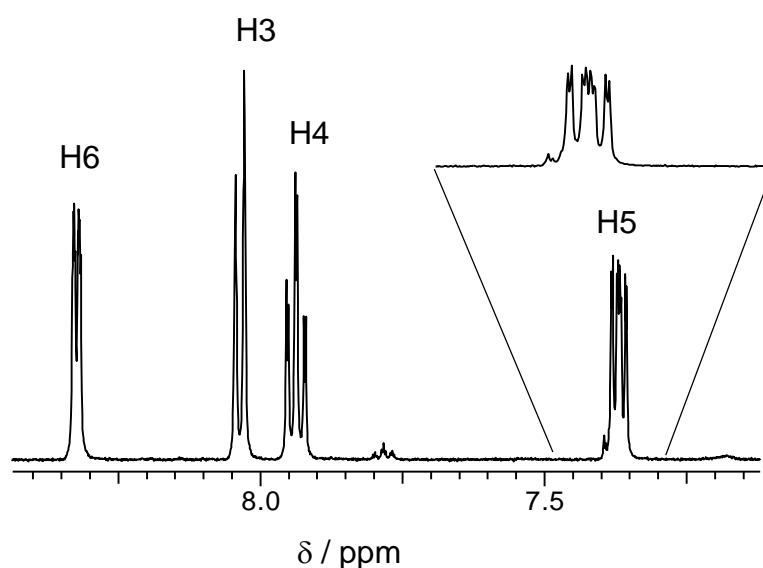


Abb. 2.18: Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz mit Bezeichnung der Protonen und der Ringe.

In DMSO- d_6 gelöst zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von tppz (Abb. 2.19) vier Signale für die 16 Protonen des Liganden, weil aufgrund der D_{2h} -Symmetrie die vier Pyridin-Substituenten chemisch äquivalent sind. In der folgenden Diskussion wird für die Protonen H6, H6', H6'', H6''' die Bezeichnung H6 verwendet, analog für die anderen Protonen der Pyridin-Substituenten.

Das H6-Signal hat eine chemische Verschiebung von 8.32 ppm und ist in dem Spektrum (Abb. 2.19) als Dublett zu sehen. Das H3-Signal (8.035 ppm) ist ebenfalls ein Dublett und zeigt einen Dacheffekt zu dem H4-Signal (7.93 ppm). Dieses Signal ist ein Multiplett, die Kopplungskonstanten sind nahezu gleich groß (Tabelle 2.4). Das H5-Signal bei 7.37 ppm ist ein Multiplett, bei dem einige Signalpeaks überlagert sind.


 Abb. 2.19: ^1H -NMR-Spektrum von tppz in $\text{DMSO-}d_6$, 200 MHz.

Die Signalzuordnung wurde mit Hilfe von $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektren durchgeführt. Die Zuordnung der Protonensignale und die beobachteten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

 Tabelle 2.4: Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten (Hz) der Protonen von tppz in $\text{DMSO-}d_6$, 200 MHz.

Zuordnung	δ / ppm	$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^5J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H6	8.32	4.97	1.91	1.15
H3	8.035	7.65	~2	~2
H4	7.93	7.27, 7.65	1.91	-
H5	7.37	4.97, 7.27	1.15	-

Der Ligand ist in $\text{DMSO-}d_6$ nicht ausreichend löslich um ^{13}C -NMR-Signale in einem eindimensionalen ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen (siehe Abb. 2.20, vertikales eindimensionales Spektrum), durch zweidimensionale NMR-Methoden können die chemischen Verschiebungen einiger ^{13}C -Kerne bestimmt werden. Als Referenz werden die ^1H - und ^{13}C -Signale von DMSO der eindimensionalen Spektren und der Kreuzpeak der Lösemittelsignale in den zweidimensionalen Spektren gewählt^[48] (δ ($\text{DMSO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) = 39.52 ppm, δ ($\text{DMSO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) = 2.5 ppm). Für die 24 Kohlenstoffkerne werden nur sechs Signale aufgrund der Symmetrie des Liganden beobachtet. In der Diskussion wird für die C2/C2'/C2''/C2'''-Kohlenstoffkerne die Bezeichnung C2 gewählt, analog für die anderen Pyridinkohlenstoffkerne. Für C2^{pZ}/C3^{pZ}/C5^{pZ}/C6^{pZ} wird die Bezeichnung Cx^{pZ} verwendet. In den zweidimensionalen Spektren werden fünf dieser Signale beobachtet.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Tabelle 2.5: ^{13}C -chemische Verschiebung von tppz in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz. Die Verschiebung von $\text{C}x^{\text{pz}}$ wurde experimentell nicht ermittelt.

Zuordnung	δ / ppm
C2	156.95
C6	148.51
C4	137.00
C3	124.14
C5	123.61
$\text{C}x^{\text{pz}}$?

Mit Hilfe des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums (Abb. 2.20) können die ^1H -Signale den ^{13}C -Signalen zugeordnet werden, die direkt an die Protonen gebunden sind. Eine weiterreichende 2J - oder 3J -Kopplung wird nicht beobachtet.

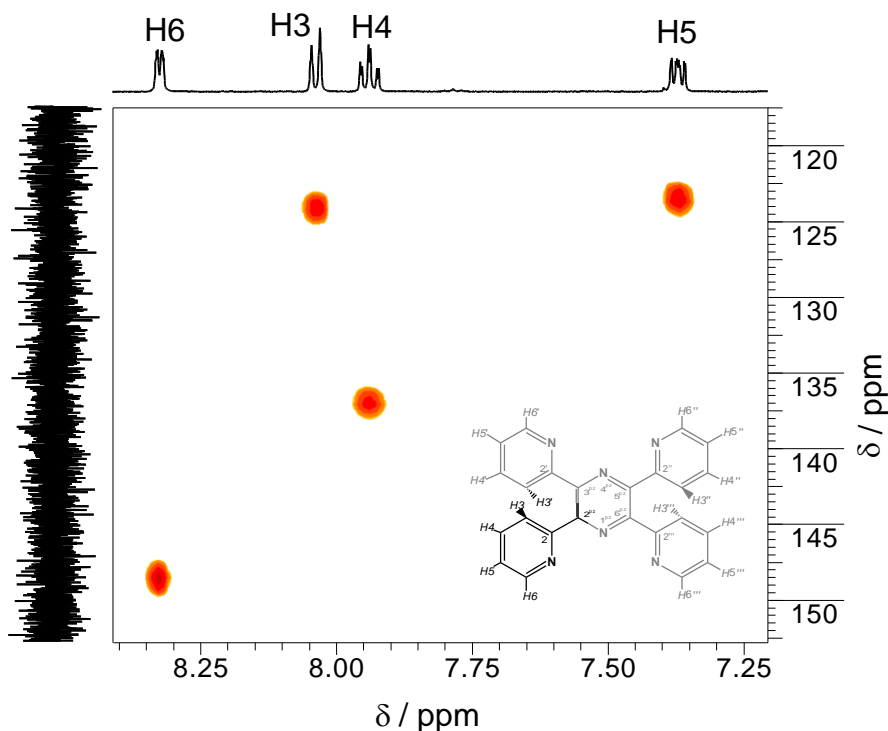


Abb. 2.20: Ausschnitt des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums von tppz in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz.

Die Signale der Kohlenstoffatome der Pyridinsubstituenten, die direkt an ein Proton gebunden sind (C3; C4; C5; C6) ergeben Kreuzsignale in dem zweidimensionalen Spektrum.

Die Signale von $\text{C}x^{\text{pz}}$ und von C2 sind tertiäre Kohlenstoffatome die an kein Proton gebunden sind. Für diese wird keine $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung detektiert.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (Abb. 2.21) sind nicht alle erwarteten Kreuzsignale der 2J - und 3J -Kopplungen beobachtbar. Es werden auch nicht alle satellitenartigen Signale für die 1J -Kopplungen beobachtet (Zur Erklärung der Technik siehe Kap.9.1.3.1).

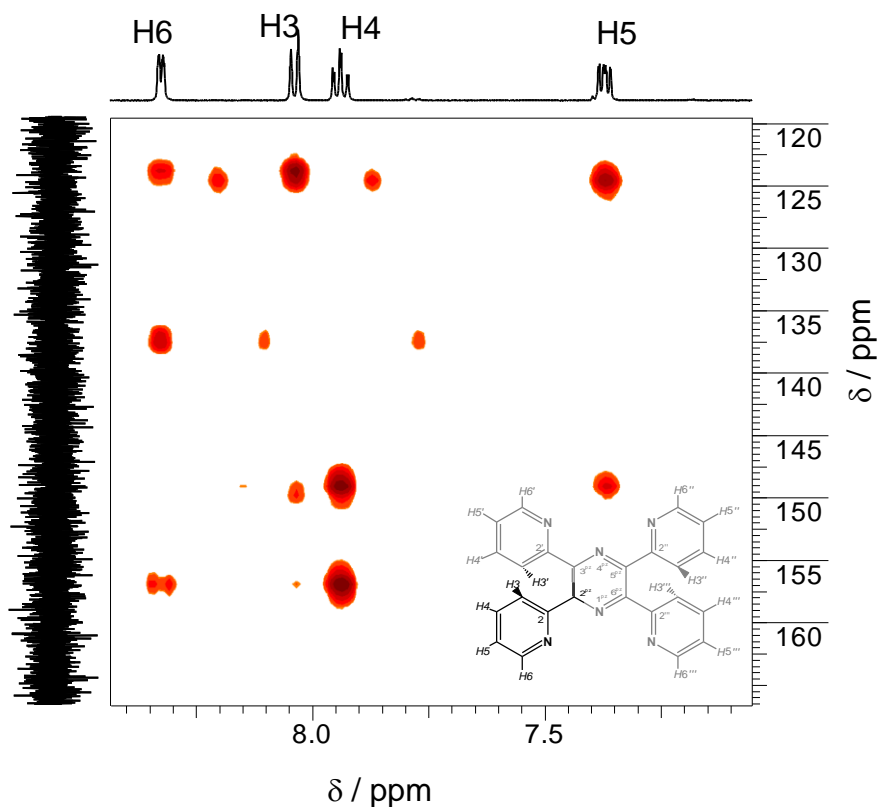


Abb. 2.21: Ausschnitt des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrums von tppz in $\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz.

Das H6-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C2-, C4- und C5-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H6-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Ob die 4J -Kopplung zu dem C3 -Kern beobachtet wird, kann nicht eindeutig geklärt werden, da das Kreuzsignal mit C5 ebenfalls in dieser Region des zweidimensionalen Spektrums liegt. Dadurch ist es möglich, dass die 4J -Kopplung detektiert wird, aber von dem stärkeren Kreuzsignal zwischen dem H6-Protonensignal und C5-Kohlenstoffsignal überlagert wird. Die 1J -Kopplung zu dem C6-Signal wird nicht beobachtet.

Das H3-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C5- und C2-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H3-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Es wird keine Kopplung zu den C4-Kohlenstoffkernen beobachtet. Das Ausbleiben eines Signals für die 2J -Kopplung mit C4'/C4'' wird in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Die 1J -Kopplung zu dem C3-Kern wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Das H4'/H4''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C2- und C6-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H4-Proton über einen 3J -Kopplungsweg. Die 2J -Kopplung zu C3'/C3'' und C5'/C5'' wird nicht beobachtet. Die 1J -Kopplung zu dem C4'/C4'' wird in Form des typischen satellitenartigen Signals im zweidimensionalen Spektrum beobachtet.

Das H5'/H5''-Signal zeigt Kreuzsignale zu den C3- und C6-Signalen. Mit diesen Kohlenstoffkernen koppelt das H5-Proton über einen 2J - oder 3J -Kopplungsweg. Es wird keine Kopplung zu den C4-Kernen beobachtet. Das Ausbleiben eines Signals für die 2J -Kopplung mit den C4-Kernen wird nicht erwartet. Diese Besonderheit des Spektrums wird in dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht. Weiterhin wird kein Kreuzsignal mit dem C2-Signal beobachtet. Die 1J -Kopplung zu den C5-Kernen wird nicht beobachtet.

Das fehlende Kreuzsignal zwischen dem H5-Signal und dem C2-Signal dient als eindeutiges Identifikationsmerkmal des H5-Signals.

Der Ligand ist in Wasser bzw. D₂O schlechter löslich als in DMSO-*d*₆ oder anderen organischen Lösemitteln. Ein pH-Wert über 4 führt zur Präzipitation des neutralen Liganden.

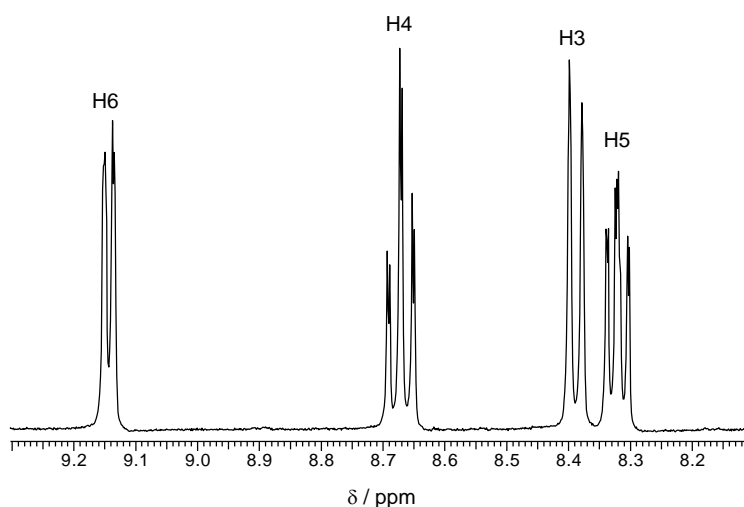


Abb. 2.22: ^1H -NMR-Spektrum von tppz in D₂O, Standard TSP, pD = 1.0, 400 MHz.

Das ^1H -NMR-Spektrum von tppz in D₂O (Abb. 2.22) im Sauren zeigt ebenfalls vier Signale im aromatischen Verschiebungsbereich. Im Vergleich mit dem Spektrum in DMSO-*d*₆ sind die Signale unterschiedlich stark Tieffeld-verschoben.

Die chemischen Verschiebungen von tppz und von bppz in DMSO-*d*₆ und D₂O sind in Tabelle 2.6 verglichen.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Tabelle 2.6: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Pyridin Substituenten von tppz und bppz in DMSO- d_6 und D₂O.

	δ (H5) / ppm	δ (H3) / ppm	δ (H4) / ppm	δ (H6) / ppm
DMSO- d_6				
tppz	7.37	8.03	7.93	8.32
bppz	7.32	7.85 – 7.93 (m)		8.25
D ₂ O, pD = 3.5				
tppz	7.90	8.12	8.29	8.69
bppz	7.69	7.77	8.13	8.55
D ₂ O, pD = 1.0				
tppz	8.32	8.39	8.67	9.14
bppz	8.17	8.03	8.54	9.00

Die Auftragung der chemischen Verschiebung der vier Protonen gegen den pD-Wert (Abb. 2.23) zeigt, dass ein Sprung der Verschiebungen zwischen pD = 3 und pD = 1 auftritt. Über einem pD-Wert von 3.7 ist der Ligand nicht mehr löslich.

Wird in diesem Bereich nur die Protonierung von zwei Pyridinringen angenommen, so sollte nur ein pD-Sprung auftreten. Unter dieser Annahme wird bei Betrachtung der H3-, H4- und H5-Protonensignale ein gemeinsamer pK_S -Wert von 2.07 ± 0.15 in Wasser gefunden. Es wird für die H6-Protonensignale ein geringerer Wert ($pK_S(\text{H}_2\text{O}) = 1.91 \pm 0.2$) gefunden, der aber noch im Fehlerbereich liegt.

Die Auftragung kann auch in dem Sinne interpretiert werden, dass in dem pD-Bereich von 1 bis 3 zwei Sprünge stattfinden, das also sowohl die zweifach Protonierung und anschließend die vierfach Protonierung stattfindet.

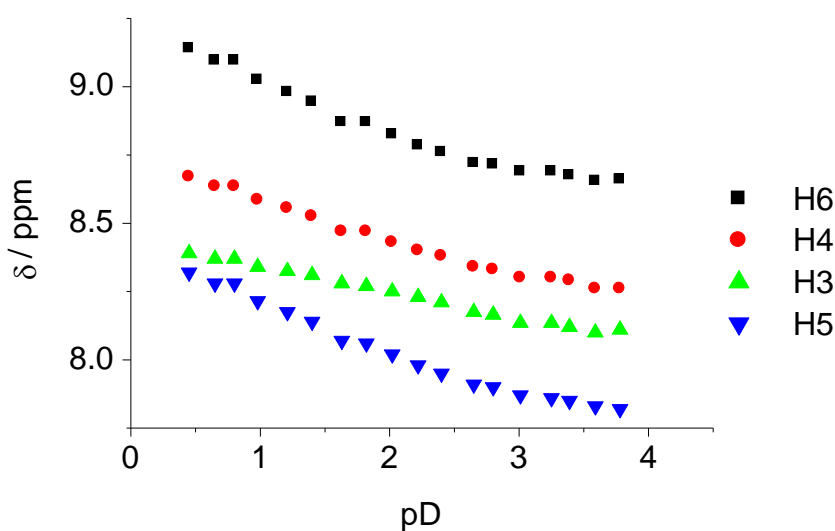


Abb. 2.23: Auftragung der chemischen Verschiebung von tppz gegen den pD-Wert.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

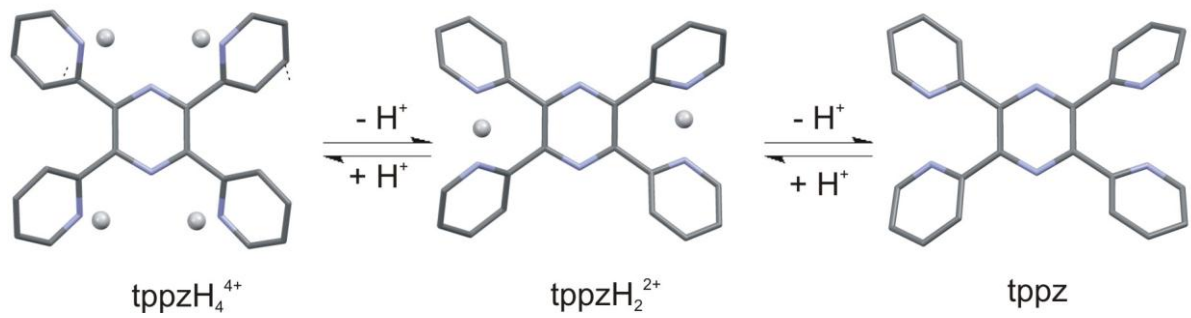


Abb. 2.24: Modelle der Kristallstruktur der neutralen, der diprotonierten und der tetraprotonierten Spezies von tppz^[49,50].

Die Protonierung wird auch kristallographisch beobachtet. In 1 M HCl liegt eine zweifach protonierte Form^[49] vor, bei der die benachbarten Pyridinringe so angeordnet sind, dass die Ring-Stickstoffatome auf einander zuweisen. Zwei Pyridinringe (Abb. 2.24, mitte) sind protoniert, die Stickstoffatome der beiden anderen Ringe stabilisieren die Struktur durch Wasserstoffbrücken zu den aciden Protonen. Aus 2 M HCl wird die vierfach protonierte Spezies kristallisiert^[50], bei der die Pyridinringe so gedreht sind, dass die protonierten Stickstoffatome voneinander weg weisen.

2.2 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, biptpy

Ein Ligand, der eine ähnliche Koordinationsumgebung wie tppz um ein Metallzentrum vorgibt, ist 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, biptpy (Abb. 2.25). Anders als tppz wird durch biptpy nur ein Metallzentrum gebunden, wobei zwei Chelat Ringe entstehen. Die Biphenylgruppe an der 4'-Position der Terpyridingruppe hat entscheidenden Einfluss auf die spektrochemischen und lumineszenten Eigenschaften des Liganden^[51].

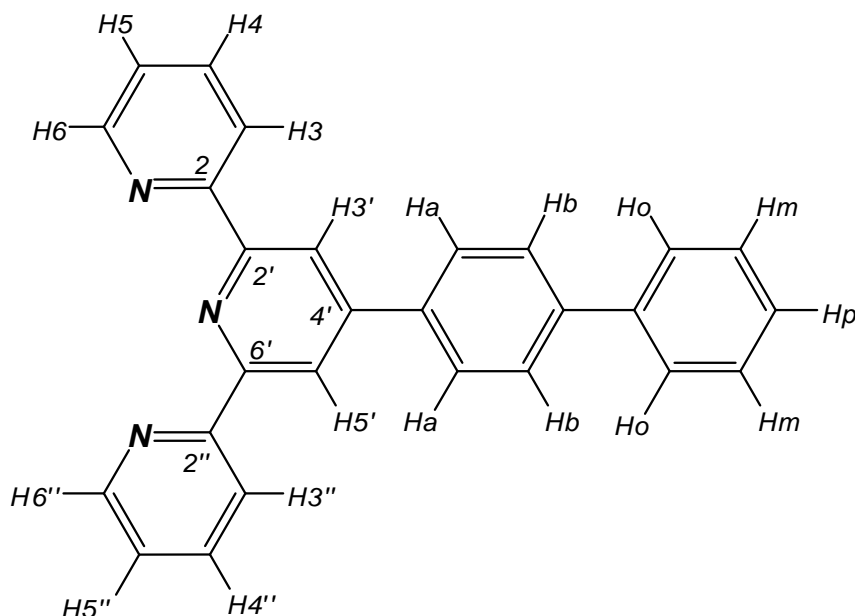


Abb. 2.25: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, biptpy mit Bezeichnung der Protonen. Die Protonen des terminalen Phenylrings sind entsprechend der Position als o(rtho), m(eta) und p(ara) bezeichnet. Chemisch äquivalente Protonen des Biphenyl Substituenten erhalten die gleiche Bezeichnung.

Es sind mehrere Syntheserouten für diesen Liganden bekannt. Die Bildung des zentralen Pyridinringes erfolgt dabei stets durch die Kröhnke-Synthese^[52] und bildet den abschließenden Schritt der Synthesesequenz.

Zwei mögliche Syntheserouten wurden in dieser Arbeit verfolgt, um ausreichende Mengen dieses Liganden darzustellen.

Ausgehend von 4-Biphenylcarboxaldehyd kann die Synthese auf zwei Wegen erfolgen (A und B, Abb. 2.26). In Syntheseroute A^[53] wird zunächst durch Aldolkondensation von 2-Acetylpyridin und 4-Biphenylcarboxaldehyd das β -ungesättigte Keton 3-(Biphenyl-4-yl)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on erhalten. Dieses Michaelssystem wird, gemäß den Bedingungen der Kröhnke-Synthese^[52], mit 1-((2-Oxo-2-pyridin-2-yl)ethyl)pyridinium Iodid umgesetzt und es wird das Diketon 3-(Biphenyl-4-yl)-1,5-di(pyridin-2-yl)penten-1,5-dion intermediär erhalten. Eine Isolierung des Diketons ist nicht nötig, da bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniumacetat der Ringschluss des Dions zum Pyridin stattfindet.

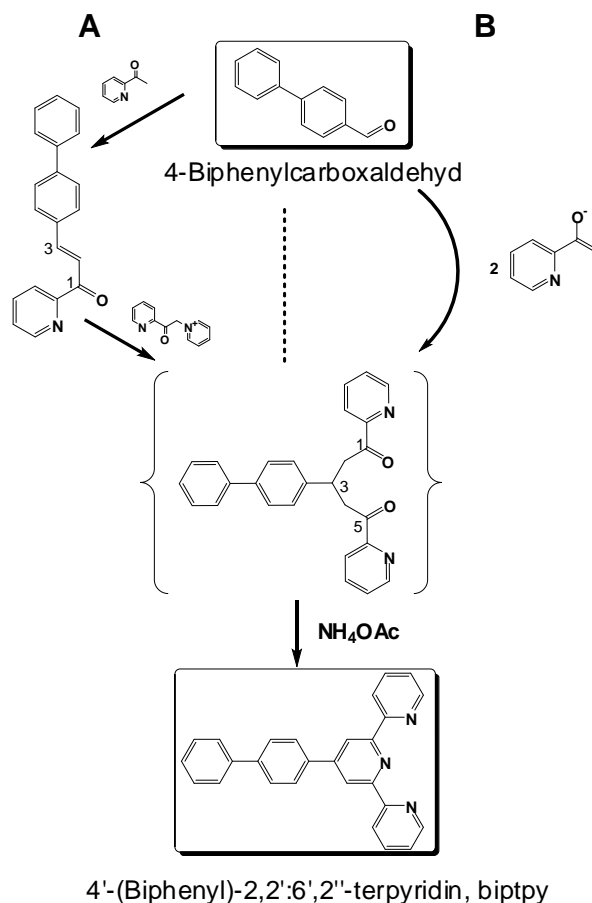


Abb. 2.26: Mögliche Syntheserouten von biptpy. A nach^[53], B nach^[54].

Eine zweite Möglichkeit der Synthese von 4'-substituierten Terpyridinen wurde von E. A. Plumer 2001 beschrieben^[54]. Die von E. A. Plumer beschriebene Synthese von 4'-(Naphthyl)-2,2':6',2''-terpyridin wurde auf 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin übertragen und erfolgreich durchgeführt. Das 3-(Biphenyl-4-yl)-1,5-di(pyridin-2-yl)penten-1,5-dion kann direkt durch doppelte Aldol-Addition von 2-Acetylpyridin an 4-Carboxaldehyd erhalten werden. Dazu werden zuerst zwei Äquivalente 1-(Pyridin-2-yl)ethanolat aus 2-Acetylpyridin hergestellt, um dann mit einem Äquivalent 4-Carboxaldehyd umgesetzt zu werden. Nach entsprechender Reaktionszeit kann ohne Isolierung des Diketons Ammoniumacetat zugegeben werden, was wie unter Syntheseroute A beschrieben, den Ringschluss einleitet. Der Ligand kann durch Zusatz von Wasser aus der Reaktionslösung isoliert werden.

Über Syntheseroute B wurde der Ligand in einer Ausbeute von 36% erhalten. Es hat sich gezeigt, dass die Synthese einfacher zu handhaben und mit weniger Aufreinigungsschritten durchgeführt werden kann.

Der als gelber Feststoff vorliegende Ligand Biptpy ist sehr gut in CDCl_3 löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt 10 Signale im Bereich von 7 bis 9 ppm (Abb. 2.27) Die Signaluordnung wurde durch N. W. Alcock beschrieben^[51]. Die am weitesten Hochfeld-verschobenen Signale überlagern einander. Dieses Multipllett hat,

Kapitel 2: Verwendete Liganden

verglichen mit den anderen Liganden-Signalen, einen Integralwert von drei (siehe auch Tabelle 2.7), da das Hp-Proton eines der beiden Signale verursacht. Aufgrund der C_{2v} -Symmetrie des Liganden sind einige Protonen des Liganden chemisch äquivalent, sodass aus Symmetrieüberlegungen die 19 Protonen des Liganden die beobachteten 10 Signale ergeben. Das Hp-Biphenyl-Proton, welches auf der Hauptsymmetrieachse des Liganden liegt, ist chemisch zu keinem weiteren Proton äquivalent, während die oberhalb bzw. unterhalb gelegenen Protonen jeweils chemisch äquivalent sind. Eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten ist in Tabelle 2.7 gegeben.

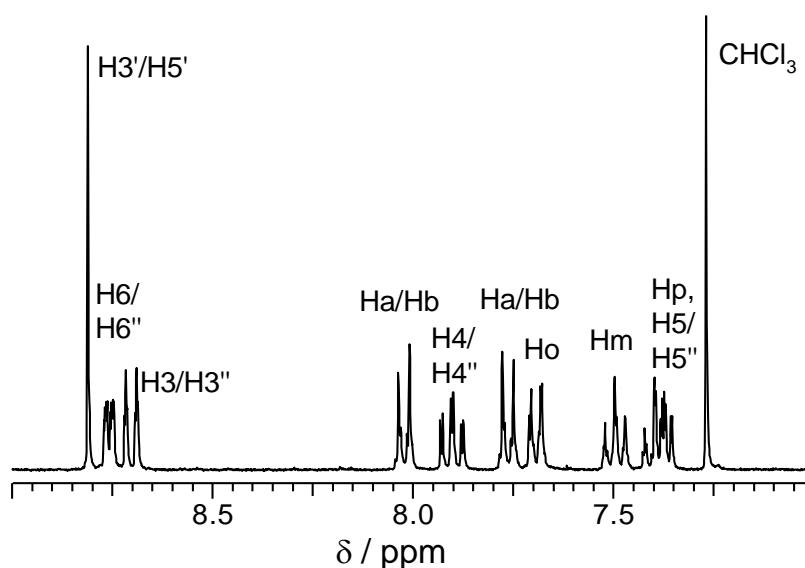


Abb. 2.27: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von biptpy in CDCl_3 , 300 MHz.

Tabelle 2.7: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von biptpy in CDCl_3 , 300 MHz.

Signal	δ / ppm	Integration	$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H3'/H5'	8.8	2	-
H6/H6''	8.75	2	4.8, 1.5, 0.9
H3/H3''	8.69	2	8.1
Ha/Hb	8.01	2	8.4
H4/H4''	7.89	2	7.5, 7.5, 1.5
Ha/Hb	7.75	2	8.4
Ho	7.68	2	7.2
Hm	7.49	2	7.4, 7.4
H5/H5''	7.40	3	überlagert
Hp	7.37		

Kapitel 2: Verwendete Liganden

In DMSO- d_6 ist der Ligand bedingt löslich; das ^1H -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale (Abb. 2.28). Durch Vergleich der Integrale zeigt sich, dass einige Protonensignale überlagert sind. Wird für das Signal des Hp-Protons bei 7.43 ppm ein Integralwert von 1 angenommen, so ergeben sich für die anderen Signale Integralwerte von zwei oder vier. Durch diesen Vergleich ist die Zuordnung dieses Signals als Hp-Proton möglich.

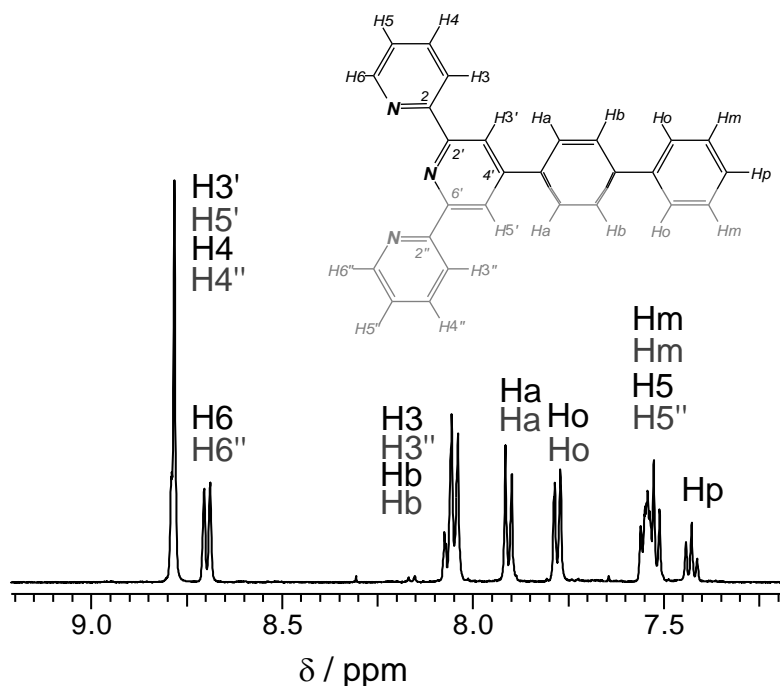


Abb. 2.28 : Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von bipyty in DMSO- d_6 , 500 MHz.

Bei 8.78 ppm erscheint das für H3'/H5' charakteristische Singulett (A), das Integral diese Signale entspricht vier Protonen, es handelt sich daher um die Überlagerung von zwei Protonensignalen, dem H3'/H5'- und dem H4/H4''-Signal.

Auch die Signale der H3/H3''- und Hb-Protonen sind überlagert und zeigen ein Multiplett bei 8.08 – 8.04 ppm. Ebenso die Signale der H5/H5''- und Hm-Protonen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von bipyty sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Tabelle 2.8: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von biptpy in DMSO- d_6 , 500 MHz.

Zuordnung	δ / ppm	Integration	$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H3'/H5' und H4/H4''	8.78	4	-
H6/H6''	8.70	2	8.03
H3/H3'' und Hb	8.04 - 8.08	4	-
Ha	7.91	2	8.41
Ho	7.78	2	7.27
H5/H5'' und Hm	7.51 - 7.56	4	-
Hp	7.43	1	7.65

Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-Spektrum (vgl. Kap. 9.1.3.1) von biptpy zeigt die im Liganden vorhandenen drei Spinsysteme an (Abb. 2.29, dargestellt als gleichfarbige Rechtecke). Die H3/H3''-, H4/H4''-, H5/H5''- und H6/H6''-Protonensignale zeigen Kreuzpeaks untereinander (blaue Rechtecke) und bilden damit ein Spinsystem, die Ha- und Hb-Protonen bilden ein zweites System (rotes Rechteck). Das dritte Spinsystem in biptpy wird von den Ho-, Hm- und Hp-Protonen gebildet (gelbe Rechtecke). Das Hp-Signal konnte aufgrund des Integralverhältnisses zugeordnet werden. Ein Ho-Proton koppelt nur mit dem Hm-Proton und zeigt deshalb die Aufspaltung zu einem Dublett. Ein Hm-Proton koppelt mit einem Ho- und dem Hp-Proton, weshalb ein Dublett vom Dublett erwartet wird. Aufgrund dieser Überlegung ist die Zuordnung für die Hm- und Hp-Protonensignale aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-Spektrum möglich.

Durch die Überlagerung mit dem H4/H4''-Signal kann nicht erkannt werden, ob das H3'/H5'-Signal Kreuzsignale mit den Protonensignalen der benachbarten Pyridinringe zeigt. Mit den Signalen des mittleren Phenylringes, Ha und Hb, werden keine Kreuzsignale beobachtet.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

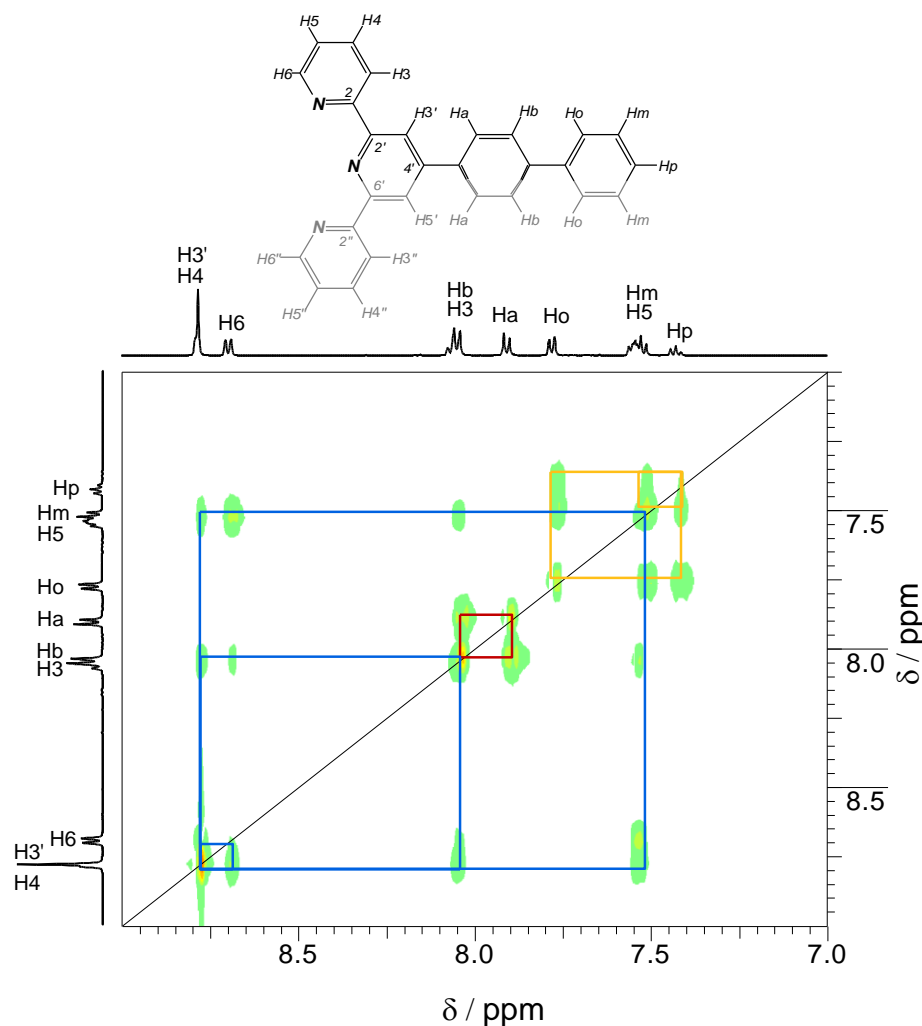


Abb. 2.29: Ausschnitt des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-Spektrum von bipyty in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz. Durch farbige Rechtecke sind die zu unterschiedlichen Spinsystemen gehörenden Protonen markiert.

Die weitere Signalzuordnung ist mit Hilfe von ^{13}C -NMR- sowie $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -korrelations-Spektren möglich. Die Löslichkeit von Bipyty in $\text{DMSO-}d_6$ ist zu gering um deutliche Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen (siehe Abb. 2.30, vertikales eindimensionales Spektrum). Als Referenz werden die ^1H - und ^{13}C -Signale von DMSO der eindimensionalen Spektren und der Kreuzpeak der Lösemittelsignale in den zweidimensionalen Spektren gewählt^[48] (δ ($\text{DMSO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) = 39.52 ppm, δ ($\text{DMSO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) = 2.5 ppm).

Kapitel 2: Verwendete Liganden

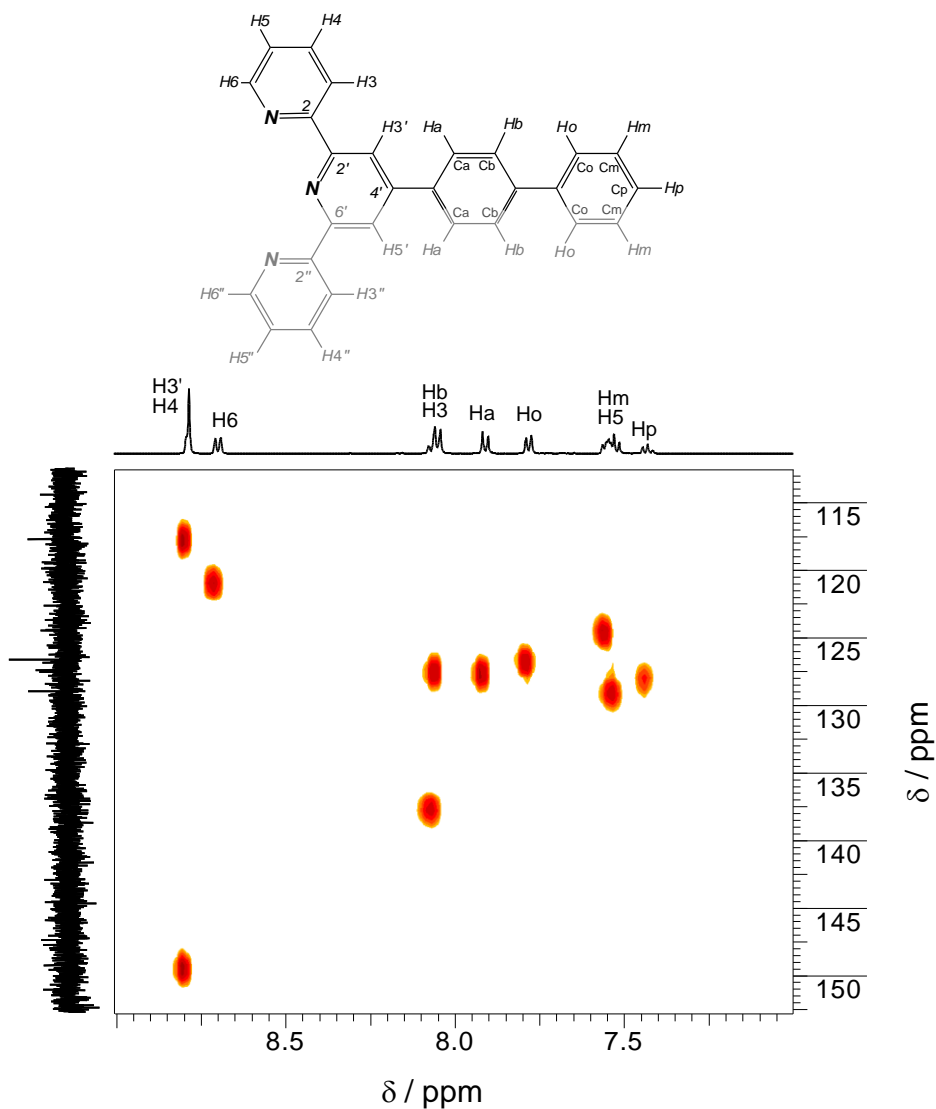


Abb. 2.30: Ausschnitt des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum von bipyty in $\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz.

Mit Hilfe des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrums (Abb. 2.30) können die ^1H -Signale den ^{13}C -Signalen zugeordnet werden, die direkt an die Protonen gebunden sind. Eine weiterreichende 2J - oder 3J -Kopplung wird nicht beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Tabelle 2.9: ^{13}C -Resonanzen von bipyty, nur $^1J(^1\text{H},^{13}\text{C})$ -koppelnde Resonanzen sind aufgeführt.

Zuordnung	δ / ppm	Zuordnung	δ / ppm
C3'/C5'	117.96	Co	126.72
C6/C6''	121.11	Ca	127.66
C5/C5''	124.69	Cb	127.66
C3/C3''	137.82	Cp	128.21
C4/C4''	149.5	Cm	129.14

Kapitel 2: Verwendete Liganden

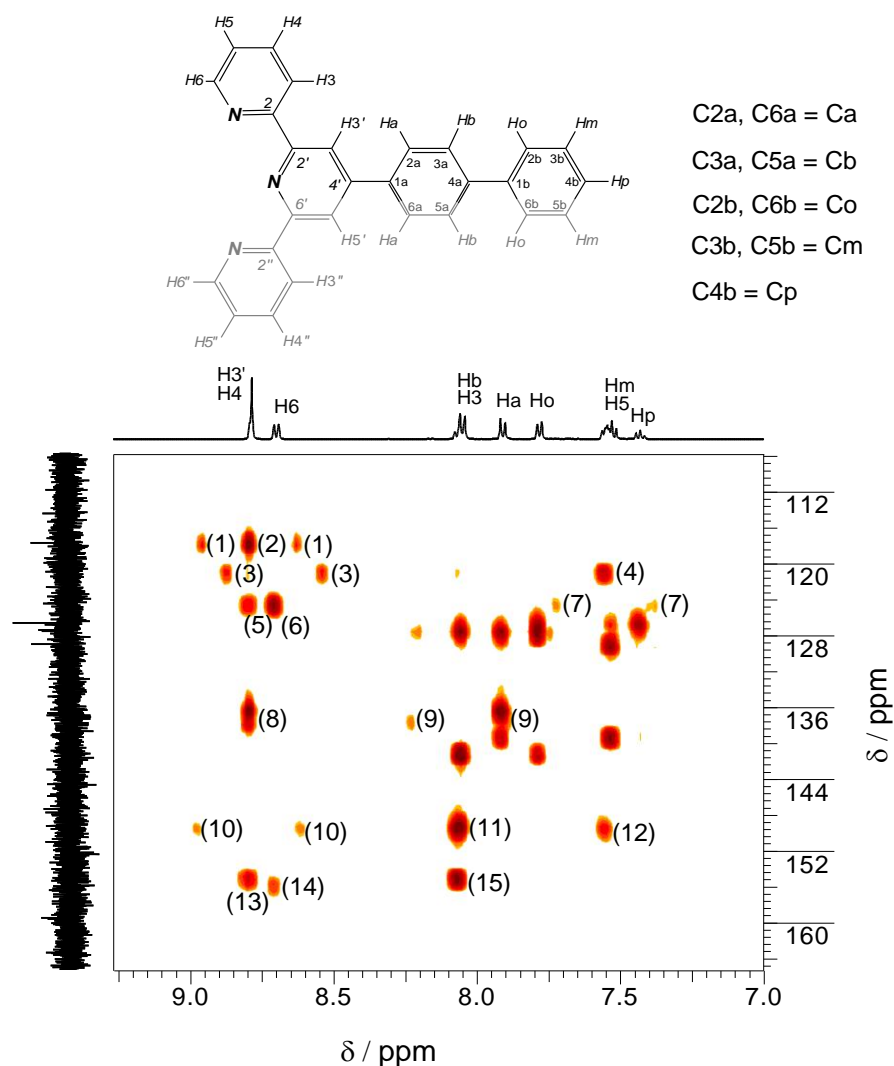


Abb. 2.31: Ausschnitt des $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum von bipty in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz. Die Kreuzsignale der ^1H - und ^{13}C -Signale des Terpyridinteils von bipty sind nummeriert.

Im $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum (Abb. 2.31) können einige ^{13}C -Resonanzen der tertiären Kohlenstoffkerne, die an kein Proton gebunden sind, zugeordnet werden.

Die überlagerten Signale von H4/H4'' und H3'/H5' zeigen Kreuzsignale zu C3'/C5' (2), C5/C5'' (5) und C3/C3'' (8) sowie zu den C2/C2'' und C2'/C6' (13). Die Kreuzsignale mit C2/C2'' und C2'/C6' sind überlagert und werden als ein Signal beobachtet. Das Kreuzsignal mit C3/C3'' (8) ist stark ausgeprägt und könnte deshalb mit dem Kreuzsignal von H3'/H5' und C4' überlagert sein. Die 1J -Kopplung von H3'/H5' zu C3'/C5' (1) und von H4/H4'' zu C4/C4'' (10) wird als typisches satellitenartiges Signal beobachtet (vgl. Kap. 9.1.3.1). Da H3' über einen 1J -Kopplungsweg mit C3' und über einen 3J -Kopplungsweg mit C5' koppelt (für H5' gilt die gleiche Überlegung) wird sowohl ein Kreuzsignal (2) als auch ein satellitenartiges Signal (1) für die Wechselwirkung des H3'/H5'-Signals mit dem C3'/C5'-Signal erhalten. Diese Beobachtung dient als eindeutiges Identifikationsmerkmal für die Zuordnung der C3'/C5'-Resonanz.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Das H6/H6''-Signal zeigt Kreuzsignale zu C5/C5'' (6) und C2/C2'' (14), sowie das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung (3).

Das H3/H3''-Signal, das mit dem Hb-Signal überlagert ist, zeigt Kreuzsignale mit dem C4/C4'' (11) und dem C2/C2'' (15) sowie das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung (9). Die anderen beobachteten Kreuzsignale stammen von der Kopplung des Hb-Signals mit den Biphenyl-Kohlenstoffkernen und werden weiter unten diskutiert.

Das H5/H5''-Signal, das mit dem Hm-Signal überlagert ist, zeigt Kreuzsignale zu C6/C6'' (4) und C4/C4'' (12) und das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung (7). Die anderen beobachteten Kreuzsignale stammen von der Kopplung des Hm-Signals mit den Biphenyl-Kohlenstoffkernen und werden weiter unten diskutiert. Es wird kein Kreuzsignal mit den tertiären Kohlenstoffkernen C2/C2'' und C2'/C6' beobachtet, was als eindeutige Identifikation des H5/H5''-Signals dient.

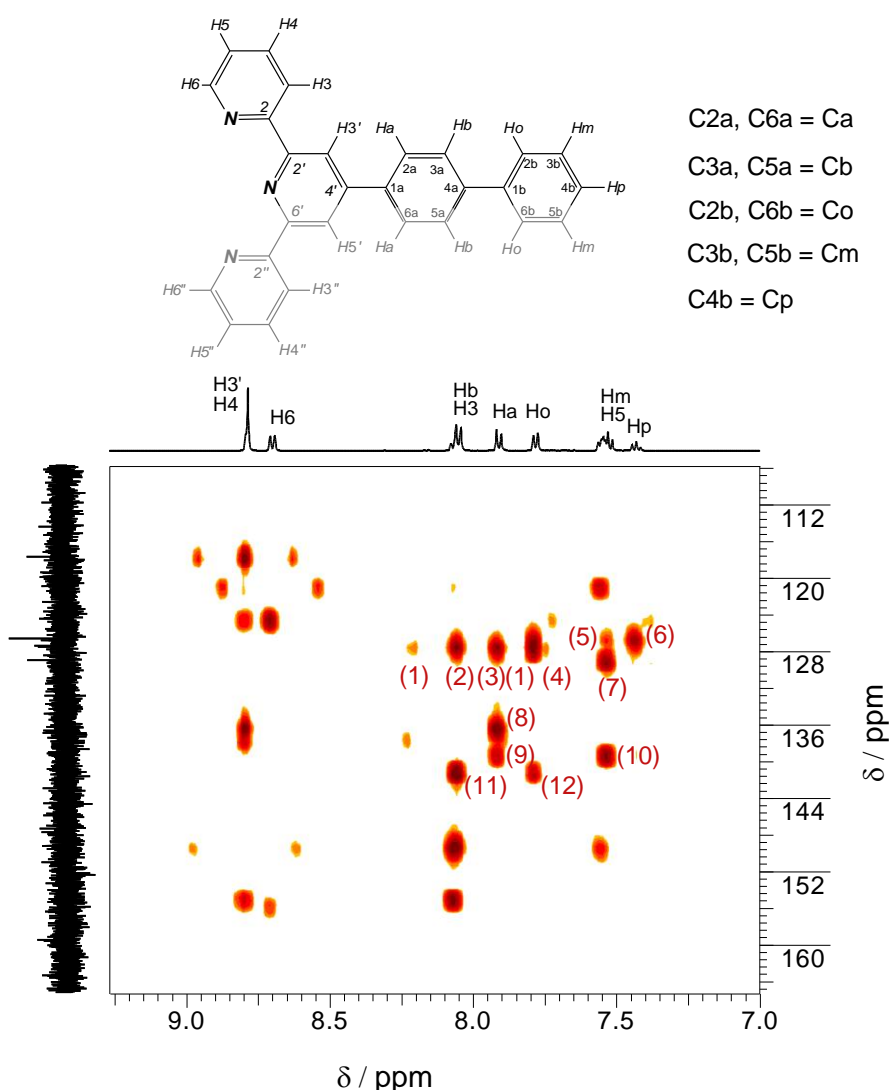


Abb. 2.32: Ausschnitt des ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von biptpy in $\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz. Kreuzsignale der ^1H - und ^{13}C -Signale des Biphenylsubstituenten von biptpy sind nummeriert.

Kapitel 2: Verwendete Liganden

Das Hb-Signal, das mit dem H3/H3''-Signal überlagert ist, zeigt Kreuzsignale mit den Kohlenstoffresonanzen von Ca (2) und C4a (11) sowie das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung (1) (Abb. 2.32). Ein Peak dieses Signals ist von einem Kreuzsignal (3) überlagert. Die anderen beobachteten Kreuzsignale stammen von der Kopplung des H3/H3''-Signals mit den Terpyridin-Kohlenstoffkernen.

Das Ha-Signal zeigt Kreuzsignale zu Cb (3), C4' (8) und C1a (9). Das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung ist von anderen Kreuzsignalen überlagert. Das Kreuzsignal mit C4' wird als eindeutiger Hinweis für die Zuordnung des Ha-Signals betrachtet.

Das Ho-Signal zeigt ein Kreuzsignal (4), der koppelnde Kern kann nicht eindeutig identifiziert werden, da die Signale von Ca, Cb, Co, Cm und Cp in diesem Verschiebungsbereich liegen. Ein zweites Kreuzsignal wird mit C4a (12) beobachtet. Das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung ist von anderen Kreuzsignalen überlagert.

Das Hm-Signal, das mit dem H5/H5''-Signal überlagert ist, zeigt zwei Kreuzsignale (5 und 7), die koppelnden Kerne können nicht eindeutig identifiziert werden, da die Signale von Ca, Cb, Co, Cm und Cp in diesem Verschiebungsbereich liegen. Ein drittes Kreuzsignal (10) wird mit C1b beobachtet. Das satellitenartige Signal der 1J -Kopplung ist von anderen Kreuzsignalen überlagert.

Das Hp-Signal zeigt ein Kreuzsignal (6) zu dem benachbarten Cm-Kern. Die Kohlenstoffresonanzen sind in Tabelle 2.10 zusammengefasst.

Tabelle 2.10: ^{13}C -Resonanzen von biptpy. Die $^1J(^1\text{H},^{13}\text{C})$ -koppelnde Resonanzen sind in Grau dargestellt.

Zuordnung	δ / ppm
C3'/C5'	117.96
C6/C6''	121.11
C5/C5''	124.69
C3/C3''	137.82
C4/C4''	149.5
C2'/C6'	155.15
C2/C2''	156.01
C4'	136.44
C2b/C6b = Co	126.72
C2a/C6a = Ca	127.66
C3a/C5a = Cb	127.66
C4b = Cp	128.21
C3b/C5b = Cm	129.14
C1a	136.44
C1b	139.26
C4a	141.05

Kapitel 2: Verwendete Liganden

3 Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

3.1 Einleitung

Die Erkennung von G-Quadruplex-DNA-Strukturen und die selektive Stabilisierung dieser Strukturen ist im Hinblick auf mögliche Antitumorthérapien von großem Interesse (vgl. Kapitel 1.1.2). Die möglichen Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und einer G-Quadruplex-Struktur sind in Abb. 3.1 gezeigt^[55]. Ein solches Molekül wird als G-Quadruplex-Ligand bezeichnet. Der G-Quadruplex-Ligand kann entweder direkt die zur G-Quadruplex gestapelten Nukleobasen erkennen indem er mit der Oberfläche eines Basen-Quartetts wechselwirkt (Abb. 3.1 a) oder über die nicht an dem Quartett beteiligten Seiten der Nukleotide an die DNA-Struktur binden (Abb. 3.1 b). Erfolgt die Erkennung über die Quartettseite der G-Quadruplex, so wird von „End-Stacking“ gesprochen, da sich der Ligand auf dem Ende des „Quartett-Stapels“ befindet. Bilden die Seiten des Stapels die Erkennungsstelle des Liganden, so wird dies „Side-on“-Erkennung genannt. Da sich ein DNA-Strang auch zu einer intramolekularen G-Quadruplex zusammenfalten kann, ist es auch denkbar, dass die nicht an der Struktur beteiligten Nukleotide erkannt werden. Diese Anteile der DNA-Sequenz liegen in Schleifen vor, welche außerhalb der G-Quadruplex Struktur lokalisiert sind (Abb. 3.1 c).

Eine Kombination der drei genannten Bindungsmöglichkeiten ist denkbar und sollte zu einer erhöhten Selektivität der G-Quadruplex-Liganden führen. In Abb. 3.1d ist die Kombination aus „End-Stacking“ und Schleifen-Erkennung als Beispiel gezeigt.

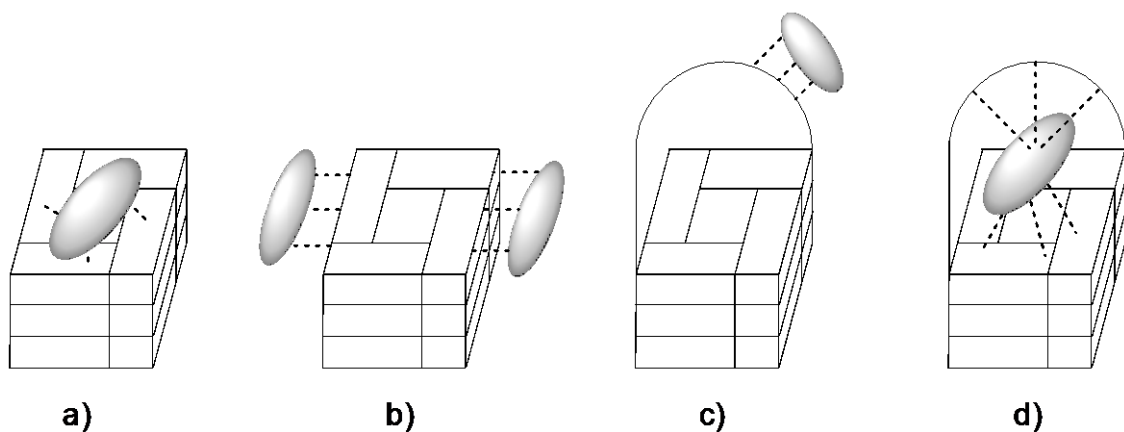


Abb. 3.1: Bindungsarten an G-Quadruplex-Strukturen. a) End-Stacking, b) Side-on, c) Schleifen-Erkennung, d) Kombination von a) und c). Abbildung nach^[55].

Die bisherigen Forschungen zu G-Quadruplex-erkennenden und bindenden Liganden haben sich auf zwei Richtungen konzentriert. Zum Einen wurde eine Reihe organischer Liganden untersucht, die zum Teil Naturstoffe sind, teils aber auch durch kombinatorische Studien gefunden wurden, zum Anderen anorganische Metallkomplexe.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

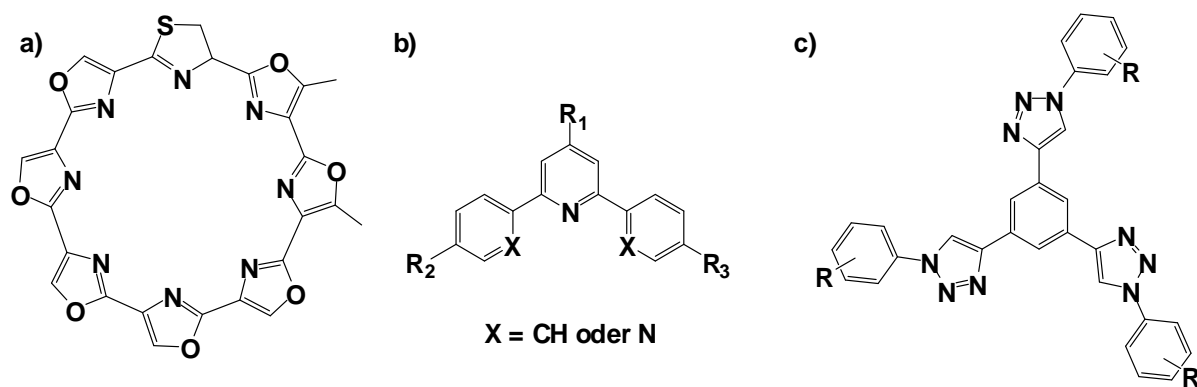


Abb. 3.2: Organische G-Quadruplex-Liganden. a) Telomestatin^[56], b) Triarylpyridin Grundgerüst^[57], c) Triazol Grundgerüst^[58]. R bzw. R₁₋₃ bezeichnet die in den kombinatorischen Studien variierenden Gruppen.

Der wohl wichtigste Naturstoff, der eine starke Affinität für G-Quadruplex-Strukturen aufweist, ist Telomestatin (Abb. 3.2 a)^[56], welches aus dem Bakterium *Streptomyces Anulatus* isoliert wurde. Dieser Makrozyklus aus mehreren organischen Fünfringen weist eine sehr flache Struktur auf. Hurley und Mitarbeiter haben herausgefunden, dass Telomestatin über einen „End-Stacking“-Mechanismus die G-Quadruplex-Struktur stabilisiert (Abb. 3.1 a)^[59].

In verschiedenen kombinatorischen Studien wurden Substanzbibliotheken auf die Affinität zu G-Quadruplex-Sequenzen hin getestet. Als Grundgerüste für diese Molekülbibliotheken wurden aromatische Ringsysteme verwendet. So gibt es Studien zu Triarylpyridinen (Abb. 3.2 b)^[57] oder Triazolen (Abb. 3.2 c)^[58].

Die Gemeinsamkeiten dieser G-Quadruplex-Liganden sind die außergewöhnlich flache Struktur sowie ein ausgedehntes π -Aromatensystem.

Neben den organischen Liganden sind auch G-Quadruplex-Liganden auf Basis von Metallkomplexen aussichtsreiche Kandidaten als potente G-Quadruplex Binder^[60]. Die untersuchten Übergangsmetallkomplexe beinhalten Liganden mit einem ausgedehntem π -Aromaten-System, ähnlich den rein organischen G-Quadruplex-Bindern. Durch die Metallkoordination wird jedoch die Elektronendichte der π -aromatischen Liganden erniedrigt. Dadurch kann die π - π -Stapelung zwischen Metall-Komplex und Guanin-Quartett stärker sein.

Auch die positive Ladung des Metallzentrums kann die Bindung an die G-Quadruplex Struktur verstärken. Zum Einen ist eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Metallkomplex und dem negativ geladenen Zucker-Phosphat-Rückgrat möglich, zum Anderen kann das Metallzentrum die Rolle der Natrium- und Kaliumionen bei der Stabilisierung der Guanin-Quartette einnehmen. Der Metallkomplex müsste dann so gebaut sein, dass das Metallkation über dem Zentrum des Guanin-Quartetts lokalisiert ist.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

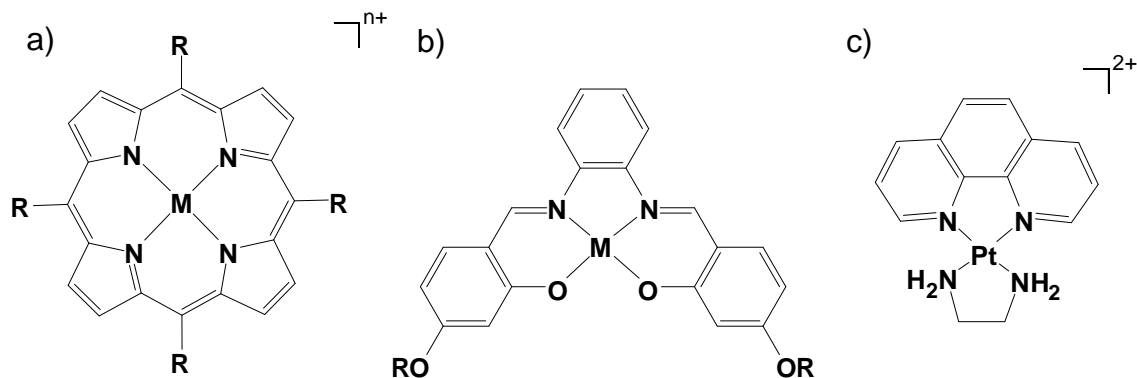


Abb. 3.3: Übergangsmetallkomplexe als G-Quadruplex-Liganden. a) Porphyrin-Komplexe, $M = \text{Ni}^{\text{II}[61]}$, $\text{Cu}^{\text{II}[62]}$, $\text{Mn}^{\text{III}[61]}$, $R = 4\text{-(N-Methyl-Pyridinium)}$, $n = 0, 1$ b) Salphen-Komplexe $M = \text{Ni}^{\text{II}}$, Cu^{II} , Zn^{II} , $R = \text{Cycloamine}^{\text{[63]}}$ c) $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{phen})(\text{en})]^{2+[\text{64}]}$.

Die Bedeutung der Komplexgeometrie wurde unter anderem in Studien mit kationischen Porphyrin Liganden^[65] untersucht (Abb. 3.3 a). Es zeigte sich, dass quadratisch-planare oder pyramidale Komplexgeometrien wie zum Beispiel $\text{Ni}^{\text{II}[61]}$, $\text{Cu}^{\text{II}[62]}$ und $\text{Pt}^{\text{II}[10]}$ Porphyrine gute Bindungseigenschaften aufweisen. Überraschenderweise haben sich auch oktaedrische Komplexe als gute G-Quadruplex-Binder erwiesen. Es wurde zunächst vermutet, dass die axialen Liganden eine Stapelung mit der G-Quadruplex verhindern würden. Doch ein Mn^{III} -Porphyrin-Komplex zeigt sehr gute Selektivität für G-Quadruplex^[66]. Die Rolle der axialen Koordinationsstelle bei der Bindung an das Guanin-Quartett ist noch nicht geklärt.

Auch nicht-makrozyklische Liganden erweisen sich als ausgezeichnete G-Quadruplex-Binder. Häufig wird die benötigte flache Struktur erst durch die Koordination der Metallkationen an die nicht planaren Liganden erreicht. Eine entsprechende Studie von R. Vilar et al. mit Salphen Liganden (Abb. 3.3 b) hat die Bedeutung der Komplexgeometrie untersucht^[63]. So zeigten die quadratisch planaren Nickel-, Kupfer- und Zink-Komplexe gute Bindungseigenschaften, während der oktaedrische Vanadium-Komplex keine Stabilisierung der G-Quadruplexe bewirkte^[67].

Große Bedeutung in der Erkennung von G-Quadruplex-Strukturen haben mononukleare Platin-Komplexe erlangt. Es wurden Komplexe mit den unterschiedlichsten Liganden getestet, von makrozyklischen Porphyrin-Liganden bis zum relativ einfachen Phenanthrolin-Liganden (phen) im Komplex $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{phen})(\text{en})]^{2+}$ (mit en = Ethylendiamin) (Abb. 3.3 c)^[64].

Bisher wurden vorrangig mononukleare Metallkomplexe als G-Quadruplex-DNA-Binder untersucht (schematisch in Abb. 3.4 a gezeigt). Eine Ausnahme stellen einige dinukleare Ruthenium-Komplexe dar^[68], die ebenfalls über π - π -Stapel-Wechselwirkung an die G-Quadruplex-DNA binden. Die aromatischen Liganden, die die Metallzentren komplexieren, sind jedoch durch flexible Linker miteinander verbunden und entsprechen nicht dem in Abb. 3.4b gezeigten starren Schema.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

Von Interesse ist daher, ob ein flacher, starrer Komplex, der zwei Metallzentren enthält (Abb. 3.4 b), mit G-Quadruplex-DNA wechselwirkt. Die zwei Metallzentren erhöhen die Ladung des Komplexes, ein aromatischer Brückenligand sollte zusätzlich zu der elektrostatischen Wechselwirkung eine π - π -Stapelung des Komplexes mit den Nukleobasen-Quartetten erlauben.

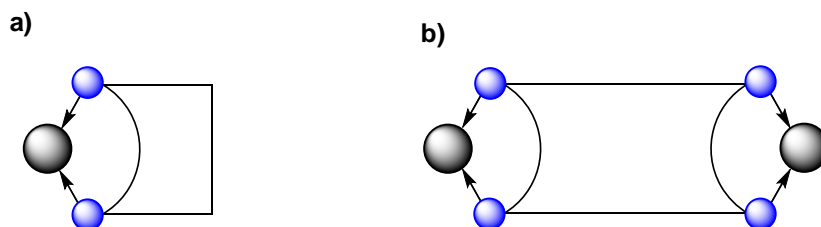


Abb. 3.4: Schematische Darstellung von a) Mono- und b) Bis-chelat-Komplexen als G-Quadruplex-Liganden.

Bei der Koordination zweier Platin(II)-Zentren (Abb. 3.5) an die deprotonierten Liganden Pyrimidin-4,6-dicarbonat pmdc und Pyrazin-2,5-dicarbonat pzdc sollte sich somit eine flache, ebene Struktur ergeben. Ob sich auch der Pyridin-substituierte Ligand 2,3-Bi(pyridin-2-yl)-pyrazin bppz für die Synthese von dinuklearen Platin-Komplexen eignet, soll ebenfalls in diesem Kapitel gezeigt werden.

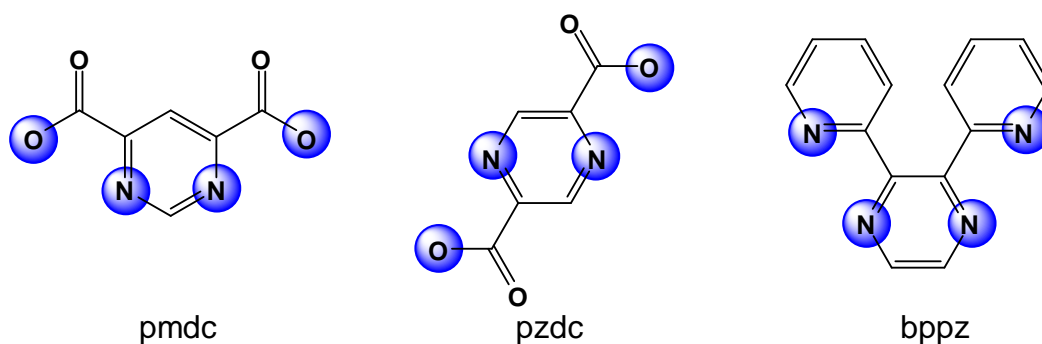


Abb. 3.5: Übersicht der verwendeten Liganden mit Markierung der Koordinationsstellen.

3.2 Übergangsmetallkomplexe mit Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH_2

Bisher gibt es wenige Studien zu den Bindungseigenschaften des Liganden Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH_2 , mit Übergangsmetallen. In einer Untersuchung von Pascual Román et al. wurde der Ligand als Brückenligand zur Synthese von eindimensionalen Netzwerken verwendet^[69]. Als Metallzentren wurden sowohl quadratisch-planares Kupfer(II) wie auch oktaedrische Metallzentren (Fe, Ni, Co, Zn) verwendet. Die Koordination des Liganden erfolgt nur über die äquatorialen Bindungsstellen zu einem eindimensionalen Polymer (Abb. 3.6). Jedes Metallzentrum ist über eine deprotonierte Carbonsäurefunktion und ein Ring-Stickstoffatom koordiniert. Die axialen Positionen sind mit Aqua-Liganden besetzt.

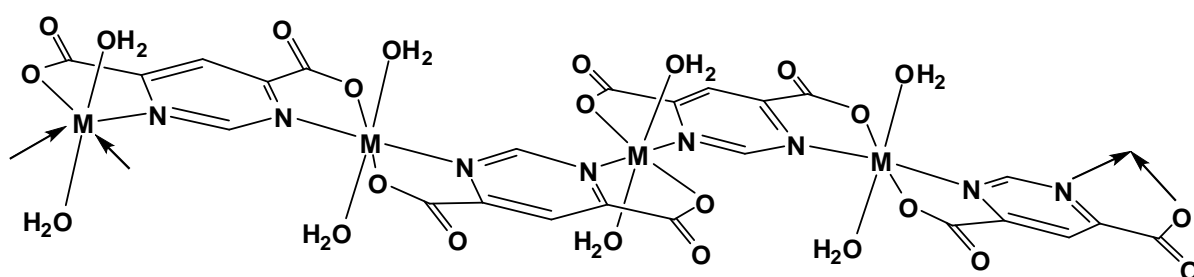


Abb. 3.6: Eindimensionales Polymer $[\text{M}(\mu\text{-pmdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ^[69]. $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$. Bei $\text{M} = \text{Cu}$ sind die Wasser-Metall-Abstände deutlich größer.

Die Gruppe um Mohamed Eddaoudi hat mit pmdc und Indium zeolithartige Gerüste untersucht, die ebenfalls die Fähigkeit von pmdc als Brückenligand zeigen^[70]. Ein Indium-Zentrum ist von vier Liganden komplexiert, wobei es zur Ausbildung von vier Chelatringen kommt (Abb. 3.7 a).

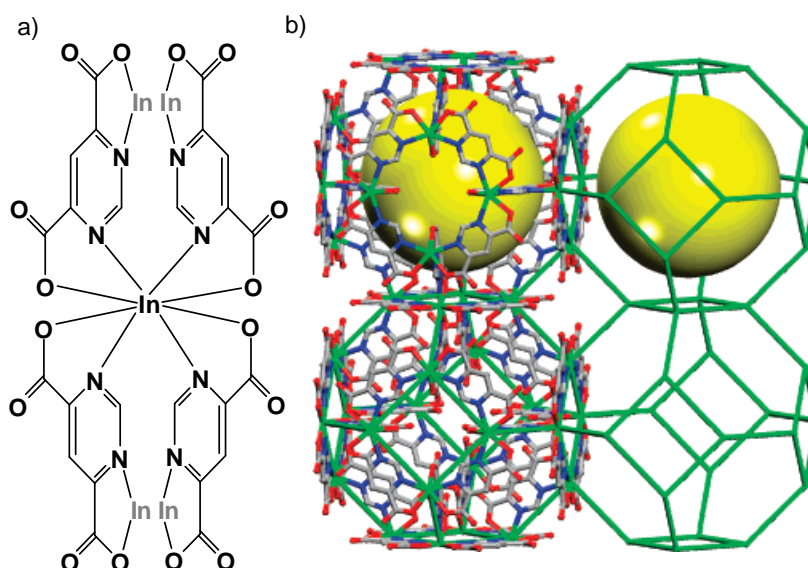


Abb. 3.7: a) Schematische Darstellung der Komplexierung von Indium durch vier pmdc -Liganden und b) Ausschnitt aus der quasi Zeolith-Struktur des Kristalls. In Gelb dargestellt ist das zur Verfügung stehende Volumen innerhalb des Käfigs^[70].

3.2.1 Synthese von $[\{Pt(NH_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **1**

Die Reaktion von pmdcH_2 mit $\text{cis-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ wird in wässriger Lösung durchgeführt. Da $\text{cis-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ in Wasser schwerlöslich ist, wird es zunächst mit Hilfe eines löslichen Silbersalzes (AgNO_3) in die Diaquaspezies $\text{cis-}[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ überführt. Zusätzlich erhöht sich die Reaktivität des Platin-Komplexes, da die Aqua-Liganden leichter substituiert werden können als Chlorido-Liganden. Nach Zugabe des Liganden pmdcH_2 wird die Bildung des Komplexes $[\{Pt(NH_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **1** beobachtet, der als Nitratsalz $[\{Pt(NH_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](NO_3)_2 \cdot H_2O$ **1A** durch Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Methoden, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

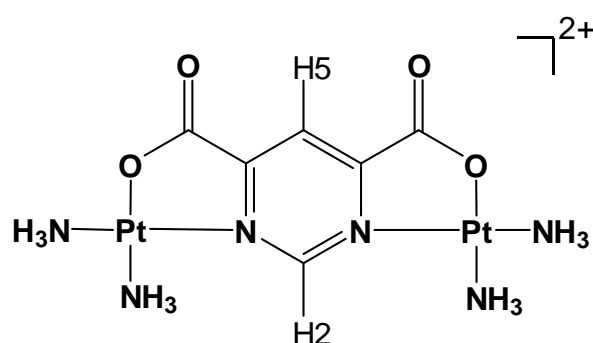


Abb. 3.8: Struktur von $[\{Pt(NH_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **1**.

Durch Zugabe eines Überschusses von NaNO_3 wird **1A** als gelber Feststoff oder in Form gelber Kristalle isoliert. Der Feststoff ist in Wasser sehr gut löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1A** in D_2O zeigt zwei Signale bei 8.27 und 9.55 ppm im Verhältnis 1:1 (Abb. 3.9). Das weiter tieffeldverschobene Signal (9.55 ppm) zeigt Platin-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 23.5$ Hz. Die Kopplung von H2 und H5 ist in der Signalstruktur zu erkennen, die Kopplungskonstante beträgt $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.78$ Hz. Die Signale zeigen im Sauren (pD 1 – 4) keine Abhängigkeit von dem pD-Wert der Probelösung.

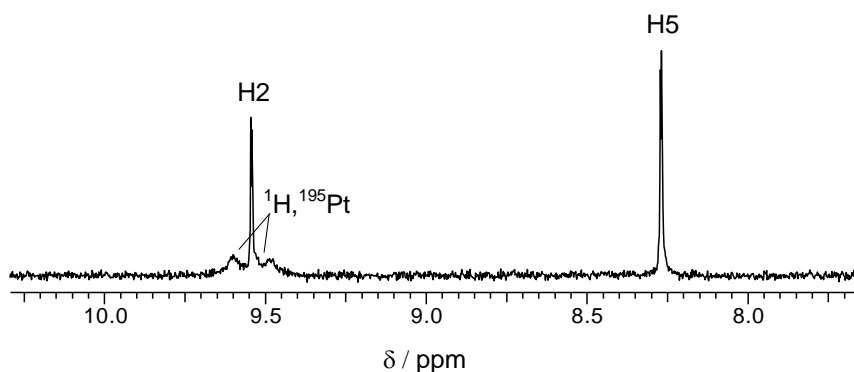


Abb. 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1A** in D_2O , Standard TSP, pD 3.5, 200 MHz.

3.2.1.1 Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1A**

Röntgenfähige Kristalle von **1A** konnten aus einer wässrigen Lösung des Feststoffes mit einem Überschuss von NaNO_3 erhalten werden. Das Komplexsalz kristallisiert mit einem Wassermolekül im monoklinen System mit der Raumgruppe $P_{21/c}$. In der Elementarzelle sind vier Komplexkationen, acht Nitrat-Anionen und vier Wassermoleküle enthalten.

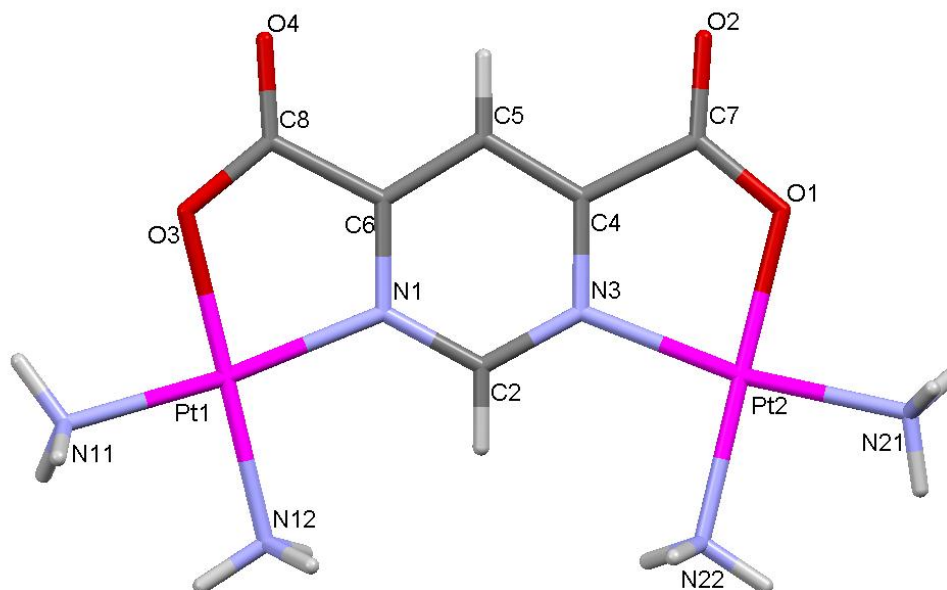


Abb. 3.10: Kristallstruktur des Komplexkations von **1A**. Blick auf die Pyrimidin-Ebene.

Die beiden Platin-Zentren sind, wie vermutet, über die Pyrimidin-Stickstoffe (N1 und N3) und die Carboxylat-Sauerstoffe (O1 und O3) gebunden (Abb. 3.10), die Koordinationsgeometrie weicht hinsichtlich der Bindungswinkel von der ideal quadratisch-planaren Geometrie ab. Die beiden Platin-Zentren unterscheiden sich etwas hinsichtlich der Koordinationsumgebung, besonders deutlich wird dies beim Blick parallel zur Pyrimidin-Ebene (Abb. 3.11). Eines der Platin-Zentren (Pt2) befindet sich oberhalb einer gedachten Ebene die durch den heteroaromatischen Ring verläuft, während sich das andere (Pt1) in der Ebene befindet.



Abb. 3.11: Kristallstruktur des Komplexkations von **1A**. Blick parallel zur Pyrimidin-Ebene.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

Die Platin-Liganden Abstände sind ca. 2.0 Å (Tabelle 3.1) lang, die Bindungswinkel zwischen den Ammin Liganden und dem Platin-Zentrum (N11-Pt1-N12 = 88.3° und Nt21-Pt2-N22 = 90.4°) erreichen nahezu ideale 90°. Aufgrund der Ringspannung innerhalb der fünfgliedrigen Chelatringe weichen die Winkel O(Carboxylat)-Platin-N(Pyrimidin) von dem idealen Wert ab (O3-Pt1-N1 = 82.2° und O1-Pt2-N3 = 82.3°).

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **1A**.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Pt1-N11	1.998(8)	Pt2-N21	2.044(9)
Pt1-N12	2.020(8)	Pt2-N22	2.029(9)
Pt1-O3	2.015(7)	Pt2-O1	2.009(7)
Pt1-N1	2.009(8)	Pt2-N3	2.027(8)
N1-C6	1.333(12)	N3-C4	1.353(12)
C6-C8	1.498(14)	C4-C7	1.518(13)
C8-O3	1.308(13)	O1-C7	1.300(12)
C8-O4	1.189(13)	O2-C7	1.196(12)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N11-Pt1-O3	91.6(3)	N21-Pt2-O1	88.9(3)
N1-Pt1-O3	82.2(3)	N3-Pt2-O1	82.3(3)
N11-Pt1-N12	88.3(3)	N21-Pt2-N22	90.4(4)
N1-Pt1-N12	98.0(3)	N3-Pt2-N22	98.4(3)
N12-Pt1-O3	178.9(4)	N22-Pt2-O1	179.3(3)
N11-Pt1-N1	173.4(3)	N21-Pt2-N3	169.6(3)
C8-O3-Pt1	114.6(6)	C7-O1-Pt2	115.2(6)
O4-C8-O3	125.6(10)	O2-C7-O1	125.7(9)
N1-C6-C8	117.7(9)	N3-C4-C7	116.5(8)

Die Nitrat-Anionen verteilen sich unterschiedlich um den Komplex. Zwei Anionen werden von zwei Komplexen in einer Art Sandwich eingefasst (Abb. 3.12 a). Die trigonal-planaren Anionen sind parallel zueinander ausgerichtet und befinden sich in einem Abstand von 3.037 Å zueinander. Dabei liegt der zentrale Stickstoff fast genau über einem Sauerstoffatom des gegenüberliegenden Nitrats (Abb. 3.12 b).

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

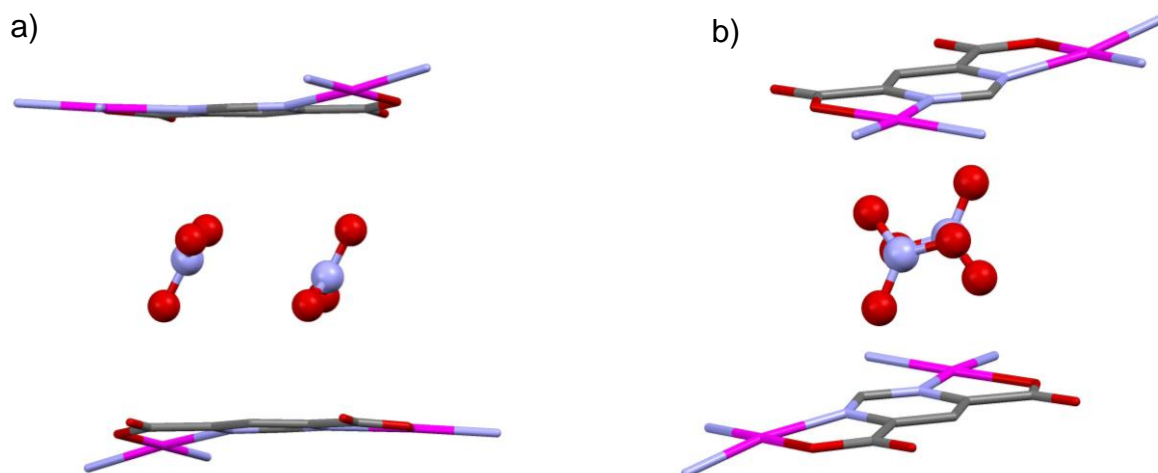


Abb. 3.12: Nitrat-Anionen zwischen zwei Komplekkationen in der Kristallstruktur von **1A**. a) Blick parallel zur Komplexebene. b) Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

Solche “Anionenpaare” sind bereits beschrieben worden, in der Kristallstruktur des protonierten Dipeptids Isoleucyl-Isoleucin sind solche Nitratpaare zwischen benachbarten Dipeptiden lokalisiert^[71], die hier gemessenen Abstände sind vergleichbar mit den Literaturbekanntem (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Abstände (Å) der Nitrat-Anionen zueinander und zu den Komplekkationen in **1A**.

$\text{NO}_3 \cdots \text{NO}_3$	3.037
$\text{NO}_3 \cdots \text{NO}_3$ (Isoleucyl-Isoleucin) ^[71]	2.974
$\text{N}(\text{NO}_3) \cdots \text{N}(\text{NO}_3)$	3.316
$\text{N}(\text{NO}_3) \cdots \text{N}(\text{NO}_3)$ (Isoleucyl-Isoleucin) ^[71]	3.369

Weitere Nitrat-Anionen sind um den Komplex verteilt und befinden sich überwiegend in der Ebene des Komplekkations (blau eingefärbt in Abb. 3.13). Einige dieser Anionen sind wiederum als Nitratpaar vorhanden und werden von weiteren Komplekkationen eingerahmt. Fünf Anionen in der direkten Umgebung bilden keine Anionenpaare (rot/hellblau in Abb. 3.13).

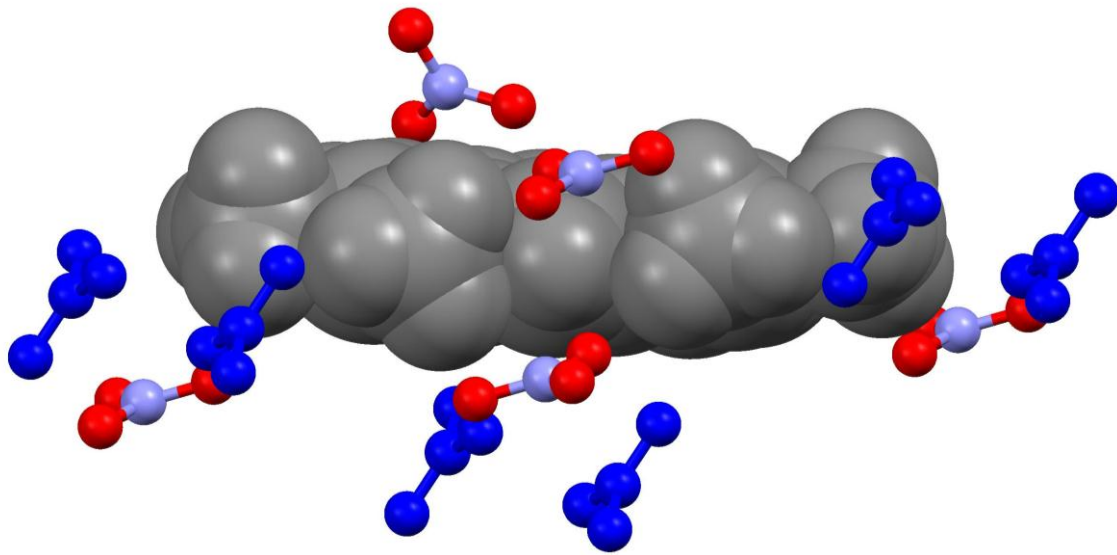


Abb. 3.13: Nitrat-Anionen in der Umgebung eines Komplexkations **1A** (grau). In blau dargestellte Anionen liegen als Nitratpaar vor.

Die kationischen Komplexe und die Anionen liegen in der Kristallpackung in Schichten vor, die parallel zur kristallographischen b-Achse angeordnet sind (Abb. 3.14). Die Kationenschicht besteht aus zwei Lagen des flachen Komplexes und den kokristallisierten Wassermolekülen. Die Anionen befinden sich zwischen den Kationenschichten und bilden somit eine eigene Schicht.

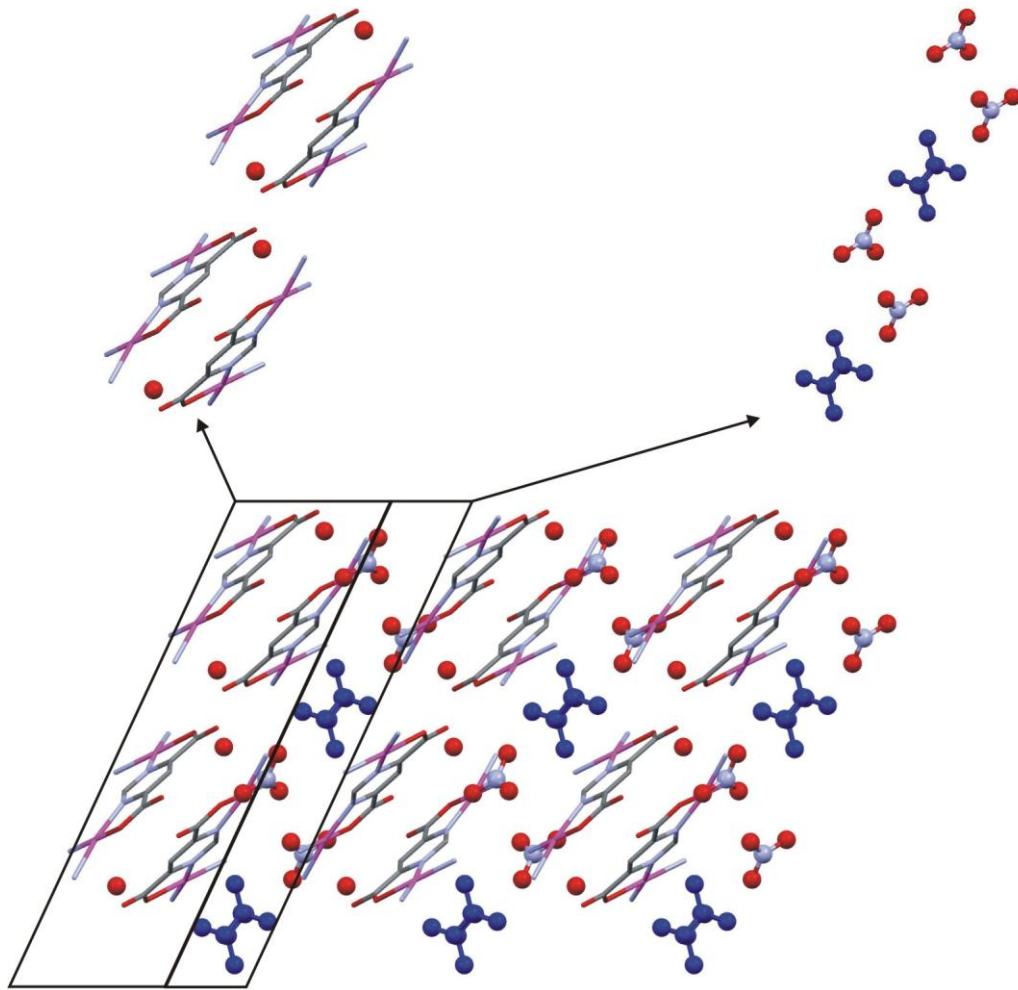


Abb. 3.14: Packung der Kristallstruktur von **1A**. Sicht entlang der kristallographischen b-Achse. In blau dargestellte Anionen liegen als Nitratpaar vor, in hellblau und rot sind nicht gepaarte Nitrat-Anionen dargestellt. Die Kationen-Wasser-Schicht und die Anionen-Schicht sind eingerahmt und zusätzlich isoliert gezeigt.

3.2.2 Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2**

Die Reaktion von pmdcH_2 mit $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ wird in Wasser durchgeführt. Ähnlich wie $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ist $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ in Wasser schwerlöslich und wird mit Hilfe eines löslichen Silbersalzes in die Diaquaspezies $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ überführt.

Die Zugabe von pmdcH_2 führt zur Bildung eines Gemisches, das den Komplex $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2** enthält. **2** wird durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Methoden und Massenspektrometrie charakterisiert, kann jedoch nicht isoliert werden.

Nach 14 Tagen Reaktionszeit wird durch Zugabe eines Überschusses von NaNO_3 ein gelber Feststoff isoliert, der gut in Wasser löslich ist. Dieser Feststoff ist ein Gemisch aus unreaktiertem Platin-Komplex und **2**, vermutlich als Nitratsalz.

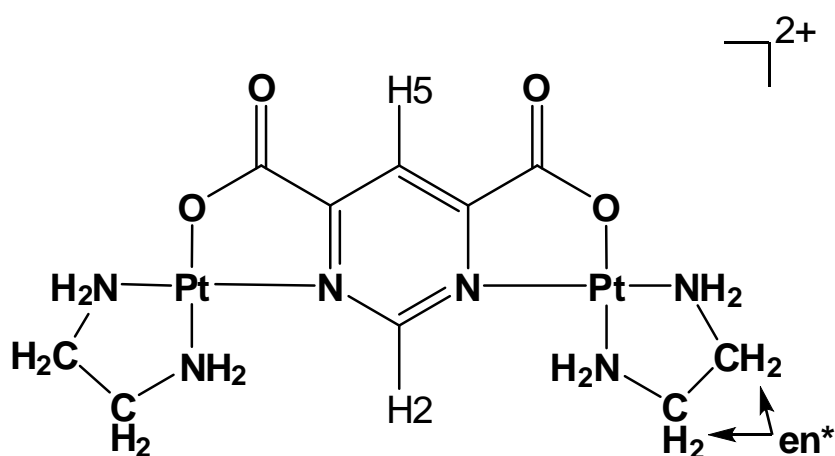


Abb. 3.15: Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2**. Die NMR-relevanten Protonen sind mit H2, H5 und en* gekennzeichnet.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches in D_2O zeigt zwei Signale im Bereich von 8 bis 10 ppm im Verhältnis 1:1 (H2 und H5 in Abb. 3.16) und zwei Signale im Bereich von 2 bis 3 ppm (en* und $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$). Das Dublett bei 9.55 ppm mit $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.17$ Hz zeigt Platin-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 19.5$ Hz. Diese Satelliten erlauben wiederum die Zuordnung des Signals zum Proton H2. Das H5-Signal bei 8.29 ppm ist ebenfalls ein Dublett, mit einer Kopplungskonstanten von $^5J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.17$ Hz. Im Vergleich zu **1** erfahren die Signale der Liganden-Protonen eine sehr geringe Verschiebung. Der Austausch der Ammin-Liganden gegen Ethylendiamin, en, hat praktisch keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der pmdc-Protonen-Signale.

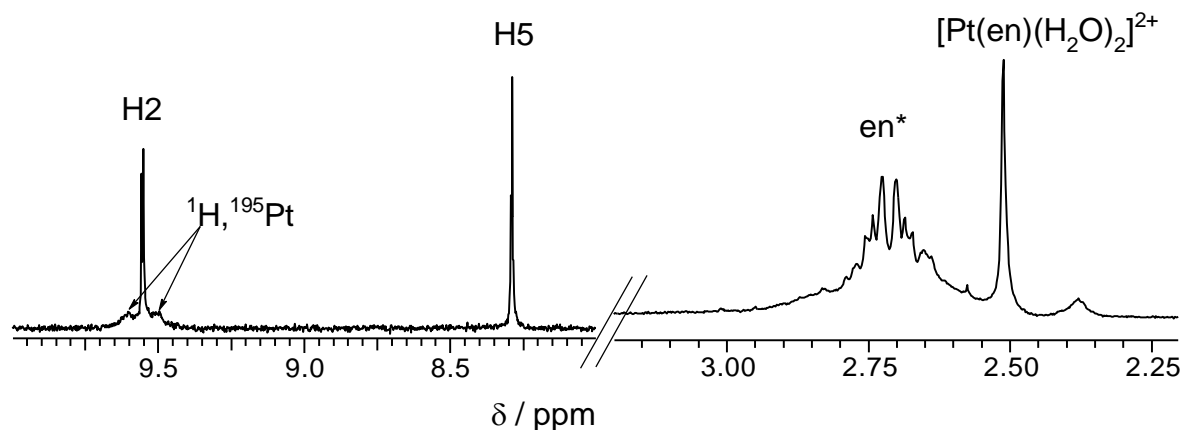


Abb. 3.16: ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 3.5$, 200 MHz. en^* bezeichnet die Protonensignale der en-Liganden in **2**. Ebenfalls enthalten ist der Eduktkomplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Die Signale im Hochfeldbereich stammen von unterschiedlichen $\text{Pt}(\text{en})$ -Einheiten, wie der Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in D_2O zeigt (Abb. 3.17). Das Singulett bei 2.51 ppm kann dem Diaquakomplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zugeordnet werden. Die Protonensignale der en-Liganden in **2** werden als Multipllett bei 2.71 ppm erhalten (en^* in Abb. 3.16 und Abb. 3.17).

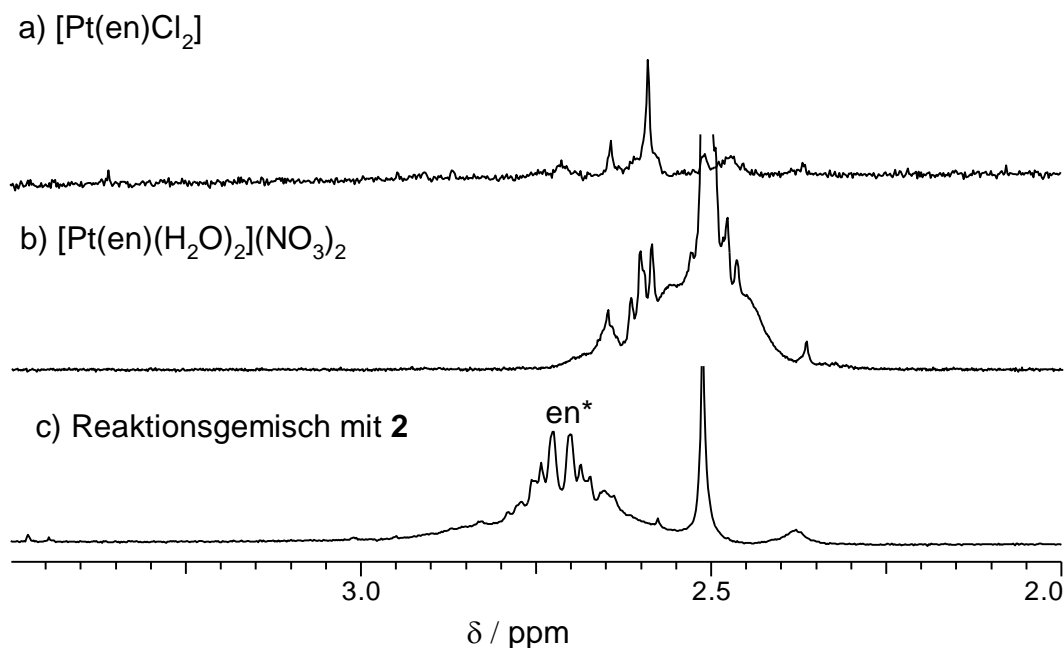


Abb. 3.17: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von a) $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$, b) $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ und c) Reaktionsgemisch mit **2** in D_2O , Standard TSP. a) $\text{pD} = 3.0$, 200 MHz, b) $\text{pD} = 2.9$, 400 MHz, c) $\text{pD} = 3.5$, 200 MHz. Es sind jeweils die Resonanzen der CH_2 -Protonen von en gezeigt.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

Das Massenspektrum des Reaktionsgemisches, gelöst in Wasser, zeigt mehrere Massenpeaks verschiedener Verbindungen. Bei $m/z = 338.03$ wird das zweifach positive Komplexkation $[\{Pt(en)\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ von **2** detektiert ($m/z_{\text{theor.}} = 338,034$). Ebenfalls **2** zugeordnet werden kann der Massenpeak bei $m/z = 738.05$. Bei dieser Masse wird das einfach positiv geladene Addukt des Komplexkations mit Nitrat beobachtet ($m/z_{\text{theor.}} = 738.05$). Der Massenpeak bei $m/z = 413.26$ stammt von einer Verunreinigung durch die verwendeten Kunststoffgeräte.

Bei $m/z = 422.04$ tritt eine einfach positiv geladene Platin-Spezies auf, die als mononuklearer Komplex $[Pt(en)(\text{pmdcH})]^+$ ($m/z_{\text{theor.}} = 422.04$) identifiziert werden kann. Das Natriumaddukt $Na[Pt(en)(\text{pmdc})]^+$ dieses mononuklearen Komplexes wird bei $m/z = 444.02$ detektiert ($m/z_{\text{theor.}} = 444.02$). Weitere nicht zugeordnete Massenpeaks sind im Bereich unter $m/z = 300$ zu beobachten und stellen vermutlich niedermolekulare Salzaddukte dar.

Die Möglichkeit, das nicht reagierte $[Pt(en)(H_2O)_2]^{2+}$ von **2** durch fraktionierte Kristallisation abzutrennen ist nicht gelungen. Ein Versuch, durch Zugabe von NaCl das leichtlösliche $[Pt(en)(H_2O)_2]^{2+}$ in das schwerer lösliche $[Pt(en)Cl_2]$ zu überführen, war auch erfolglos.

3.3 Übergangsmetallkomplexe mit Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdcH₂

Ähnlich wie bei dem Liganden pmdcH₂ wurde Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdcH₂, bisher kaum als Ligand für Übergangsmetallkomplexe beachtet. Eine Studie von Beobide et al. hat die verbrückenden Eigenschaften dieses Liganden an verschiedenen 3d-Übergangsmetallen untersucht^[72]. Bei den durchgeführten Reaktionen mit Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ wurde die Bildung von eindimensionalen Polymerketten beobachtet. Die Metallzentren sind von jeweils zwei Liganden N,O-chelatisiert (Abb. 3.18). Dabei werden nur die äquatorialen Koordinationsstellen belegt, die axialen Bindungsstellen der Metallzentren werden von Ammin- oder Aqualiganden eingenommen. Die Tendenz zur Bildung polymerer Metallkomplexe kann unterdrückt werden, indem vier Bindungsstellen der verwendeten oktaedrischen Metalle blockiert werden. So wurde in derselben Studie bei der Umsetzung von [Mn(phen)₂]²⁺ mit pzdcH₂ der Komplex [{Mn(phen)₂]₂(μ-pzdc)](NO₃)₂ erhalten (phen = Phenanthrolin, nicht gezeigt).

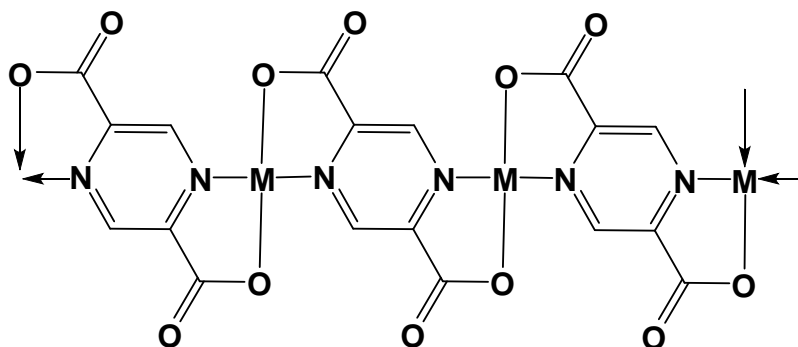


Abb. 3.18: Eindimensionales Polymer [M(μ-pzdc)]_n^[72].

Eine Studie von Brown und Dewar hat unter anderem die Reaktion von K₂[PtCl₄] mit pzdcH₂ unter ammoniakalischen Bedingungen untersucht^[73]. Dabei wurde eine Verbindung der Zusammensetzung Pt*pzdc*4NH₃ erhalten. Die genaue Struktur dieser Verbindung wurde von den Autoren nicht näher beschrieben.

3.3.1 Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **3**

Die Reaktion von pzdcH_2 mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ wird in Wasser durchgeführt. Um den Platin-Eduktkomplex in Lösung zu erhalten und um diesen zu aktivieren wird zunächst der Diaquakomplex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben hergestellt. Nach 14 Tagen wird $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **3** durch Zugabe von NaNO_3 aus der Reaktionslösung ausgefällt. Der erhaltene gelbe, mikrokristalline Feststoff wird durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **3A** identifiziert.

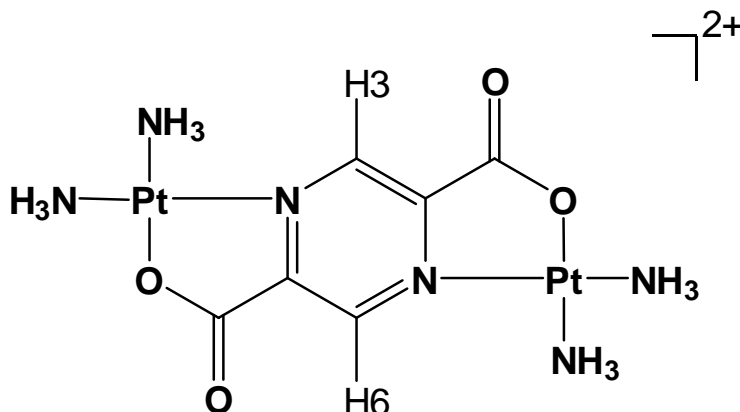


Abb. 3.19: Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **3**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3.20) zeigt ein Singulett bei 9.05 ppm. Dieses Signal besitzt Platin-Satelliten mit einer Kopplung von $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 38.3$ Hz. Die chemische Verschiebung des Signals ist unabhängig vom pD-Wert der Lösung.

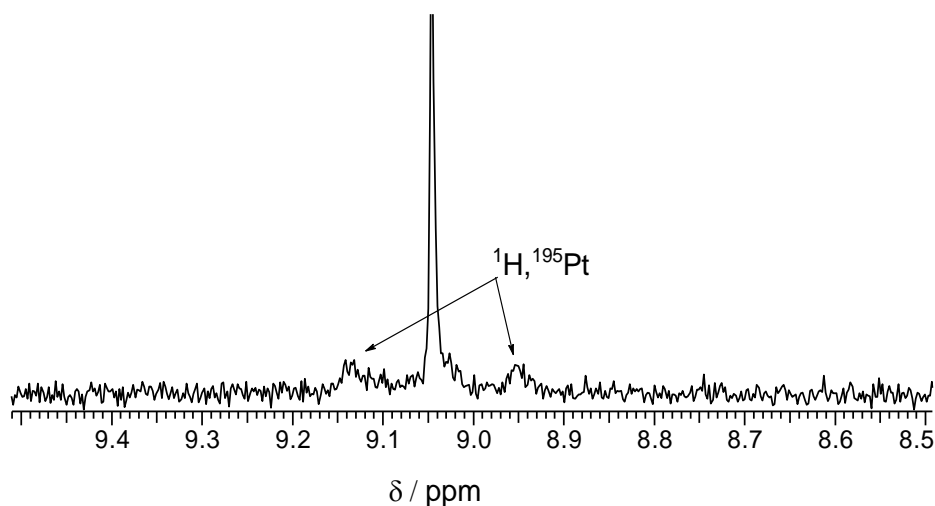


Abb. 3.20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3A** in D_2O , Standard TSP, pD = 4.48, 200 MHz.

Da die beiden Protonen des Liganden eine einzelne Resonanz im Spektrum erzeugen, folgt aus Symmetrieüberlegungen, dass ein centrosymmetrischer Komplex vorliegen muss. röntgenfähige Kristalle von **3A** werden nicht erhalten.

3.3.2 Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **4**

Die Reaktion von pzdcH_2 mit $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ wird in Wasser durchgeführt. Zunächst wird die Diaquaspezies von $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ durch Einsatz eines löslichen Silbersalzes dargestellt. Nach Abtrennen des Silberchlorids und Zufügen des Liganden kann nach 14 Tagen das Produkt der Reaktion, $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **4**, durch Zugabe von NaNO_3 ausgefällt werden. **4** wird durch Elementaranalyse, ^1H -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

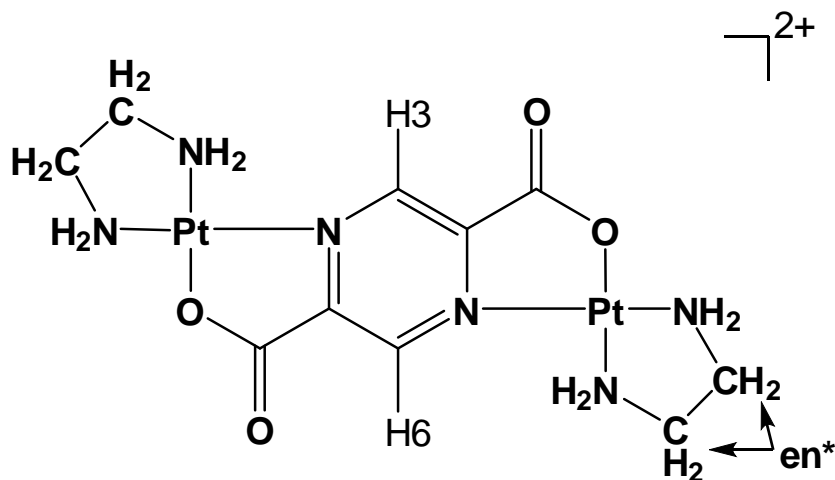


Abb. 3.21: Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **4**. Die NMR-relevanten Protonen sind mit H3, H6 und en^* gekennzeichnet.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** in D_2O zeigt zwei Produktsignale im Verhältnis 1:4 (Abb. 3.22). Das Signal der chemisch äquivalenten H3- und H6-Protonen ist bei 9.05 ppm zu beobachten, das Signal der en-CH_2 -Protonen (en^*) tritt bei einer Messfrequenz von 200 MHz als Multiplett bei 2.73 ppm auf. Beide Signale zeigen Platin-Satelliten, für die Kopplung von H3/H6 mit Platin wird eine Kopplungskonstante von $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 35.0$ Hz gefunden, für die Kopplung der en-CH_2 -Protonen mit dem Platinkern ist $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 45.0$ Hz.

Wird die Messfrequenz erhöht, so ist die Aufspaltung des en-CH_2 -Signals deutlich zu erkennen (Abb. 3.22 b). Es wird ein Multiplett beobachtet mit zwei intensiven Peaks bei 2.72 ppm und 2.74 ppm sowie Peaks geringerer Intensität bei höherem und tieferem Feld. Dies deutet darauf hin, dass die Änderung der Konformation des en-Liganden in **4** eingeschränkt wird, da nicht das übliche, gemittelte Signal der en-Resonanzen in Form eines Singulett beobachtet wird. Bei dieser Messfrequenz sind die Platin-Satelliten nicht zu erkennen, stattdessen wird eine Verbreiterung des Signals beobachtet.

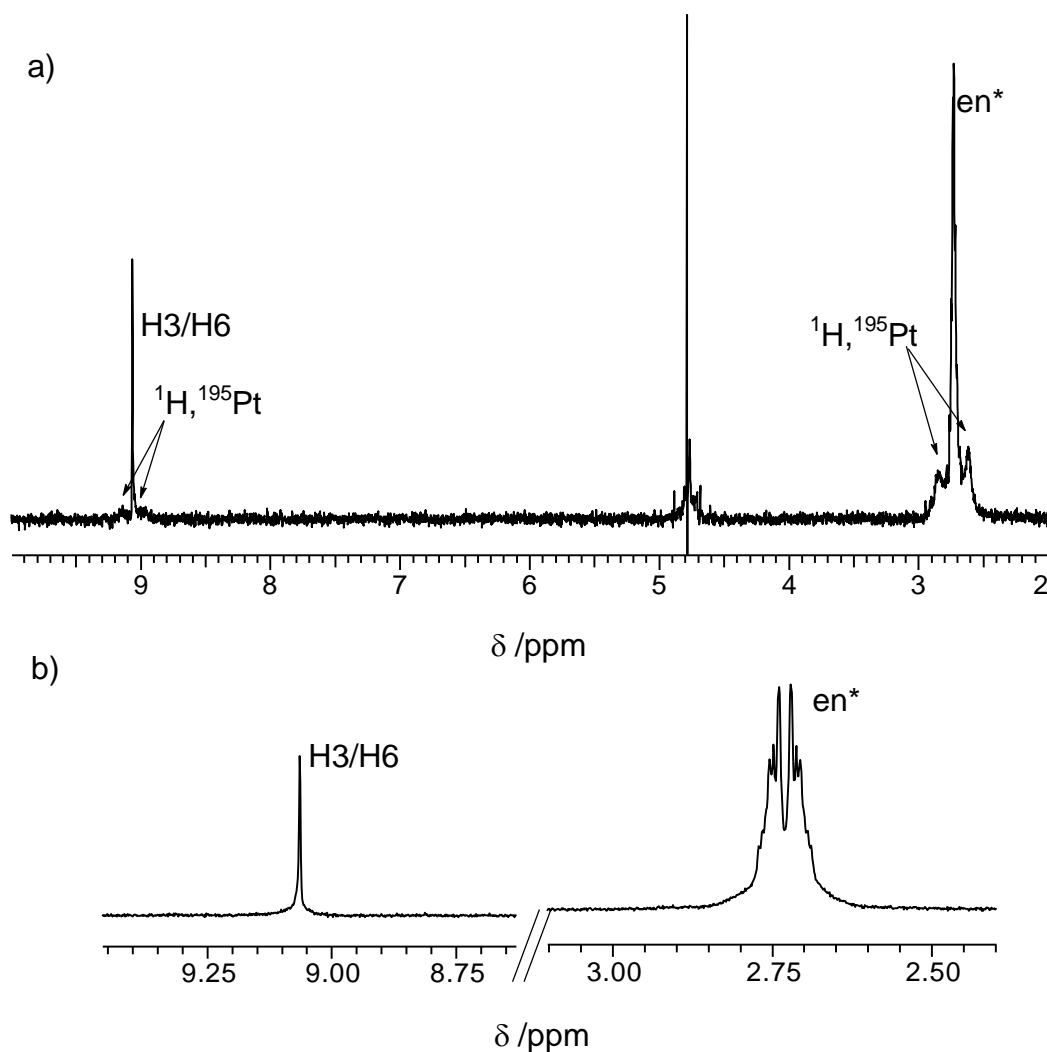


Abb. 3.22: a) ^1H -NMR-Spektrum von **4** in D_2O , Standard TSP, pD = 6.1, 200 MHz. b) Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums von **4** in D_2O , pD = 7.1, 400 MHz.

Beim Vergleich der en- CH_2 -Signale von **4** und **2** können einige Gemeinsamkeiten beobachtet werden. Die chemischen Verschiebungen der en- CH_2 -Signale in beiden Verbindungen sind nahezu identisch (2.73 ppm für **4**, 2,71 ppm für **2**). Auch die Gestalt des Multipletts ist bei beiden Verbindungen ähnlich (Abb. 3.23). Dadurch zeigt sich, dass die deprotonierten Brückenliganden pmdc und pzdc vergleichbare Koordinationsumgebungen für die Pt(en)-Einheiten bieten.

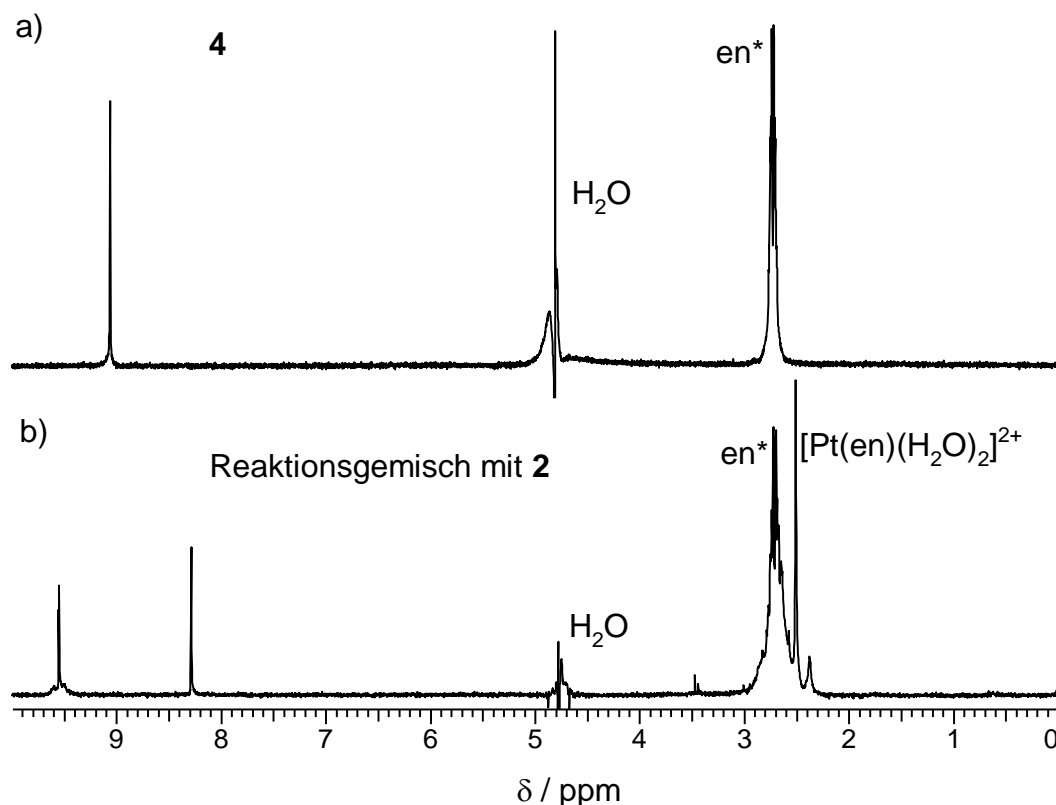


Abb. 3.23: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von a) **4** und b) Reaktionsgemisch mit **2** in D₂O, Standard TSP. a) pD ~ 4, 300 MHz, b) pD = 3.55, 300 MHz.

Der Vergleich der pzdc Protonensignale von **4** und **3** zeigt auch hier eine nahezu identische chemische Verschiebung. Für **3** mit vier Ammin-Liganden wird 9.06 ppm gefunden, mit den en-Liganden in **4** ist der Wert mit 9.05 ppm fast gleich. Dies zeigt, dass die Koordinationsumgebung durch den Brückenliganden unabhängig von den zusätzlich vorhandenen Liganden ist.

Durch Zugabe eines Überschusses verschiedener Salze (Tabelle 3.3) kann **4** aus einer wässrigen Lösung ausgefällt bzw. kristallisiert werden. Auf diese Weise wurden röntgenfähige Kristalle der Salze $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **4A** und $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4B** erhalten.

Tabelle 3.3: Salze zur Präzipitation des Komplexations aus wässriger Lösung von **4**.

Zugesetztes Salz	Fällungsform
NaNO ₃	kristallin
NaCl	amorph
KBr	amorph
KPF ₆	kristallin
NaClO ₄	amorph
Na ₂ SO ₄	amorph

3.3.2.1 Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **4A**

Röntgenfähige Kristalle von **4** konnten aus einer wässrigen Lösung des Feststoffes mit einem Überschuss an NaNO_3 erhalten werden. Das Komplexsalz kristallisiert im monoklinen System mit der Raumgruppe $P_{21/c}$. In der Elementarzelle sind zwei Komplexkationen und vier Nitrat-Anionen enthalten.

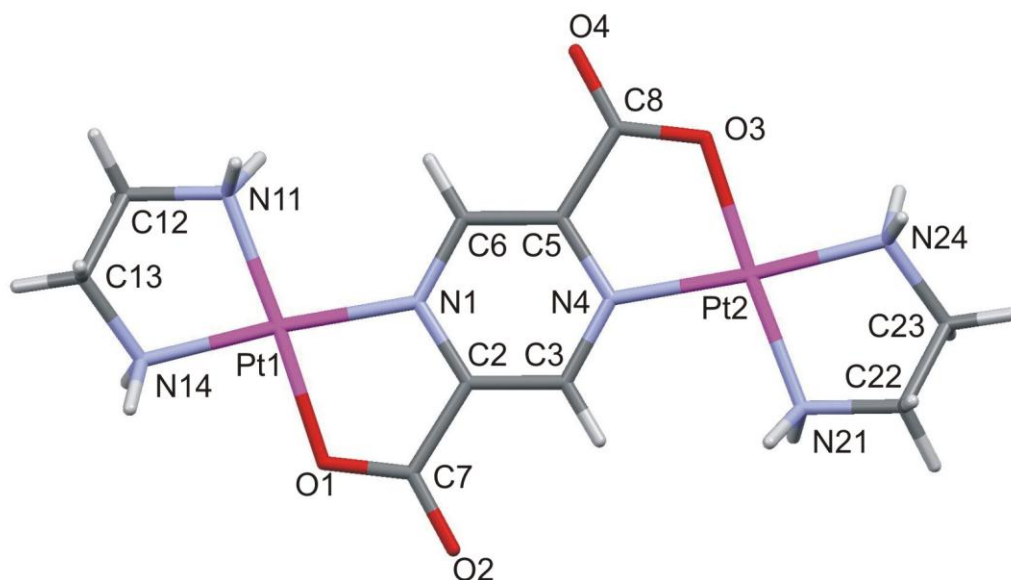


Abb. 3.24: Kristallstruktur des Komplexkations von **4A**. Blick auf die Pyrazin-Ebene.

Das Komplexkation ist centrosymmetrisch, beim Blick entlang der Pyrazin-Ebene (Abb. 3.25) ist deutlich die sehr flache Struktur zu erkennen. Aufgrund der Symmetrie sind z. B. die Abstände Pt1-N1 und Pt2-N4 identisch, gleiches gilt für korrespondierende Winkel (z.B. N1-Pt1-O1 und N4-Pt2-O3).

Die Koordinationsgeometrien an den Platin-Zentren weichen hinsichtlich der Bindungswinkel deutlich von der idealen quadratisch-planaren Geometrie ab. Die Winkel an den Platin-Zentren in den Chelatringen liegen bei ca. 80° (81.4° für $\text{N1-Pt1-O1/N4-Pt2-O3}$ und 82.7° für $\text{N11-Pt1-N14/N21-Pt2-N24}$). Der Winkel $\text{N14-Pt1-O1/N24-Pt2-O3}$ ist mit 94.5° kleiner als der gegenüberliegende Winkel $\text{N11-Pt1-N1/N21-Pt2-N24}$ (101.5°). Diese ungleichmäßige Verteilung der Winkel kann mit den sterischen Anforderungen der Protonen an N11 und C6 bzw. N21 und C3 erklärt werden.

Die Platin-Ligand-Abstände liegen zwischen 2.0 und 2.1 \AA und weisen damit keine weiteren Besonderheiten auf (Tabelle 3.4).

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

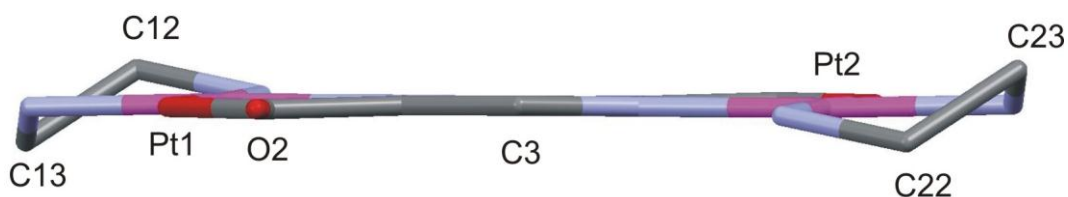


Abb. 3.25: Kristallstruktur des Komplexkations von **4A**. Blick parallel zur Pyrazin Ebene.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **4A**. Aufgrund der Centrosymmetrie der Struktur sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen und Winkel (z.B. ist N1-Pt1 symmetrisch äquivalent zu N4-Pt2) nicht angegeben.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Pt1-N11	2.019(4)	N11-C12	1.492(8)
Pt1-N14	2.004(4)	C12-C13	1.467(8)
Pt1-N1	2.015(5)	C13-N14	1.493(7)
Pt1-O1	2.031(4)	C7-O1	1.267(7)
		C7-O2	1.225(6)
		C2-C7	1.505(7)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N11-Pt1-N14	82.69(17)	N1-Pt1-N14	175.67(16)
N1-Pt1-N11	101.47(17)	N11-Pt1-O1	176.92(16)
N14-Pt1-O1	94.48(16)	C2-N1-Pt1	112.3(3)
N1-Pt1-O1	81.39(15)	C6-N1-Pt1	128.9(4)
O1-C7-O2	125.1(5)		
N1-C2-C7	115.7(5)		
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
N11-Pt1-N1-C6	2.6(5)	O1-Pt1-N14-C13	165.1(4)
N11-C12-C13-N14	50.0(7)		

Die Nitrat-Anionen sind ausschließlich in der Nähe der en-Liganden lokalisiert (Abb. 3.26). Es werden Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Nitrat-Sauerstoffatomen und den Amin-Protonen der en-Liganden beobachtet. Insgesamt befinden sich sechs Nitrat-Anionen auf diese Weise um ein Kation angeordnet.

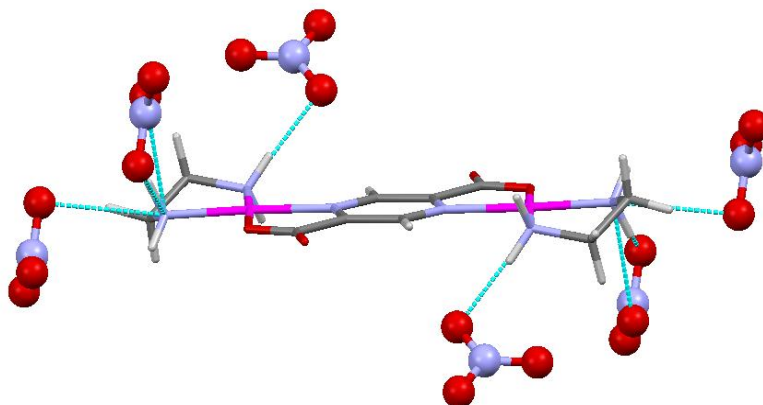


Abb. 3.26: Über Wasserstoff-Brücken gebundene Nitrat-Anionen an das Komplexkation in der Struktur von **4A**.

Ein Komplexkation bildet ebenfalls Wasserstoff-Brückenbindungen zu vier umgebenden Komplexkationen aus. (Abb. 3.27). Jedes der umgebenden Kationen ist über zwei Wasserstoffbrücken gebunden. Als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren dienen die Carboxyl-Sauerstoffatome O2 und O4, als Donoren die Stickstoffatome der en-Liganden (N11, N14, N21 und N24).

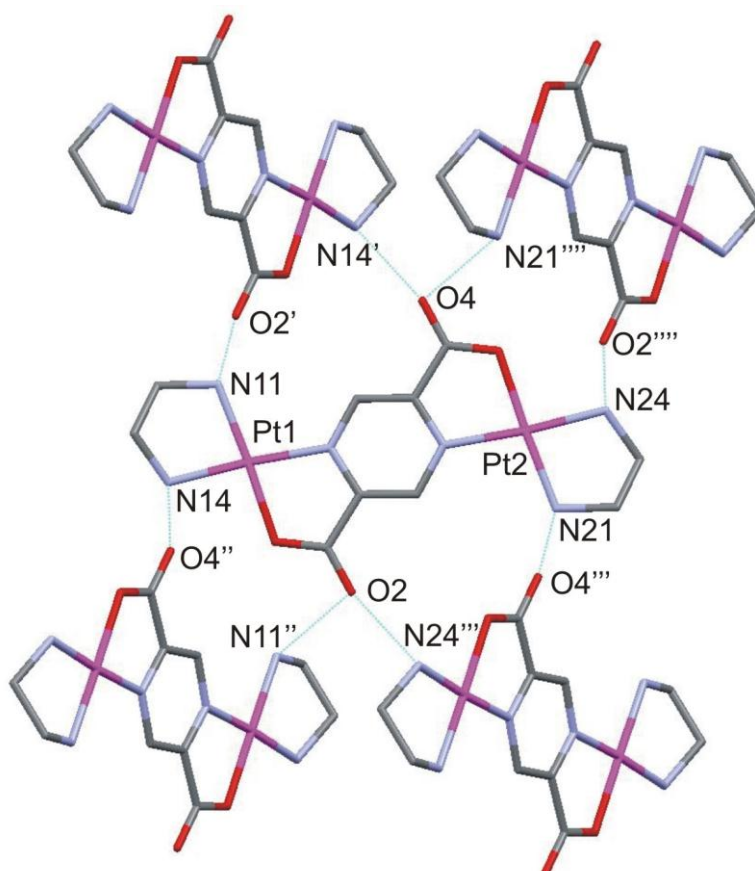


Abb. 3.27: Wasserstoffbrückenbindungen eines Komplexkations mit umgebenden Komplexkationen in der Struktur von **4A**.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

In der Kristallpackung ergibt sich eine Zick-Zack-förmige Anordnung der Komplexkation (Abb. 3.28). Diese Zick-Zack-Stränge liegen parallel in Ebenen zusammen, zwischen diesen Ebenen sind die Nitrat-Anionen lokalisiert. Diese befinden sich in Kanälen die von den Komplexkationen begrenzt werden und entlang der kristallographischen c-Achse liegen. In Richtung der kristallographischen b-Achse werden die Kanäle von en-Liganden begrenzt, in Richtung der a-Achse zum Einen wiederum von en-Liganden, zum Anderen von den pzdc-Liganden.

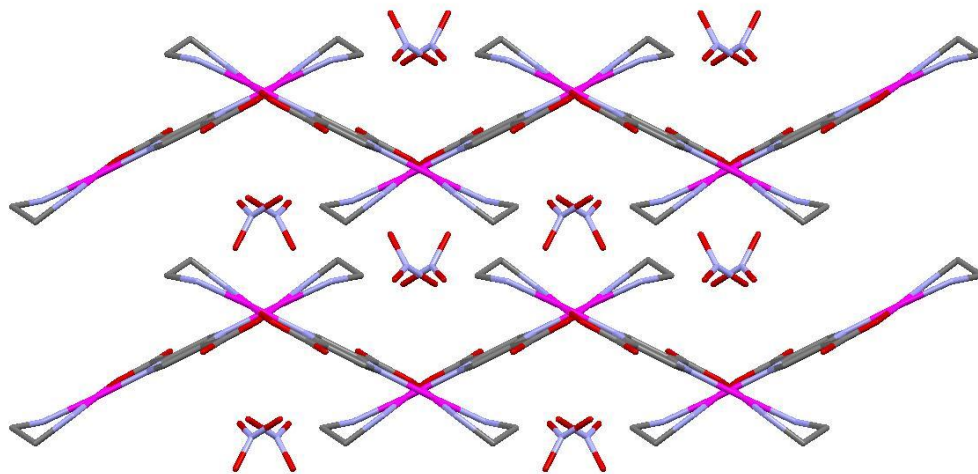


Abb. 3.28: Ausschnitt des Packungsmusters von **4A**. Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

3.3.2.2 Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4B**

Röntgenfähige Kristalle von **4B** konnten aus einer wässrigen Lösung von **4A** mit einem Überschuss an KPF_6 erhalten werden. Das Komplexsalz kristallisiert im triklinen System mit der Raumgruppe P_{-1} . In der Elementarzelle sind ein Komplexkation, zwei Hexafluorophosphat-Anionen und zwei Wassermoleküle enthalten.

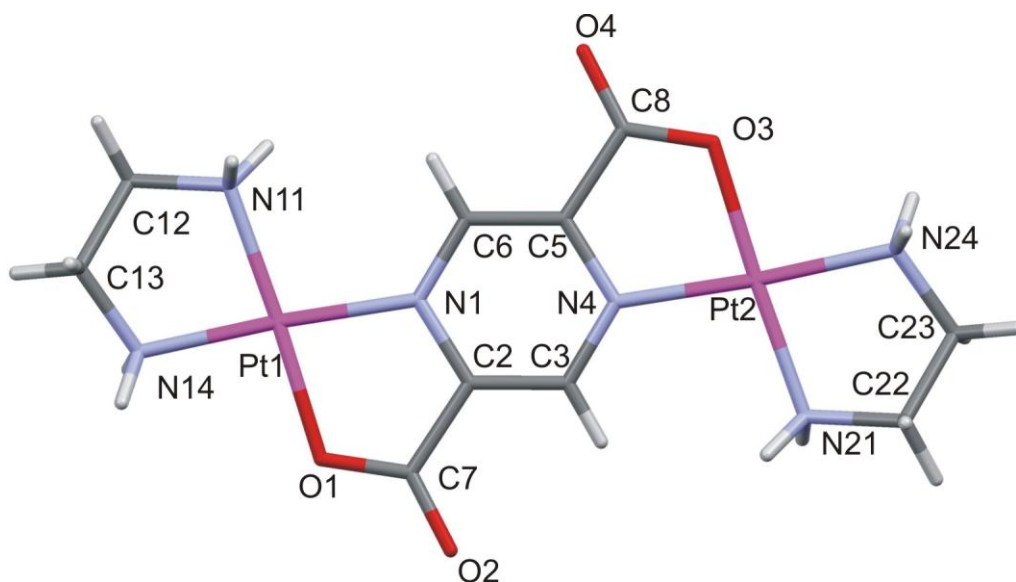


Abb. 3.29: Kristallstruktur des Komplexkations von **4B**. Blick auf die Pyrazin-Ebene.

Wie in **4A** sind die beiden Platin-Zentren über die Pyrimidin-Stickstoffatome und die Carboxylat-Sauerstoffatome gebunden.

Die Koordinationsgeometrie in **4B** ist vergleichbar mit der von **4A**. Es zeigt sich damit, dass die Geometrie des Komplexkations kaum von dem vorliegenden Anion beeinflusst wird.



Abb. 3.30: Kristallstruktur des Komplexkations von **4B**. Blick parallel zur Pyrazin Ebene.

Beim Blick parallel zu der Pyrazin-Ebene (Abb. 3.30) ist wieder die flache Struktur des Kations erkennbar. Wie bei **4A** reichen die en- CH_2 -Gruppen aus der Molekülebene heraus. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Kapitel 3: Dinukleare Platin-Komplexe als mögliche G-Quadruplex-Liganden

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **4B**. Aufgrund der Centrosymmetrie der Struktur sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen und Winkel (z.B. ist N1-Pt1 symmetrisch äquivalent zu N4-Pt2) nicht angegeben.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Pt1-N11	2.032(6)	N11-C12	1.478(9)
Pt1-N14	2.022(6)	C12-C13	1.494(10)
Pt1-N1	2.001(6)	C13-N14	1.480(9)
Pt1-O1	2.017(5)	C7-O1	1.278(9)
		C7-O2	1.223(8)
		C2-C7	1.511(9)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N11-Pt1-N14	82.8(2)	N1-Pt1-N14	176.2(2)
N1-Pt1-N11	100.7(2)	N11-Pt1-O1	177.5(2)
N14-Pt1-O1	94.7(2)	C2-N1-Pt1	112.6(4)
N1-Pt1-O1	81.8(2)	C6-N1-Pt1	130.1(5)
O1-C7-O2	126.0(6)		
N1-C2-C7	114.8(6)		
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
N11-Pt1-N1-C6	0.7(6)	O1-Pt1-N14-C13	165.5(5)
N11-C12-C13-N14	49.6(8)		

Die Komplexkationen sind über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonyl-Sauerstoffatomen und den en-Stickstoffatomen assoziiert. Dabei werden zwischen zwei Kationen zwei Wasserstoffbrücken beobachtet. Weiterhin werden zwei verschiedene Arten von Wasserstoffbrücken-Mustern ausgebildet, was damit zusammenhängt, dass die Kationen über verschiedene "Kanten" verfügen (Abb. 3.31 a). Die in der Abbildung rot markierte "kurze" Kante umfasst die Carboxylat-Sauerstoffe und ein en-Stickstoffatom. Diese Atome befinden sich in der Koordinationssphäre eines Platin-Zentrums. Die "lange", blau markierte Kante enthält dagegen das Carbonyl-Sauerstoffatom der Carboxylat-Funktion des einen Platins und den en Liganden des anderen Platins.

Ein einzelnes Kation ist auf diese Weise von vier weiteren Kationen umgeben (Abb. 3.31 b). Zwei dieser Kationen sind über die "langen" Kanten gebunden, die anderen beiden sind über die "kurzen" Kanten gebunden.

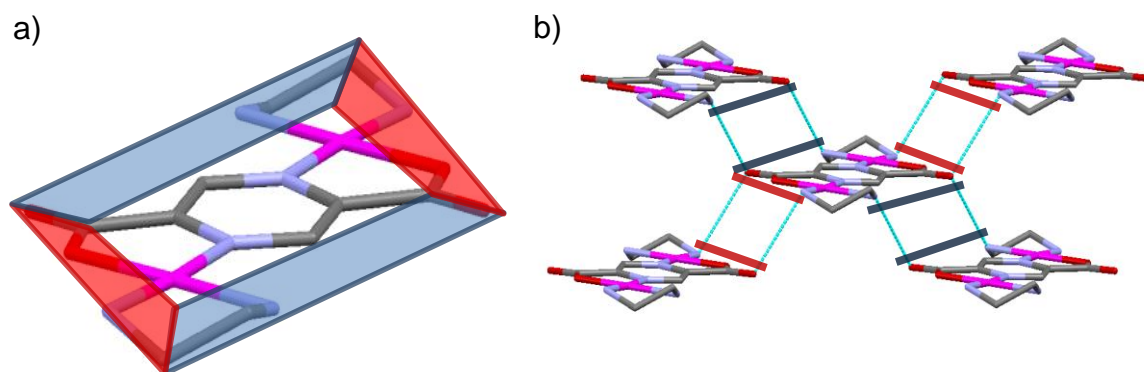


Abb. 3.31: a) Markierung der langen (blau) und der kurzen (rot) Kanten des Komplexkations von **4B**. b) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexkationen über die beiden verschiedenen Kanten.

Die Wasserstoffbrückenbindungen liegen nicht in der Komplexebene, so dass die Kationen zu einer Treppen-Struktur angeordnet sind (Abb. 3.32). Der Winkel zwischen der Komplexebene und den Wasserstoffbrücken entlang der "kurzen" Kante beträgt 52.5° . Ein größerer Winkel wird zwischen der Komplexebene und den Wasserstoffbrücken der "langen" Kante gemessen (76.7°).

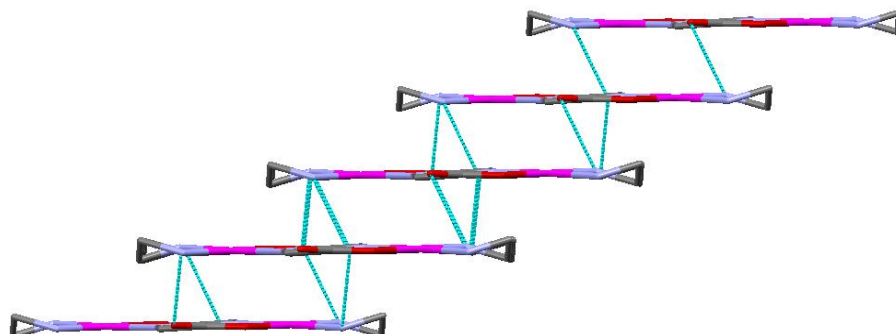


Abb. 3.32: Treppenstruktur der Komplexkationen in **4B**. Blick auf die lange Kante (Abb. 3.31a) der Komplexkationen.

Die Hexafluorophosphat-Anionen und die Wassermoleküle sind ober- bzw. unterhalb dieser Treppenstruktur angeordnet (Abb. 3.33). Der kleinste Abstand eines Anions zum nächsten Atom des Kations beträgt 2.87 \AA (C3-F-PF₅). Durch diese Wasser-Anionen-Ebene werden zwei "Kationentreppen" voneinander getrennt.

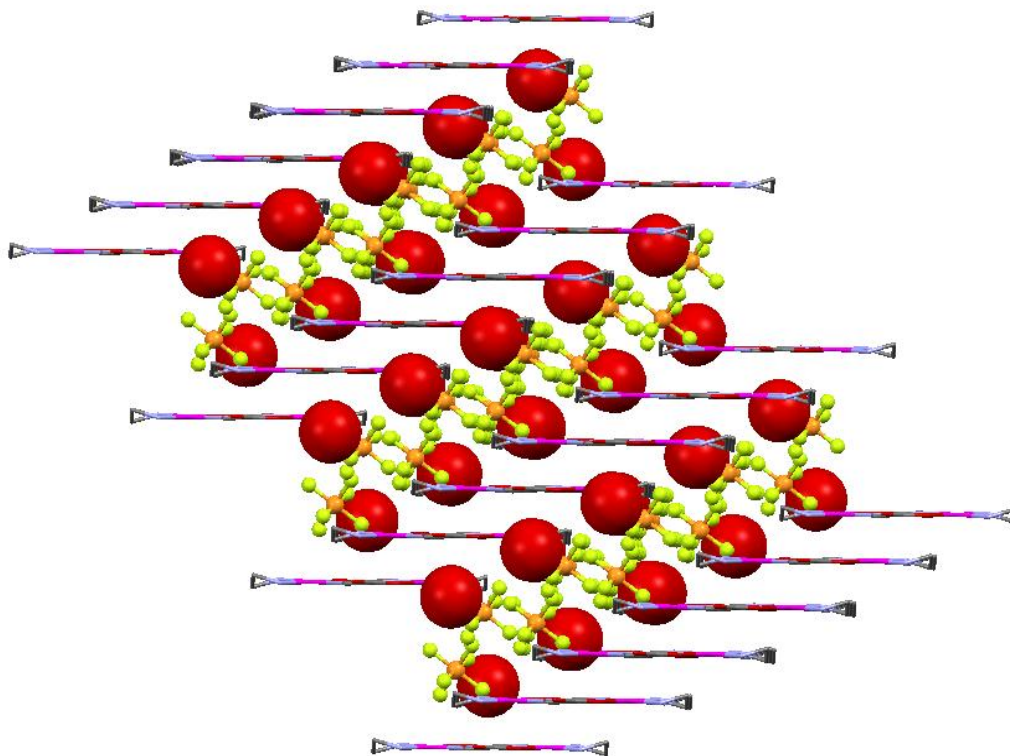


Abb. 3.33: Ausschnitt aus der Packung der Kristallstruktur von **4B**. Gut zu erkennen ist die Verteilung der Wassermoleküle und PF_6^- -Anionen um die Kationen-Treppenstruktur. Blick auf die lange Kante (Abb. 3.31 a) der Komplexkationen.

3.4 Übergangsmetallkomplexe mit 2,3-bis(pyridin-2-yl)pyrazin, bppz

Die ersten Übergangsmetallkomplexe, in denen bppz zwei Metallzentren verbrückt, wurden 1990 von G. Denti beschrieben^[74]. In dieser Studie wurden Ruthenium-Komplexe synthetisiert und photo- sowie magnetochemisch charakterisiert. Das Interesse an bppz und vergleichbaren verbrückenden Liganden bestand darin, dass photochemisch aktive Metallzentren miteinander gekoppelt werden sollten. Diese supramolekularen Architekturen können zum Energietransfer räumlich entfernter Reaktionszentren oder zur photoinduzierten Ladungstrennung verwendet werden. Die Struktur eines Bis-Ruthenium-Komplexes dieser Art wurde 2007 aufgeklärt^[75]. bppz ist in diesem Komplex stark verzerrt und nimmt eine nicht-planare Konformation ein (Abb. 3.34). Die Ebenen der Pyridinringe stehen in einem Winkel von ca. 50° zueinander.

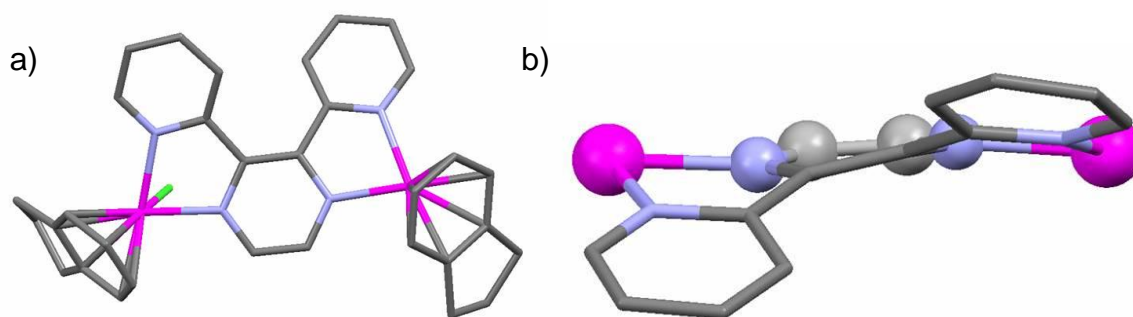


Abb. 3.34: a) Kristallstruktur von $[\{RuCl(\eta^6\text{-Indan})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{2+}$ ^[75]. b) Darstellung des verbrückenden Liganden bppz in $[\{RuCl(\eta^6\text{-Indan})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{2+}$. Die Indan- und Chlorido-Liganden sind nicht gezeigt.

Trotz der Nicht-Planarität dieses Komplexes bindet dieser an DNA, wie in der gleichen Studie gezeigt wurde. Es bildet sich eine kovalente Bindung zwischen einem Ruthenium-Zentrum und Nucleobasen der DNA, nicht-kovalente Wechselwirkungen mit der DNA werden für diesen Komplex nicht beschrieben.

Bereits vier Jahre vor dieser Studie wurde ein dinuklearer Platin-Ruthenium-Komplex mit bppz beschrieben und spektroskopisch charakterisiert (Abb. 3.35)^[76]. Auch dieser heterometallische Komplex bindet an DNA, es wird in der Studie vorgeschlagen, dass die Chlorido-Liganden des Platin-Zentrums hydrolysiert werden und der hydrolysierte Komplex, ähnlich wie bei *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, koordinativ an Nucleobasen bindet.

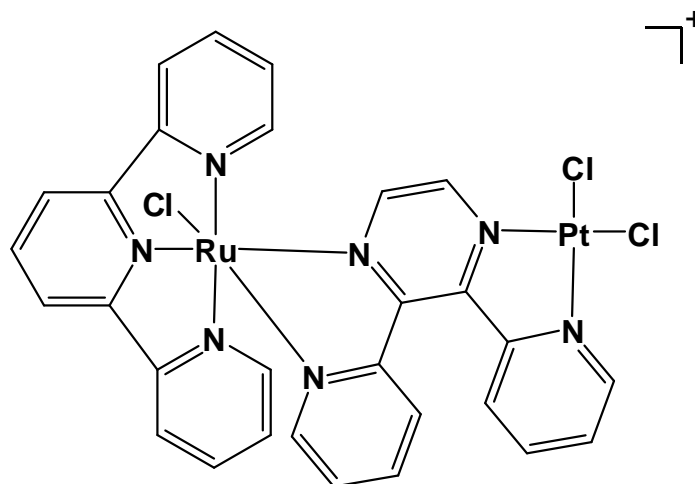


Abb. 3.35: Dinuklearer Platin-Ruthenium-Komplex $[\text{Ru}(2,2':6',2''\text{-terpyridin})\text{Cl}(\mu\text{-bpy})\text{PtCl}_2]^+^{[76]}$.

Homonukleare Platin-Komplexe mit bpy sind ebenfalls bereits beschrieben worden. In den meisten Fällen handelt es sich jedoch um mononukleare Komplexe, bei denen Platin über N1,N1' gebunden ist (Abb. 3.36 a)^[77,78].

Von S. Rubino et al. stammt die Beschreibung eines trinuklearen Platin-Komplexes mit zwei bpy Liganden, bei dem zwei Metallzentren über N1,N1' chelatisiert sind, während das dritte Metallzentrum über N4 die beiden Liganden verbrückt (Abb. 3.36 b)^[79]. Dieser Komplex wurde durch NMR-spektroskopische und elementaranalytische Methoden von den Autoren charakterisiert.

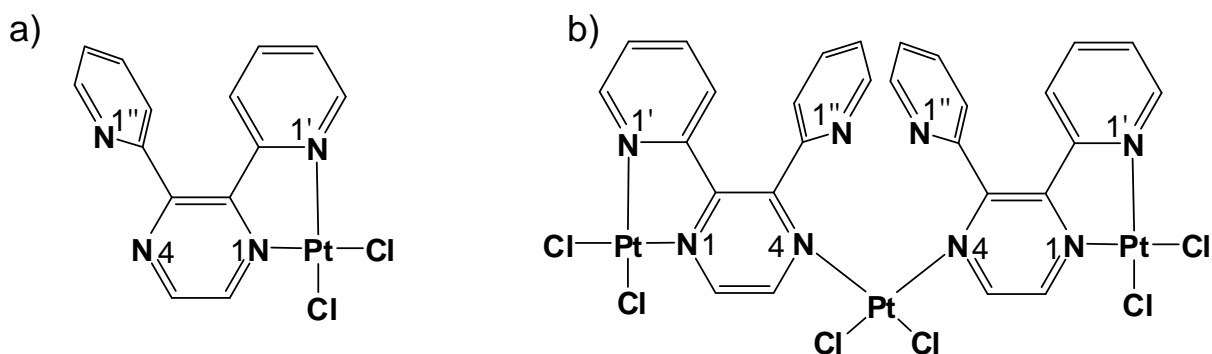


Abb. 3.36: a) Beispiel eines N1,N1'-komplexierten bpy-Platin-Komplex^[77]. b) Trinuklearer Platin-Komplex mit bpy in verbrückender und chelatisierender Funktion^[79].

3.4.1 Reaktion von bppz mit *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

Wie bei den Verbindungen **1** und **3** wird zunächst die Reaktion von *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] mit dem Liganden bppz untersucht. Es zeigt sich, dass die hydrolysierte Spezies *cis*-[Pt(NH₃)₂(H₂O)₂]²⁺ zu einer Vielzahl von Produkten führt, die NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden können. Die Trennung dieser Produkte durch Kristallisation ist ebenfalls nicht möglich.

Statt des hydrolysierten Komplexes wird daraufhin der neutral Komplex *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] als Edukt verwendet. Die Reaktion in wässriger Lösung führt zu der Bildung weniger, gut löslicher Produkte in Wasser.

Werden zwei Äquivalente *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] mit bppz in D₂O bei 40 °C umgesetzt, so ist nach wenigen Stunden die Bildung mehrerer Produkte ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtbar (# in Abb. 3.37 a). Die Signale dieser Produkte weisen keine Singulett auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um unsymmetrische Komplexe des bppz, mit ähnlichen Strukturen wie dem von Rubino beschriebenen Komplex [{PtCl₂(bppz)}₂(μ-PtCl₂)] handelt (Abb. 3.36 b).

Nach drei Tagen (Abb. 3.37 b) ist die Bildung eines symmetrischen Produktes (▲) zu beobachten. Die Intensität dieser Signale nimmt im weiteren Verlauf der Reaktion zu. Nach acht Tagen liegt dieses Reaktionsprodukt als Hauptprodukt vor. Dass es sich um ein symmetrisches Produkt handelt ist daran zu erkennen, dass für die zehn Protonen des Liganden bppz nur fünf Signale beobachtet werden, darunter ein Singulett, das den H5/H6-Protonen zugeordnet werden kann.

Für das Hauptprodukt (▲) wird das Singulett bei einer Verschiebung von 9.05 ppm gefunden. Ein Dublett liegt stärker Tieffeld-verschoben bei 9.4 ppm. Die anderen drei Signale sind im Vergleich zu dem Singulett Hochfeld-verschoben. Ein Protonensignal liegt bei 8.2 ppm, die beiden Anderen sind zu einem Multipllett überlagert und haben eine Verschiebung von 7.8 – 7.9 ppm.

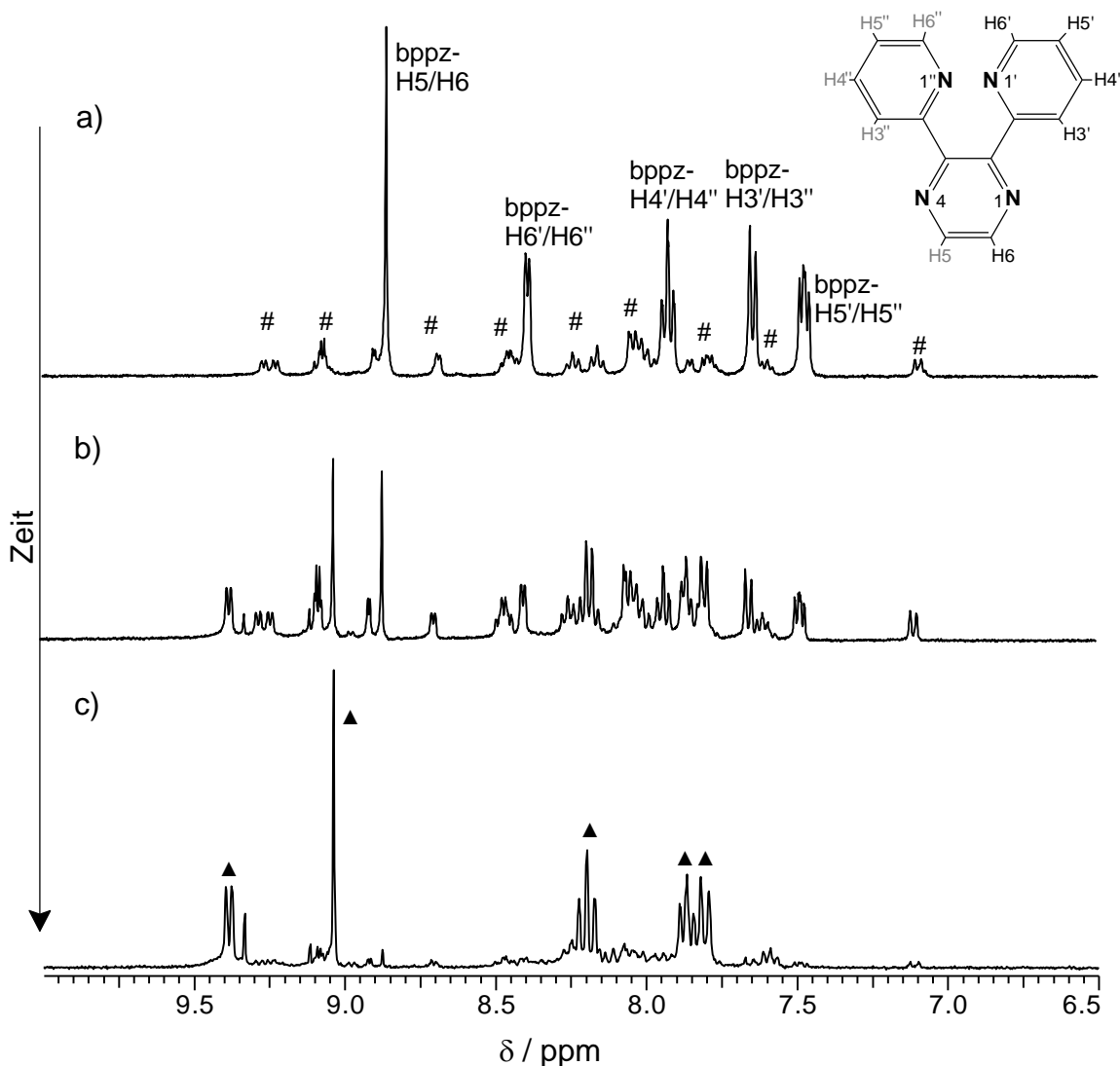


Abb. 3.37: Zeitabhängige ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von bppz mit *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in D₂O, Standard TSP, aufgenommen nach a) 1 Tag b) 3 Tagen c) 7 Tagen. pD = 8.5, a), b) 400 MHz, c) 300 MHz.

Die sehr starke Tieffeldverschiebung eines Dubletts und die nur geringe Verschiebung des Singulets im Vergleich zu dem freien Liganden legen den Schluss nahe, dass die Komplexierung von Platin ausschließlich durch die Pyridin-Stickstoffe geschieht (Strukturvorschlag in Abb. 3.38).

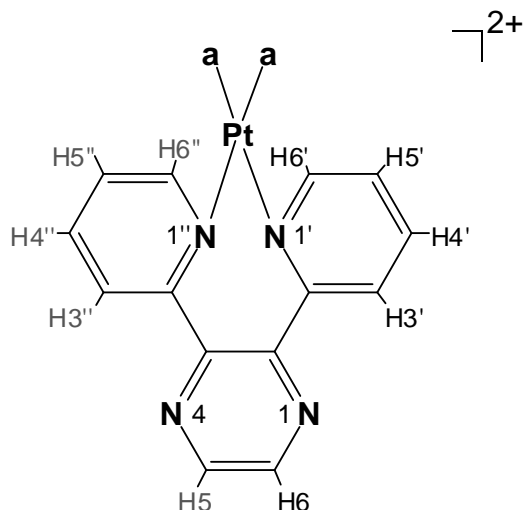


Abb. 3.38: Mögliche Struktur des in den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 3.37) beobachteten Hauptproduktes. Die chemisch äquivalenten Protonen sind grau markiert, a = NH_3 .

Um weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse und die Komplexstöchiometrie zu erhalten, wird ein Platin-Eduktkomplex verwendet, in dem der Ligand nicht-azide Protonen besitzt. Diese tauschen in D_2O nicht gegen Deuterium aus und können im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden. Dadurch wird es möglich, aus der Integration und Lage dieser Liganden-Signale Informationen darüber zu erhalten, wie viele Liganden und damit wie viele Platin-Zentren in einem Komplex mit bppz vorliegen.

Ein geeigneter Aminligand ist Ethylendiamin, en, der bereits bei der Synthese von **2** und **4** eingesetzt wurde. Der Ligand verfügt über vier nicht-azide Protonen und reagiert mit Platin zu einem stabilen Chelatkomplex. Die Verschiebung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum liegt in D_2O im Bereich von 2.5 ppm, so dass es nicht zu einer Überlagerung von bppz- und en-Signalen kommen sollte.

3.4.2 Synthese von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5**

Die Synthese wird mit dem Diaquakomplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und bppz in Wasser durchgeführt. Nach acht Tagen Reaktionszeit bei 40 °C kann nach Entfernen des Lösemittels ein roter Feststoff isoliert werden, der die beiden Komplexe $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** und $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6** enthält (Abb. 3.39).

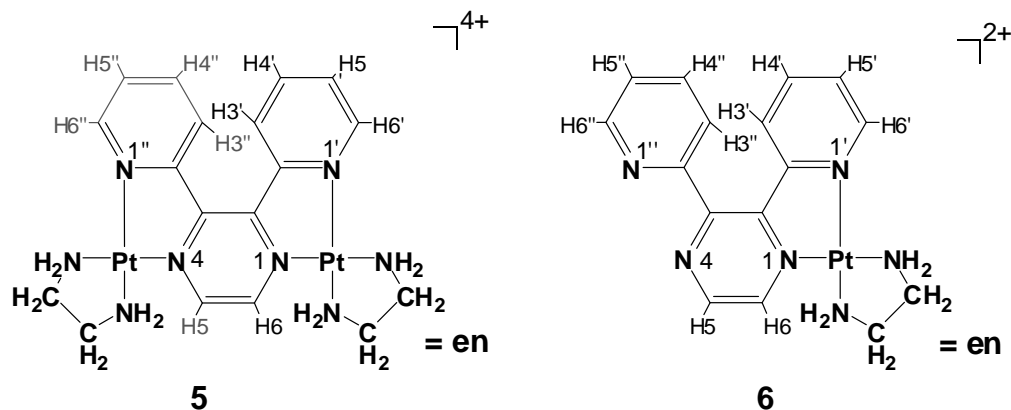


Abb. 3.39: Struktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** und vorgeschlagene Struktur von $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6**.

Wird der isolierte Feststoff in Wasser gelöst und mit einem Überschuss NaClO_4 behandelt, so kann nach einem Tag ein hellbrauner Feststoff abgetrennt werden, der **6** mit Verunreinigungen enthält.

Die verbleibende rötliche Lösung wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand in D_2O aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes (Abb. 3.40) zeigt neben geringen Verunreinigungen die bppz-Signale von **5** im Bereich von 7 bis 10 ppm und ein en-Signal bei 2.97 ppm.

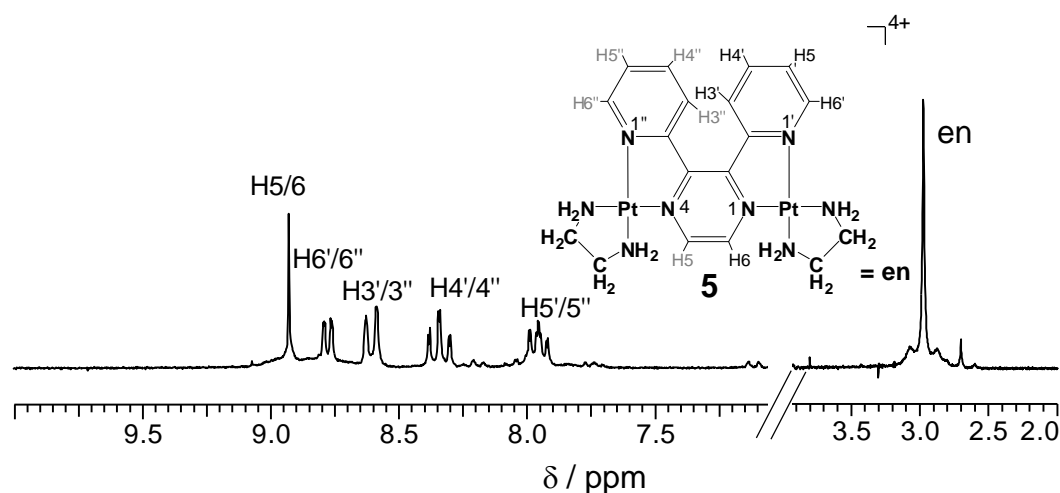


Abb. 3.40: ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes nach Abtrennung von **6** in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 3.5$, 200 MHz. Neben Verunreinigungen sind die Signale von **6** als Hauptsignal enthalten.

Das H5/H6 Singulett ist bei 9.08 ppm zu finden, das Dublett bei 8.86 ppm kann als H6'/H6''-Proton Signal identifiziert werden. Bei dem Vergleich der Integrale zeigt sich, dass dieses Signal im Vergleich mit den Hochfeld-verschobenen Signalen von **5** eine geringere Intensität hat. Dies deutet auf nicht detektierte ^{195}Pt -Satelliten hin. Das zweite Dublett bei 8.66 ppm ist das H3'/H3''-Protonen Signal.

Das H4'/H4''-Signal ist in Form eines Multipletts bei 8.33 ppm vorhanden, das H5'/H5''-Signal bei 7.96 ppm.

Die en-Resonanz bei 2.97 ppm besitzt $^1\text{H},^{195}\text{Pt}$ -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 40.3 Hz. Die en-Resonanz steht in einem Verhältnis von 8:10 zu den bppz-Signalen. Dies zeigt, dass zwei Pt(en)-Einheiten an den bppz-Liganden binden.

Eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale von **5** ist in Tabelle 3.6 gegeben.

Tabelle 3.6: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **5** in D_2O , Standard TSP, pD = 3.5, 200 MHz.

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
bppz	H5/6	8.93	-	-
	H6'/6''	8.76	5.86	0.78
	H3'/3''	8.61	8.21	
	H4'/4''	8.35	8.21, 8.21	1.56
	H5'/5''	7.95	7.82, 5.86	1.17
en	CH_2	2.97		

Ein ESI-Massenspektrum des Feststoffes in Acetonitril bestätigt den Strukturvorschlag für **5** in Abb. 3.39. Bei $m/z = 282.2$ wird das dreifach positiv geladene Addukt $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})](\text{ClO}_4)^{3+}$, $[\mathbf{5}-(\text{ClO}_4)]^{3+}$, ($m/z_{\text{theor}} = 282.0$) detektiert. Weitere Massenpeaks im Bereich unter $m/z = 200$ sind verschiedene Salzaddukte des Lösemittels mit dem enthaltenen NaClO_4 .

Der aus der Reaktionslösung durch Zusatz von NaClO_4 abgetrennte Feststoff ist in reinem D_2O gut löslich und enthält neben Verunreinigungen den Komplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6**. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 3.41) zeigt zehn Resonanzen im Bereich von 7 bis 10 ppm, die teilweise überlagert sind. Diese Signale stammen von den bppz-Protonen in **6**. Die genaue Signalzuordnung wird für den mononuklearen Komplex nicht vorgenommen. Zusätzlich ist eine en-Resonanz bei 2.95 ppm enthalten, die in einem Integralverhältnis von 4:10 mit den Resonanzen des bppz steht, das heißt, eine Pt(en)-Einheit ist an bppz gebunden, entsprechend dem Strukturvorschlag für **6** in Abb. 3.39.

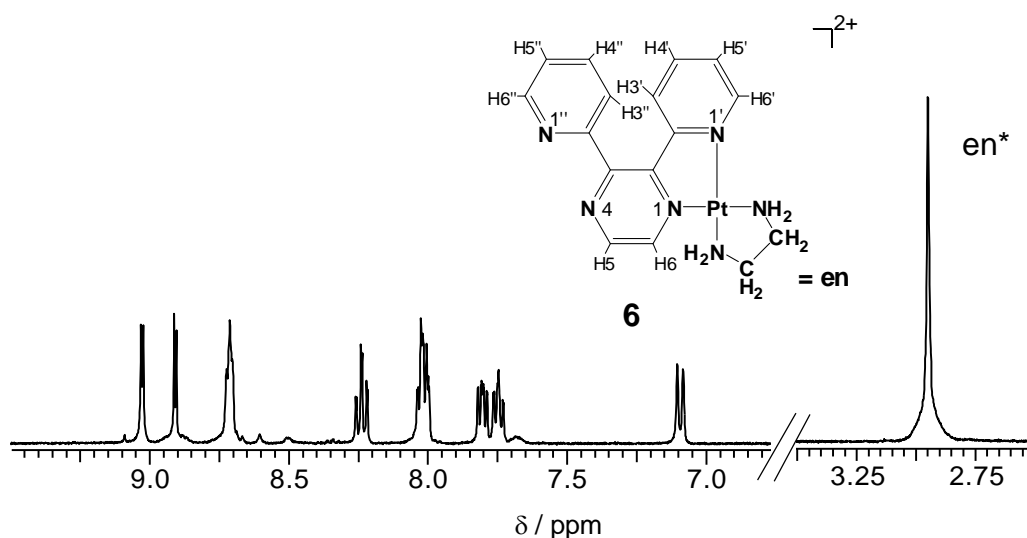


Abb. 3.41: ^1H -NMR-Spektrum des mit NaClO_4 gefällten Komplexes $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6** in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 3.5$, 400 MHz.

Ein zusätzlich aufgenommenes Massenspektrum von **6** in Acetonitril zeigt den Massenpeak des protonierten Liganden bppzH^+ bei $m/z = 235.0$ ($m/z_{\text{theor}} = 235.09$). Bei $m/z = 488,2$ wird ein einfach positiv geladener Platin-Komplex detektiert, die als deprotoniertes $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})-\text{H}]^+$, $[\mathbf{6}-\text{H}]^+$, ($m/z_{\text{theor}} = 488.11$) identifiziert werden kann. Der zweifach positiv geladene Komplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$, $[\mathbf{6}]^{2+}$, wird bei $m/z = 244,0$ ($m/z_{\text{theor}} = 244,56$) detektiert. Diese Interpretation des Massenspektrums ist konsistent mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen und belegt, dass das Reaktionsprodukt **6** die in Abb. 3.39 gezeigte Struktur hat.

6 kann mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in D_2O zu **5** umgesetzt werden. Diese Reaktion wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Bereits zwei Stunden nach Zugabe des Diaqua-Komplexes sind Resonanzen von **5** zu beobachten (Abb. 3.42 a). Nach einem Tag Reaktionszeit ist die Reaktion nahezu vollständig abgeschlossen und nur noch geringe Reste von **6** werden in der Probe beobachtet (Abb. 3.42 b).

Es zeigt sich somit, dass der dinukleare Komplex **5** sowohl direkt als auch über die Zwischenstufe des mononuklearen Komplex **6** erhalten werden kann.

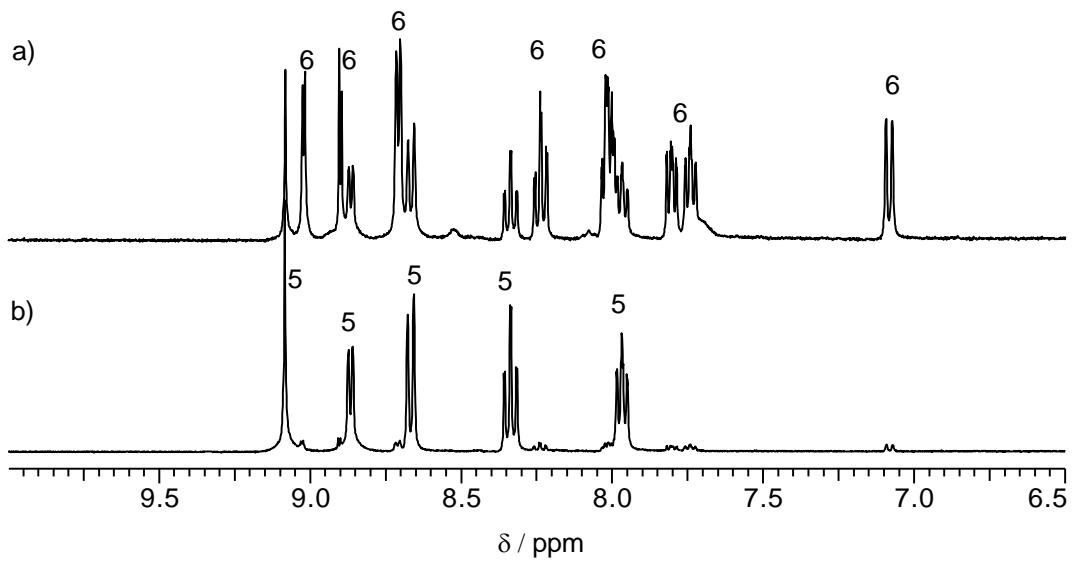


Abb. 3.42: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **6** mit [Pt(en)(H₂O)₂]²⁺ a) nach 2 Stunden, b) nach 1 Tag in D₂O, Standard TSP, pD = 3.5, 400 MHz.

3.4.2.1 Vorläufige Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5**

Aus einer Natriumchlorid-haltigen Lösung die $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** enthält werden durch langsames Verdunsten bei Raumtemperatur Kristalle des Komplexkations mit Chlorid als Gegenion erhalten. Die erhaltenen Kristalle sind nur von geringer Qualität, sodass eine genaue Betrachtung der Struktur des Komplexkations bzw. des erhaltenen Salzes nicht möglich ist.

Es zeigt sich aber, dass die Platin-Zentren in **5** wie vermutet über N1,N1' bzw. N4,N1'' von bppz koordiniert sind (Abb. 3.43 a). Wie in vergleichbaren Metallkomplexen ^[75,80] ist der Pyrazinring des Liganden stark verzerrt. Der Torsionswinkel N1-C2-C3-N4 beträgt 22.6°. Dadurch sind die Platin Koordinationsebenen nicht koplanar sondern schneiden sich in einem Winkel von 35.8° (Abb. 3.43 b).

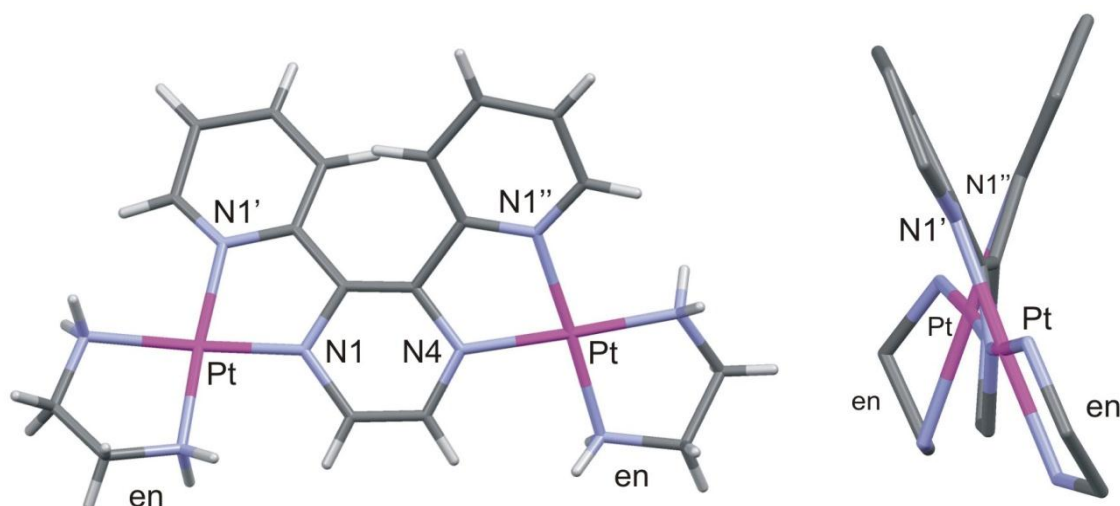


Abb. 3.43: Vorläufige Kristallstruktur von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5**, die Anionenpositionen können nicht bestimmt werden. a) Sicht entlang der kristallographischen b-Achse. b) Sicht entlang der kristallographischen c-Achse. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit den heteroaromatischen Liganden Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH_2 , Pyrazin-2,5-dicarbonsäure, pzdcH_2 und 2,3-Bis(Pyridin-2-yl)pyrazin, bppz dinukleare Platin(II)-Komplexe mit den Liganden in verbrückender Funktion synthetisiert werden können.

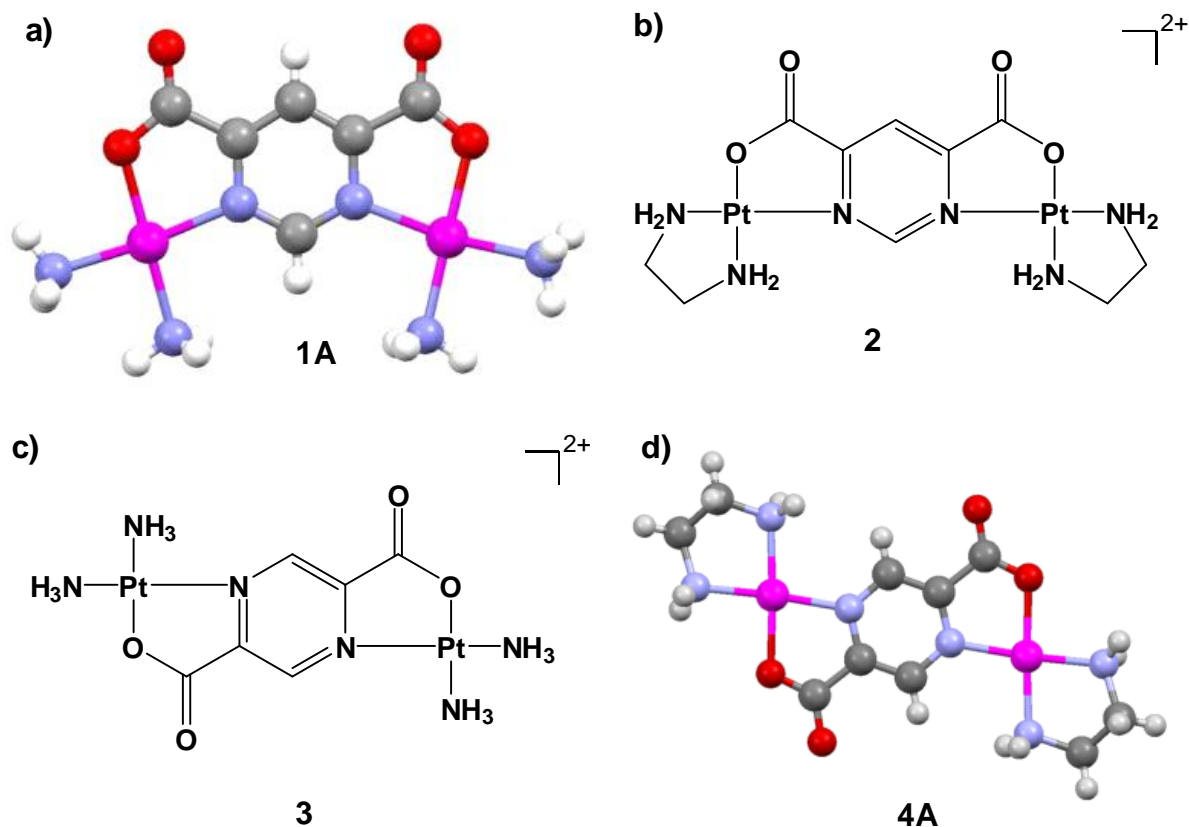


Abb. 3.44: Dinukleare Komplexe der Liganden pmdcH_2 und pzdcH_2 . a) $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1A**, b) $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2**, c) $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **3**, d) $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **4A**. Die Anionen sind nicht gezeigt.

Mit den Dicarbonsäuren pmdcH_2 und pzdcH_2 ist dies möglich, indem durch Deprotonierung die Carboxylatfunktionen als zusätzliche Bindungsstellen bereitgestellt werden. Die Synthese von entsprechenden Komplexverbindungen erfolgte in Wasser durch Zugabe von zwei Äquivalenten der hydrolysierten Platin-Eduktkomplexe ($\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$).

Es konnten die Komplexe $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2$ **1**, $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **4A** und $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4B** röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abb. 3.44. a und d). Es zeigt sich, dass das Anion in **4A** und **4B** keinen Einfluss auf die Geometrie des Komplexkations hat.

Die Komplexe $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2$ **2**, und $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **3**, (Abb. 3.44 b und c) konnten in Lösung charakterisiert werden. Eine Isolation der Salze in Form von röntgenfähigen Kristallen wurde nicht erreicht.

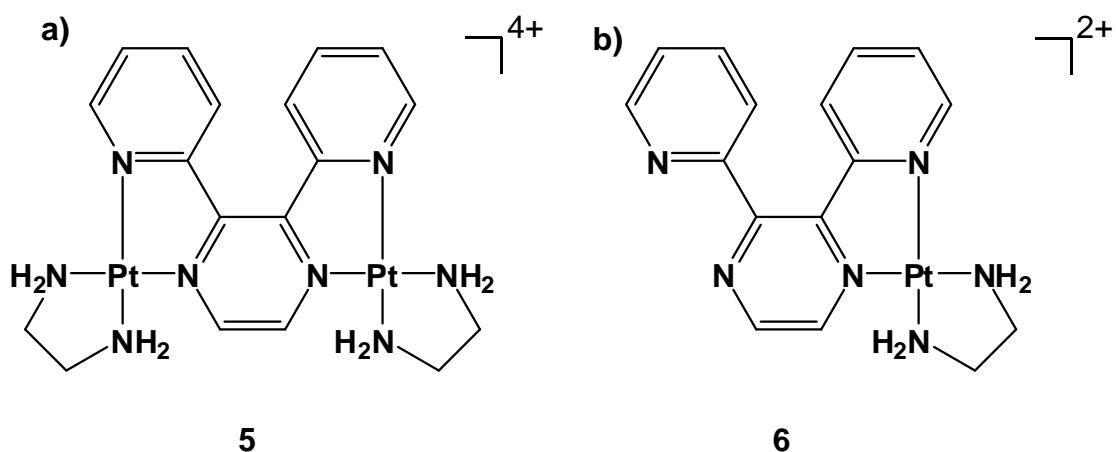


Abb. 3.45: Reaktionsprodukte von bppz mit $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$: a) $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** und b) $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6**.

Bei der Reaktion von 2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz, mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ist die Bildung mehrerer symmetrischer Produkte beobachtet worden, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurden. Die Charakterisierung und Isolierung einzelner Produkte gelang nicht.

Die zwei Reaktionsprodukte (Abb. 3.45 a, b) von bppz mit $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ konnten durch NaClO_4 voneinander getrennt werden. Der dinukleare Komplex $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit war eine quantitative Trennung vom Fällungssalz NaClO_4 nicht möglich. Aus einer wässrigen Lösung konnten Kristalle isoliert werden, von denen eine vorläufige Kristallstruktur ermittelt wurde. Die Anionenpositionen wurden dabei nicht bestimmt. Die gefundene, vorläufige Struktur des Kations bestätigt die vermutete Bis-chelat-Komplexierung in **5**.

Der mononukleare Komplex $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bppz})]^{2+}$ **6** wird ebenfalls bei der Reaktion gebildet und kann mit einem Äquivalent $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zu **5** umgesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, dass erst mit dem Chelatkomplex $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ als Eduktkomplex die Synthese eines angestrebten dinuklearen Platin-bppz-Komplexes möglich war.

4 Gewinkelte molekulare Architekturen I: Platin-Komplexe mit Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz

4.1 Einleitung

In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass der Ligand Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz, in der Lage ist, über die vier Stickstoffatome insgesamt zwei Platin-Zentren zu binden. Bei Bis-Ruthenium(II)-Komplexen, die als verbrückende Liganden ebenfalls bppz enthalten, zeigen die Röntgenstrukturanalysen, dass der Brückenligand stark verzerrt und nicht planar ist^[75]. Vor allem der Pyrazinring ist von dieser Verzerrung betroffen. Der Grund für dieses Verhalten sind sterische Wechselwirkungen der H6'- und H6''-Protonen der beiden Pyridinringe von bppz.

Bei der Reaktion des Komplexes *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] (Kapitel 3.4.1) mit bppz wurde ¹H-NMR-spektroskopisch ein Produkt beobachtet, in dem vermutlich nur die N1'- und N1''-Stickstoffatome der Pyridin-Substituenten von bppz das Platin-Zentrum koordinieren (Kap. 3.4.1 sowie Abb. 4.1 a).

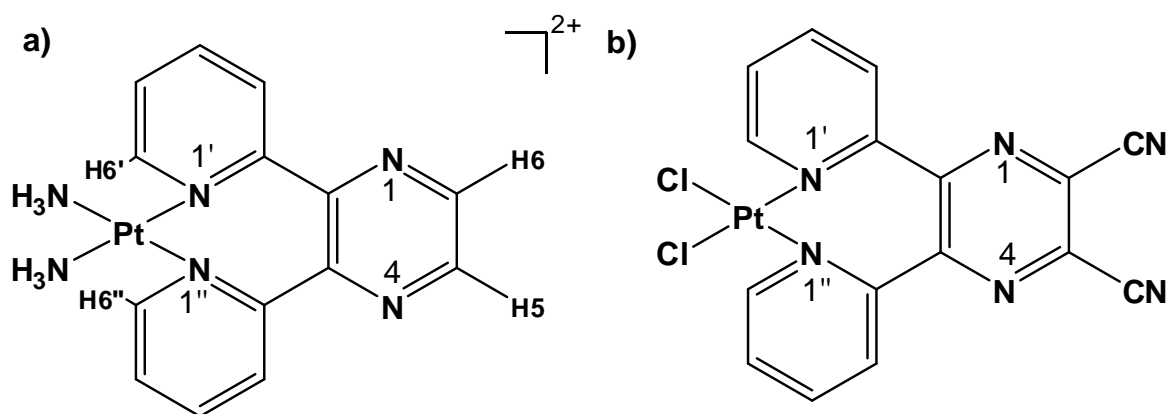


Abb. 4.1: a) Vermuteter N1',N1''-koordinierter Platin-Komplex von bppz, beobachtet als Hauptsignalset im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 3.37) der Reaktion von *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] mit bppz. b) Beispiel für einen N1',N1''-koordinierten Platin-Komplex mit dem bppz ähnlichen Liganden 2,3-Dicyano-5,6-bis(pyridin-2-yl)-pyrazin^[81].

Ein Indiz für dieses Koordinationsmuster mit einem siebengliedrigen Chelatring ist, dass die NMR-Signale der H6'- und H6''-Protonen der Pyridinringe deutlich stärker Tieffeld-verschoben werden als die H5/H6-Protonen-Signale.

Von X. Cai ist ein mononuklearer Platin-Komplex beschrieben worden, in dem ein dem bppz ähnlicher Ligand das Metallzentrum auf diese Weise koordiniert (Abb. 4.1 b)^[81]. Der verwendete Ligand 2,3-Dicyano-5,6-bis(Pyridin-2-yl)-pyrazin ist ein disubstituiertes Derivat von bppz. Die beiden Nitrilgruppen am Pyrazinring üben eine elektronenziehende Wirkung auf die Pyrazin-Stickstoffatome aus. Dadurch wird die Nucleophilie dieser Donor-Atome verringert und die Koordination von Platin an den Pyrazinring zusätzlich erschwert. Das Resultat ist die Bildung eines N1',N1''-koordinierten Komplexes.

Die Struktur dieses Komplexes ist L-förmig, die Platin-Koordinationsebene steht näherungsweise senkrecht zu dem Pyrazinring. Dieses Strukturmotiv kann als "molekulares L" bezeichnet werden und bietet eine interessante Anwendungsmöglichkeit bei der Erkennung von DNA.

Die Arbeitsgruppe von Cusumano hat dieses L-förmige Strukturmotiv untersucht und eine Reihe von ausgedehnten, flachen Liganden eingesetzt, um unterschiedlich große Komplexe zu erhalten (Abb. 4.2)^[82]. Statt bppz verwendeten die Autoren Chinoxalin-Liganden. Als zweiter Ligand am Platin-Zentrum wurden Liganden wie 2,2'-Bipyridin eingesetzt.

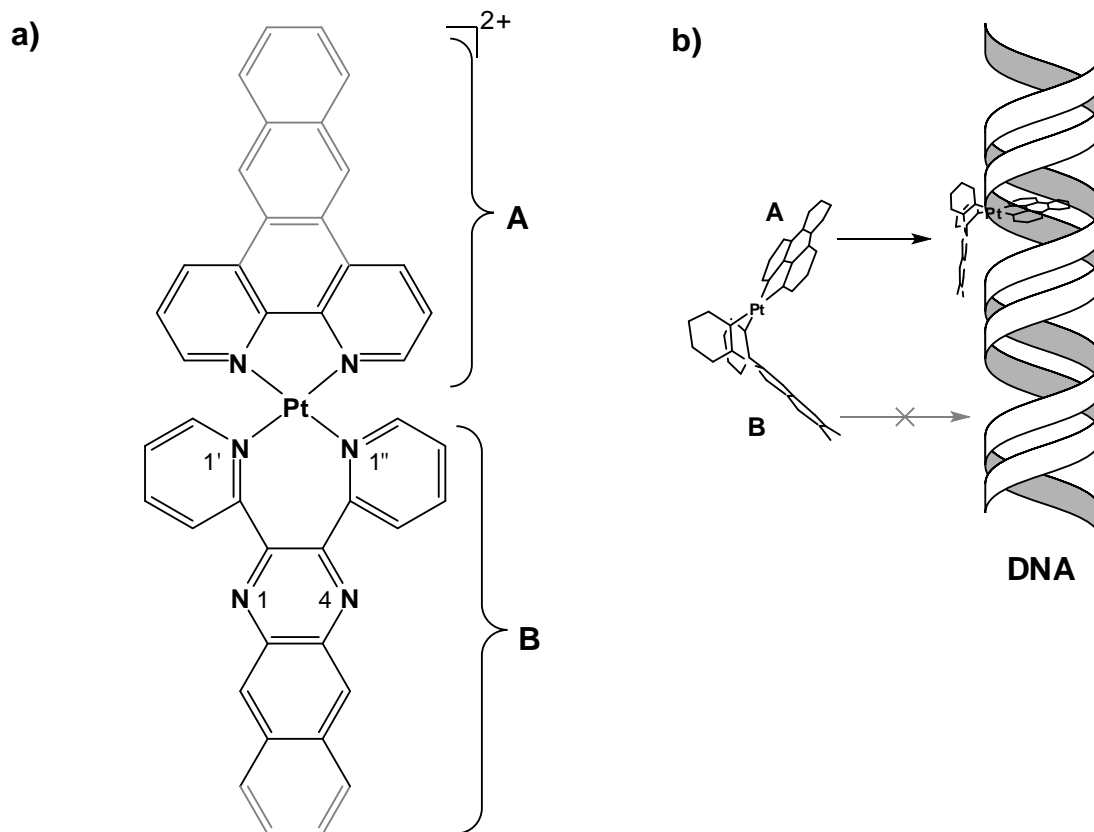


Abb. 4.2: a) L-förmige Chinoxalin-Komplexe mit Platin(II). In schwarz dargestellt ist der Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})(6,7\text{-Dimethyl-}2,3\text{-bis}(\text{pyridin-}2\text{-yl})\text{chinoxalin})]^{2+}$, in Grau der "größte" untersuchte Komplex, $[\text{Pt}(\text{Benzodipyrido-}[\text{b}:3,2\text{-h}2',3'\text{-j}]\text{phenanzin})(2,3\text{-Bis}(\text{pyridin-}2\text{-yl})\text{benzo}[\text{g}]\text{chinoxalin})]^{2+}$ ^[82]. b) Interkalation der Komplexe in die DNA-Doppelhelix^[83].

Diese Komplexe binden durch Interkalation an die DNA, wobei ausschließlich der Komplexteil A interkaliert (Abb. 4.2 b)^[83]. Eine molekulare Modellierung, die von den Autoren durchgeführt wurde, erklärt die Bevorzugung dieses Teils des molekularen L für die Interkalation. Die schräg stehenden Pyridinringe verhindern bei der Interkalation von B, dass das positive Metallzentrum in räumliche Nähe des negativ geladenen Zucker-Phosphat-Rückgrats gelangt.

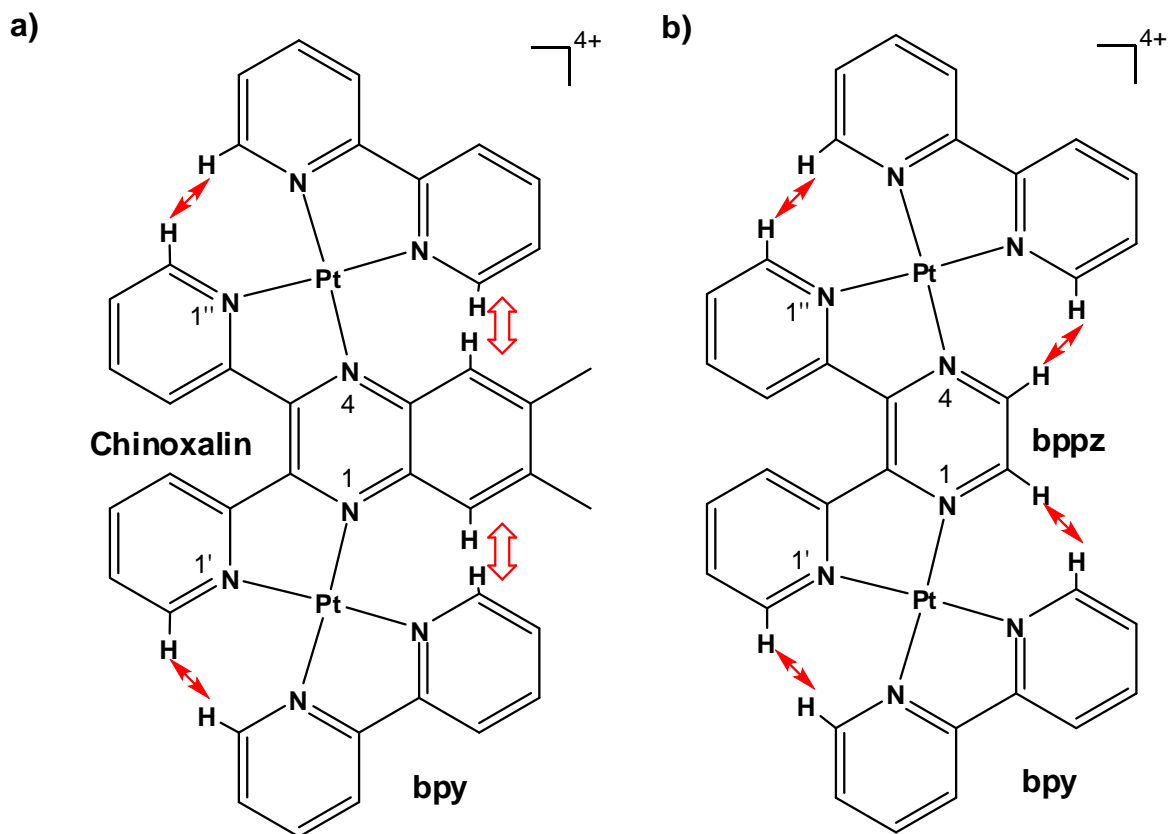


Abb. 4.3: a) Sterische Wechselwirkungen des Chinoxalin Liganden mit bpy bei der theoretischen Koordination von Platin über N1,N1'. b) Sterische Wechselwirkungen von bppz mit bpy bei der Koordination von Platin über N1,N1'.

Durch den sterischen Anspruch, den die Chinoxalin-Liganden vorgeben, ist eine Koordination einer Platin-Bipyridin-Einheit über ein Pyridin- und ein Chinol-Stickstoffatom des Chinoxalin Liganden ausgeschlossen (Abb. 4.3 a).

Mit dem in dieser Arbeit besprochenen Liganden bppz werden ebenfalls sterische Wechselwirkungen zwischen einem 2,2'-Bipyridin-Liganden und dem bppz Liganden bei Koordination über N1,N1' erwartet (Abb. 4.3 b). Die Abbildung zeigt, dass in diesem Fall die H6-Protonen der Pyridinringe und ein Proton des Pyrazinrings sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden.

In der Literatur sind mehrere Beispiele für die Koordination von Platin(II) durch zwei 2,2'-Bipyridin-Liganden bekannt^[84,85]. Bei diesen Beispielen wird der sterische Anspruch durch die Abstoßung der H6-Protonen dadurch gemindert, dass die Bipyridin-Liganden sich aus der Platin-Koordinationsebene drehen (Abb. 4.4 b).

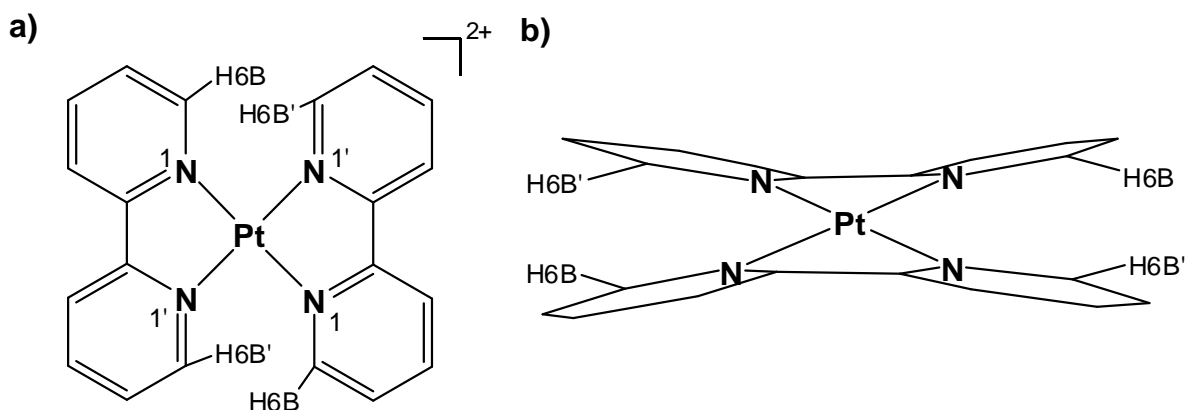


Abb. 4.4: Anordnung der Pyridinringe in $[\text{Pt}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[85].

Es kommt zusätzlich zu einer Verzerrung der Bipyridin-Liganden, die sich bei Betrachtung der Pyridinringe zeigt. Wenn für die beiden Ringe von bpy jeweils eine Ebene konstruiert wird, so sind diese Ebenen in einem stumpfen Winkel zueinander geneigt und beschreiben eine bogenförmige Struktur. Dadurch wird eine weitere Entfernung zwischen den sich abstoßenden H6-Protonen erreicht.

Im Folgenden soll geklärt werden, ob die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ mit bppz zu einem nur über die Pyridin-Stickstoffe koordinierten mononuklearen Komplex in der Form eines molekularen L reagiert, oder ob eine Koordination von zwei Metallzentren über die Pyridin- und Pyrazin-Stickstoffatome realisiert wird.

4.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7**

Unter milden Reaktionsbedingungen (40 °C) wird die Bildung des Komplexes $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7**, (Abb. 4.5) aus den Edukte $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ und bppz erreicht. Der Reaktionsfortschritt ist sehr gut über die beobachtbare Menge des schwerlöslichen $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ verfolgbar. Nach sieben Tagen Reaktionszeit ist kein Feststoff mehr in der Reaktionslösung zu erkennen.

Der Komplex **7** wird NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch in Lösung charakterisiert, das Hexafluorophosphat-Salz wird elementaranalytisch untersucht und die Struktur röntgenkristallographisch bestimmt und es zeigt sich, dass **7** eine L-förmige Struktur besitzt.

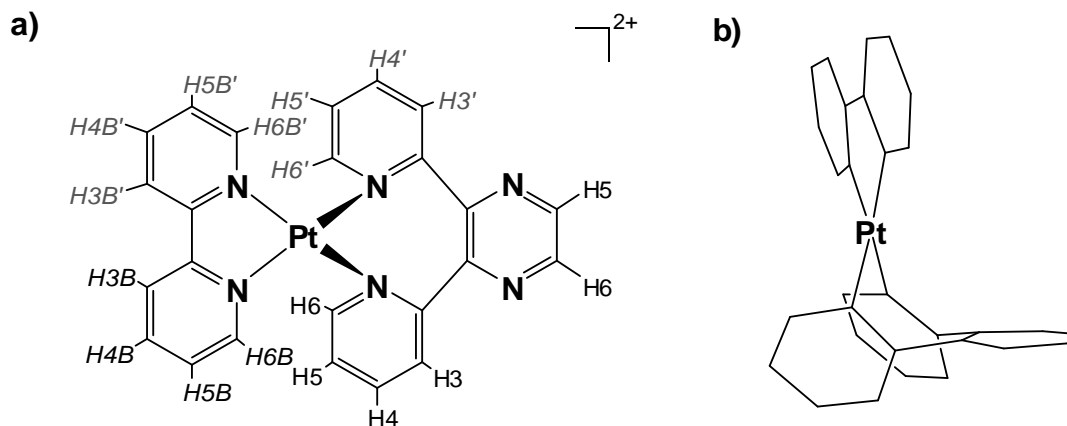


Abb. 4.5: a) Darstellung von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$, **7**, mit der Bezeichnung der Protonen. Die chemisch äquivalenten Protonen sind grau markiert. b) Schematische Darstellung der dreidimensionalen Struktur des Komplexes.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach sieben Tagen (Abb. 4.6) zeigt keine Signale des freien bppz, dafür neun Signale gleicher Intensität, die **7** zugeordnet werden können. Daneben sind Signalsets von Nebenprodukten zu erkennen (+, #). Diese können anhand der Integralverhältnisse (für +: 1:1:1:1:1; für #: 1:1:1:1:1) zwei nicht näher bestimmten bppz Spezies zugeordnet werden.

Die vollständige Signalzuordnung wurde mittels zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Techniken durchgeführt, das Vorgehen entspricht dabei dem in Kap. 2.1.3 für bppz beschriebenen (Spektren im Anhang C gezeigt).

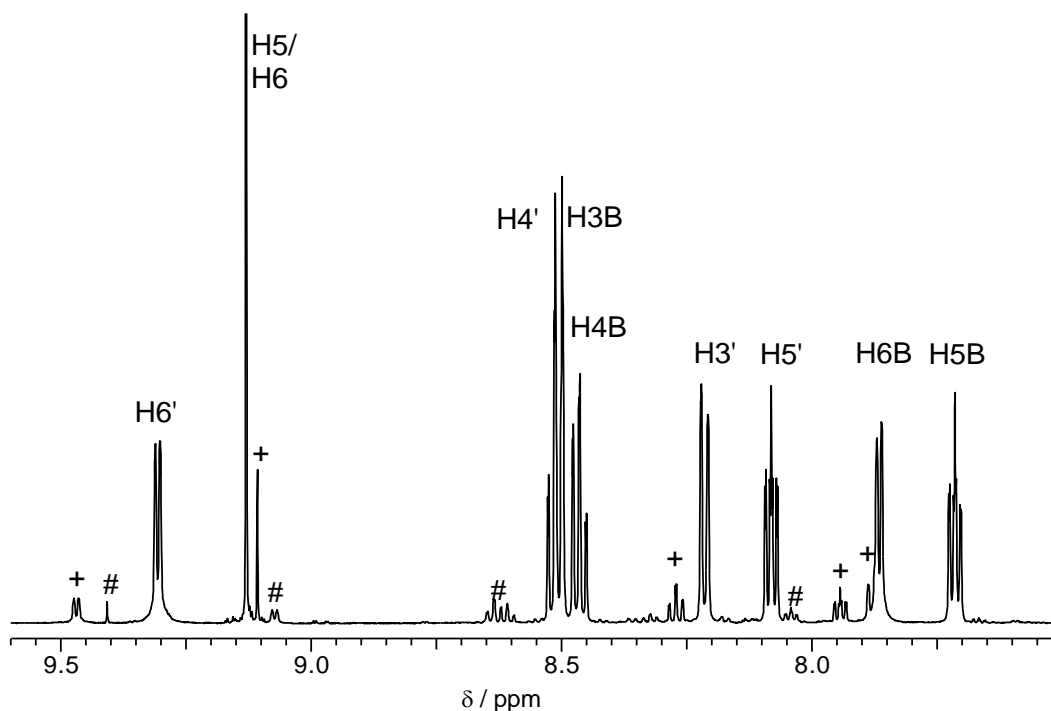


Abb. 4.6: ^1H -NMR-Spektrum von **7** in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 5.5$, 600 MHz.

Drei der Signale von **7** sind überlagert und zeigen in einem Spektrum, aufgenommen an einem Messgerät niedriger Feldstärke, ein Multiplett bei 8.45 bis 8.53 ppm. In einem Spektrum, aufgenommen bei hoher Feldstärke, ist eine deutliche Linientrennung zu beobachten, und die Identifikation der einzelnen Signale ist möglich (Abb. 4.7).

Da der Komplex symmetrisch ist, sind die Protonen H5 und H6 chemisch äquivalent, außerdem die Protonen der Pyridinringe von bppz sowie die Protonen von bpy. Daher wird in der folgenden Diskussion die Bezeichnung H3' für die Protonen H3' und H3'' und H3B für die Protonen H3B und H3B' gewählt. Die Bezeichnung der weiteren Protonen erfolgt analog (siehe auch Abb. 4.5).

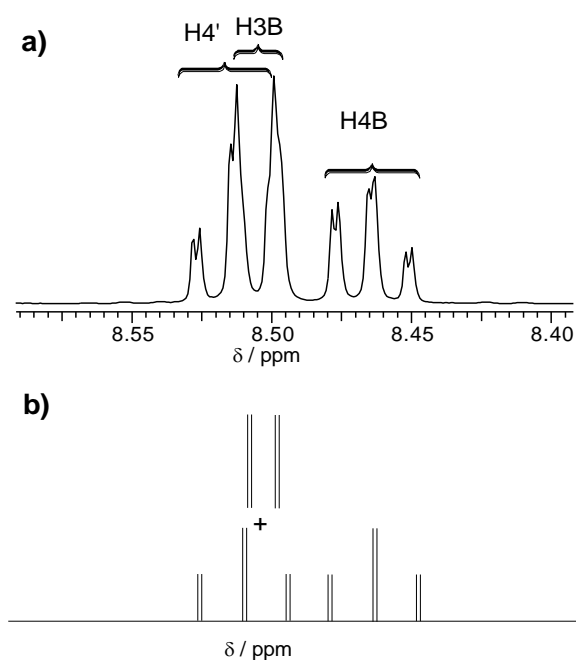


Abb. 4.7: a) Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **7** in D_2O , Standard TSP, 600 MHz. Gezeigt sind die teilweise überlagerten Signale der H4B- und H3B-Protonen von bpy und H4' von bppz. b) Interpretation des beobachteten Multipletts als Überlagerung des H4'- Signals mit dem H3B-Dublett und dem separierten H4B-Signal.

Bei tieferem Feld liegt das Singulett der H5/H6-Protonen des bppz mit einer chemischen Verschiebung von 9.13 ppm und bei 9.30 ppm das Dublett der H6'-Protonen mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.85$ Hz. Bei niedrigeren chemischen Verschiebungen als der des Multipletts (H4', H3B, H4B) liegen die vier restlichen Signale von **7**, zwei Dubletts (H3' und H6B) und zwei triplettartige Multipletts (H5' und H5B). Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Signale sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

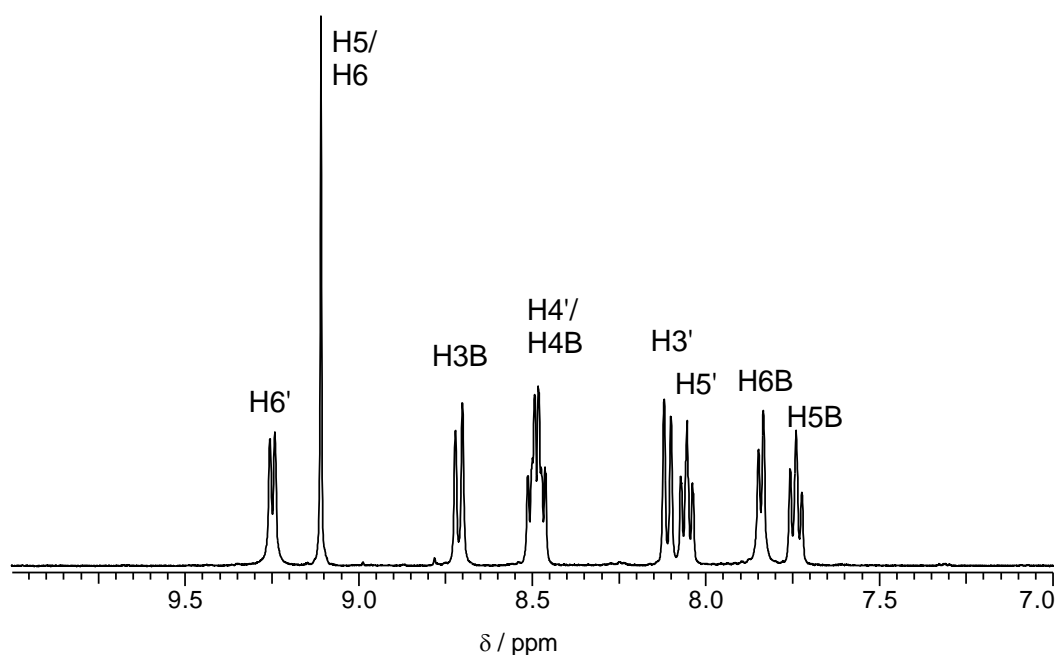
Tabelle 4.1: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **7** in D₂O, Standard TSP, pD = 5.5, 600 MHz. * = Signale überlagert

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1H, ^1H)$ / Hz	$^4J(^1H, ^1H)$ / Hz
bppz	H6'	9.30	5.85	-
	H5/H6	9.13	-	-
	H4'	8.50*	7.5, 7.5	1.67
	H3'	8.21	7.5	-
	H5'	8.08	7.5, 5.85	1.67
bpy	H3B	8.50*	7.93	-
	H4B	8.46	7.93, 7.93	1.25
	H6B	7.88	5.43	-
	H5B	7.72	7.5, 5.85	1.25

4.2.1 Isolierung von **7** als [Pt(bpy)(bppz)](PF₆)₂ **7A**

Eine Trennung des Komplexkations **7** von den Nebenprodukten der Reaktion ist möglich, indem die Reaktionslösung mit einer stöchiometrischen Menge KPF₆ versetzt wird. Es erfolgt die Präzipitation eines leicht gelblichen Feststoffes. Dieser Feststoff kann aus Acetonitril kristallisiert werden und als [Pt(bpy)(bppz)](PF₆)₂ **7A** identifiziert werden. Die Charakterisierung erfolgte elementaranalytisch, NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Röntgenstrukturanalyse. **7A** ist in Wasser schwerlöslich, in DMSO und Acetonitril wird eine gute Löslichkeit beobachtet.

In DMSO-*d*₆ ist für zwei Signale im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 4.8) eine signifikante Änderung der chemischen Verschiebung, verglichen mit den Signalen von **7** in D₂O zu beobachten. Das H3'-Signal von bppz wird um 0.1 ppm Hochfeld-verschoben, während das H3B-Signal des bpy-Liganden um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben wird.


 Abb. 4.8: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von **7A** in $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz.

Für die anderen sieben Signale werden nur geringfügig abweichende chemische Verschiebungen erhalten. Bereits für den freien Liganden bppz wurde beobachtet, dass sich nur einige der chemischen Verschiebungen in den Lösemitteln D_2O und $\text{DMSO-}d_6$ deutlich unterscheiden (siehe auch Kap. 2.1.3).

Eine Übersicht über die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **7A** in $\text{DMSO-}d_6$ ist in Tabelle 4.2 gegeben.

 Tabelle 4.2: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **7A** in $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz. * = Signale überlagert

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
bppz	H6'	9.25	5.52	
	H5/H6	9.12	-	-
	H4'	8.46 - 8.53*	-	-
	H3'	8.11	7.78	-
	H5'	8.06	7.53, 5.77	1.51
bpy	H3B	8.73	8.03	
	H4B	8.46 - 8.53*	-	-
	H6B	7.85	5.27	
	H5B	7.74	7.03, 6.27	1.00

4.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$ **7A**

Der Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ wird durch eine äquimolare Menge KPF_6 aus einer wässrigen Lösung mikrokristallin ausgefällt. Durch Lösen in Acetonitril und langsames Verdunsten des Lösemittels oder Diffusion von Chloroform in die Lösung können gelbe Kristalle erhalten werden. Das Hexafluorophosphat-Salz **7A** des Komplexes kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Punktgruppe P_{nma} . In der Elementarzelle sind vier Komplexkationen und acht Anionen enthalten.

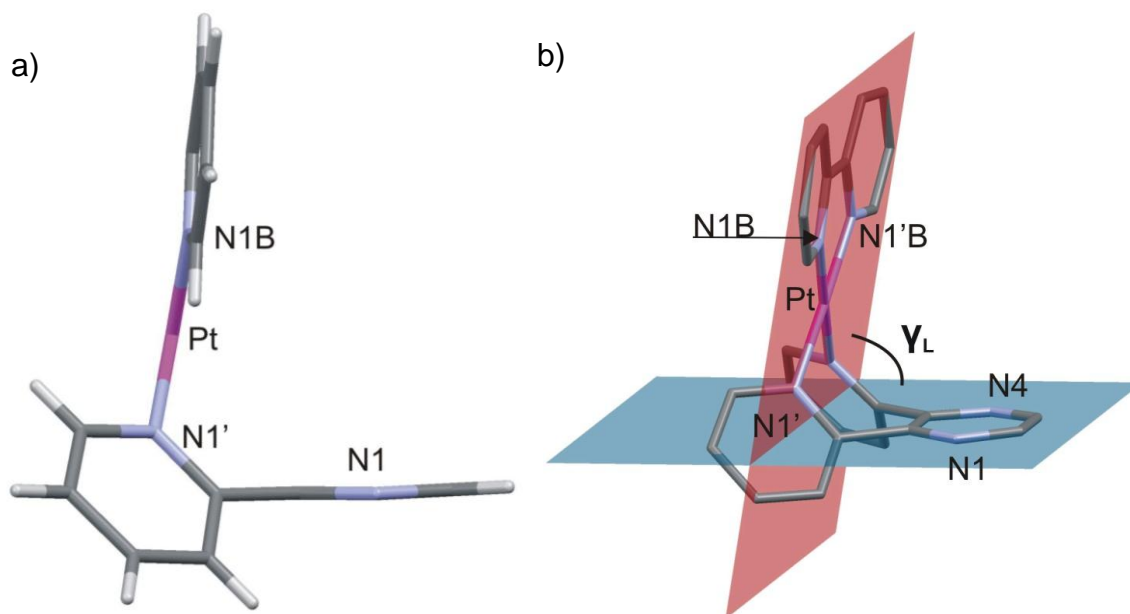


Abb. 4.9: a) Kristallstruktur des Kations von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$ **7A**. Sicht entlang der kristallographischen b-Achse. b) Definition des Winkels γ_L mithilfe von zwei Ebenen innerhalb des Komplexkations.

Der Komplex nimmt im Festkörper eine L-förmige Struktur an, die Pyridinringe von bppz sind aus der Pyrazinring-Ebene gedreht und koordinieren das Platin-Zentrum (Abb. 4.9). Zur Charakterisierung der L-förmigen Struktur werden zwei Ebenen im Komplex definiert, zum Einen durch die sechs Atome des Pyrazinringes und zum Anderen durch die vier Liganden-Atome am Platin und das Platin-Zentrum. Diese beiden Ebenen repräsentieren die beiden "Arme" des molekularen L. Der zwischen diesen Ebenen gemessene Winkel γ_L beträgt 78.7° , weicht also von den 90° in einem idealen L deutlich ab.

Beim Blick entlang der kristallographischen c-Achse sind die beiden gebildeten Chelatringe gut zu erkennen (Abb. 4.10). Ein siebengliedriger Ring wird von bppz mit dem Platin-Zentrum gebildet, während zwischen bpy über die N1B- und N1B'-Atome ein fünfgliedriger Ring mit dem Metall gebildet wird.

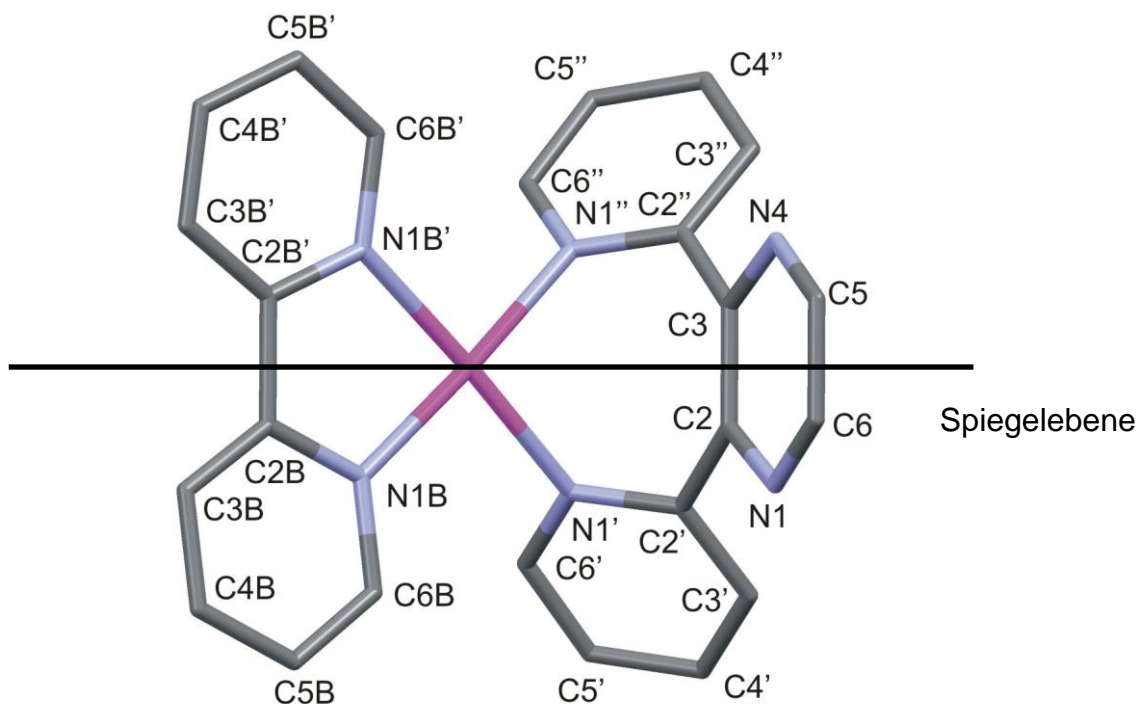


Abb. 4.10: Bezeichnung der Positionen des Kations in der Kristallstruktur von **7A**. Sicht entlang der kristallographischen c-Achse. Angedeutet ist die Spiegelebene, die durch den Komplex verläuft.

Das Komplexkation enthält in der Kristallstruktur eine Spiegelebene. Dadurch sind die Atomabstände und Bindungswinkel der einen Molekülhälfte identisch mit denen der Anderen (Abb. 4.10).

Die Pyridinringe des bppz sind um 55° bezüglich der Pyrazin Ebene gedreht. Dieser Drehungswinkel stimmt in erster Näherung mit dem Torsionswinkel α_{Tor} der Atome C3-C2-C2'-N1' überein. Keiner der drei heterozyklischen Ringe des bppz Liganden weist eine Verzerrung hinsichtlich der Bindungswinkel oder Torsionswinkel auf und alle Ringe können demnach als flach bezeichnet werden.

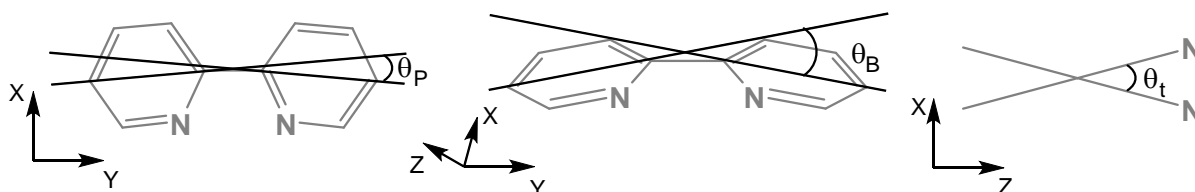
Durch die Drehung um die C2-C2' Bindung werden die Stickstoff-Donorzentren der Pyridinringe von bppz so positioniert, dass Stickstoff-Platin-Abstände von 2.0 \AA erreicht werden. Der Koordinationswinkel N1'-Pt-N1'' weicht mit 86.4° von dem rechten Winkel in einem idealem quadratisch-planaren Komplex ab. Mit den beiden Stickstoffatomen des Bipyridin-Liganden schließt das Metallzentrum einen Winkel von 80.4° ein. Die Abweichung von dem idealen Winkel quadratisch-planarer Komplexe kommt durch die Ringspannung in dem fünfgliedrigen Chelatkomplex zustande. Die Platin-Stickstoff-Abstände liegen im Bereich von 2.0 \AA .

Weitere Bindungswinkel und einige ausgewählte Bindungsabstände sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **7A**. Aufgrund der Spiegelebene in dem Komplex sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen und Winkel (z.B. ist N1'' C2'' symmetrisch äquivalent zu N1' C1') nicht angegeben.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
N1'-C2'	1.338(4)	C2B-C2B'	1.469(6)
C2'-C2B	1.506(5)	N1B-C2B	1.343(4)
N1-C6	1.327(4)	C2B-C3B	1.377(4)
N1-C2	1.335(4)	Pt-N1B	2.002(3)
C2'-C3'	1.367(4)	Pt-N1'	2.018(3)
C2-C3	1.390(6)		
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N1B-Pt-N1B'	80.45(15)	N1'-C2'-C2	118.6(3)
N1B-Pt-N1''	176.99(11)	N1-C2-C2'	113.7(3)
N1B-Pt-N1'	96.58(11)	C3-C2-C2'	124.97(19)
N1'-Pt-N1''	86.38(15)	N1B-C2B-C2B'	114.55(18)
C2'-N1'-Pt	120.4(2)	C3B-C2B-C2B'	124.3(2)
C6'-N1'-Pt	119.9(3)		
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
Pt-N1'-C2'-C2	0.8(4)	N1'-Pt-N1B-C2B	171.8(2)
N1'-C2'-C2-N1	126.1(4)	N1B-Pt-N1B'-C2B'	7.7(3)

Für die Beschreibung der Koordinations-Geometrie des 2,2'-Bipyridin-Liganden wurden von A. Hazell^[86] drei charakteristische Winkel bestimmt, die die Verzerrung von bpy in Metallkomplexen beschreiben. So kann die Verzerrung von 2,2'-Bipyridin nur innerhalb der Liganden-Ebene erfolgen (in-plane, θ_P) oder aber die planare Struktur wird bogenförmig verzerrt (bow, θ_B), oder verdreht (twist, θ_T) (Abb. 4.11). Die Bestimmung der charakteristischen Parameter θ_P , θ_B und θ_T wird nach der von Hazell beschriebenen Methode durchgeführt.


 Abb. 4.11: Charakteristische Winkel, die die Verzerrung von Bipyridin in Metallkomplexen charakterisieren^[86].

Die Spiegelebene in dem Kation von **7A** ist senkrecht zu der Bipyridin Ebene, dadurch wird eine reine bogenförmige Verzerrung des Liganden beobachtet mit $\theta_B = 9.3^\circ$. Zusätzlich erfährt der Ligand eine Verzerrung innerhalb der Ebene um $\theta_P = 10.8^\circ$.

Die gefundenen Werte für θ_P und θ_B zeigen, dass die Geometrie von **7A** vergleichbar mit anderen Metall-Bipyridin-Komplexen ist^[86]. Die bogenförmige Verzerrung von **7A** ist hoch im Vergleich zu der durchschnittlich gefundenen Verzerrung von Bipyridin-Komplexen. Es gibt jedoch Beispiele, in denen eine Bogenverzerrung θ_B von über 15° beobachtet wurde.

In der Kristallstruktur von **7A** bilden die kationischen Komplexe Kanäle in kristallographischer a-Richtung (Abb. 4.12). In diesen Kanälen befinden sich die Anionen.

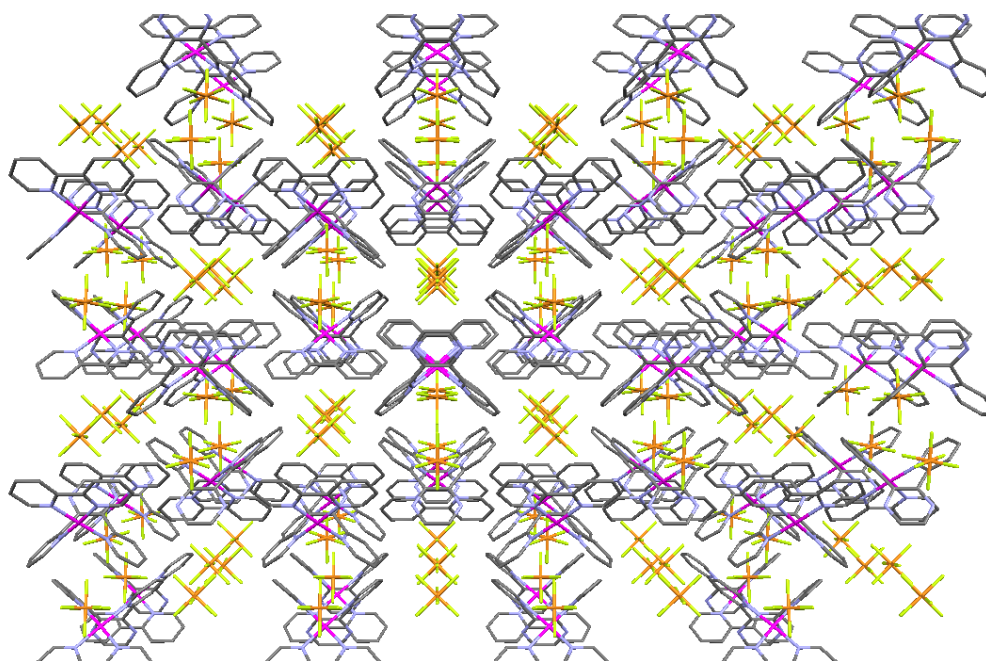


Abb. 4.12: Packung von **7A** im Kristall. Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Es werden zwei Arten von Kanälen beobachtet. Die koordinierenden Pyridin-Substituenten von bppz begrenzen eine Kanalart (A in Abb. 4.13). Teile der Pyrazin- und Bipyridinringe begrenzen einen zweiten Typ von Kanal für die Anionen (B).

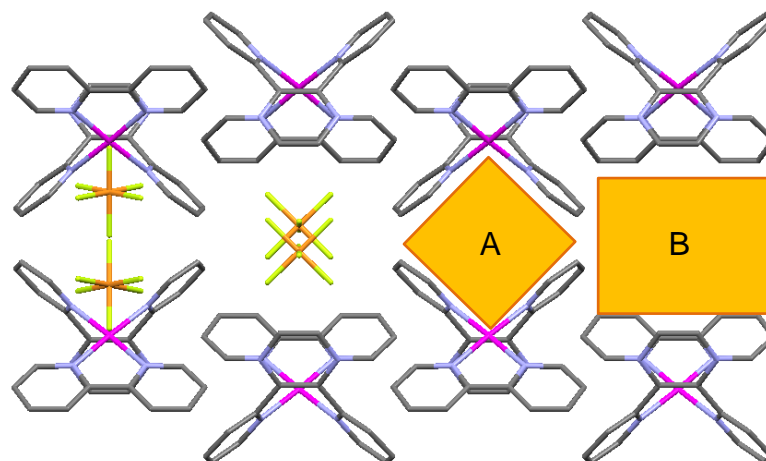


Abb. 4.13: a) Durch die Komplekkationen definierte Kanäle von **7A** in kristallographischer a-Richtung, in denen sich die Anionen befinden. Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

4.3 Fällung von **7** mit weiteren Anionen

Da **7** durch Zusatz von KPF_6 aus einer wässrigen Lösung vollständig ausgefällt werden kann, wird das Verhalten des Komplexes in Gegenwart verschiedener Anionen untersucht. Es zeigt sich, dass mit NaClO_4 und NaBF_4 ebenfalls der Komplex ausgefällt werden kann. Die erhaltenen Feststoffe $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **7B** und $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **7C** können in Acetonitril kristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Mit Na_2SO_4 oder NaNO_3 wird keine Fällung des Komplexkations beobachtet. Ebenso bleibt eine Fällung bei Erhöhung der Chlorid-Konzentration der Reaktionslösung aus. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7B** und **7C** in Acetonitril oder $\text{DMSO-}d_6$ sind identisch mit den Spektren von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$, **7A**, im jeweiligen Lösemittel. In Lösung zeigt **7** somit keine Abhängigkeit der Signale von den eingesetzten Anionen.

4.3.1 Vergleich der Kristallstrukturen von **7A**, **7B** und **7C**

Das Tetrafluoroborat- und das Perchlorat-Salz von **7** können durch langsames Verdunsten einer Acetonitril-Lösung kristallisiert werden. Die erhaltenen Kristalle werden röntgenkristallographisch charakterisiert.

Das Salz $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **7B**, kristallisiert mit einem Wassermolekül im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe P_{nma} . Auch $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **7C**, kristallisiert mit einem Wassermolekül und wie **7B** im orthorhombischen System mit der Raumgruppe P_{nma} .

Die Strukturen der Kationen in **7B** und **7C** besitzen wie **7A** eine L-förmige Geometrie. Deutlich unterscheidet sich die Struktur hinsichtlich des Winkels γ_L , der zur Charakterisierung der L-Geometrie herangezogen wird. Während für das Hexafluorophosphat-Salz ein Winkel von 78.7° für γ_L gefunden wird, werden mit den tetraedrischen Anionen BF_4^- und ClO_4^- Werte von nahezu 90° realisiert. Damit weisen die Kationen in der Festkörperstruktur von **7B** und **7C** eine ideale L-Form auf.

Weiterhin besitzen beide Kristallstrukturen jeweils eine Spiegelebene (vgl. Abb. 4.10). Einige ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel für die Komplexsalze **7B** und **7C** sind in Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 angegeben (Die Bezeichnung ist analog zu der für **7A** in Abb. 4.10).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **7B**. Die Nummerierung der Atome erfolgt analog zu der in **7A**, Abb. 4.10. Aufgrund der Spiegelebene in dem Komplex sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen (z.B. ist $\text{N1}''\text{-C2}''$ symmetrisch äquivalent zu $\text{N1}'\text{-C1}'$) nicht angegeben.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
N1'-C2'	1.338(6)	C2B-C2B'	1.469(9)
C2'-C2	1.492(6)	N1B-C2B	1.349(6)
N1-C6	1.328(7)	C2B-C3B	1.382(7)
N1-C2	1.340(6)	Pt-N1B	2.006(4)
C2'-C3'	1.390(6)	Pt-N1'	2.012(4)
C2-C3	1.384(9)		
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N1B-Pt-N1B'	80.4(2)	N1-C2-C2'	119.5(4)
N1B'-Pt-N1'	176.29(15)	N1'-C2'-C2	113.1(4)
N1B-Pt-N1'	96.80(16)	C2'-C2'-C2	125.2(2)
N1'-Pt-N1''	85.9(2)	N1B-C2B-C2B'	114.6(3)
C2'-N1'-Pt	122.4(3)	C3B-C2B-C2B'	124.3(3)
C6'-N1'-Pt	118.3(3)		
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
Pt-N1'-C2'-C2	1.6(6)	N1'-Pt-N1B-C2B	169.0(3)
N1'-C2'-C2-N1	132.4(4)	N1B-Pt-N1B'-C2B'	8.5(4)

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **7C**. Die Nummerierung der Atome erfolgt analog zu der in **7A**, Abb. 4.10. Aufgrund der Spiegelebene in dem Komplex sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen (z.B. ist N1''-C2'' symmetrisch äquivalent zu N1'-C1') nicht angegeben.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
N1'-C2'	1.343(5)	C2B-C2B'	1.473(8)
C2'-C2	1.496(5)	N1B-C2B	1.349(5)
N1-C6	1.328(5)	C2B-C3B	1.382(5)
N1-C2	1.337(5)	Pt-N1B	2.000(3)
C2'-C3'	1.373(5)	Pt-N1'	2.014(3)
C2-C2	1.388(7)		
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N1B-Pt-N1B'	80.31(18)	N1'-C2'-C2	119.2(3)
N1B-Pt-N1''	175.79(12)	N1-C2-C2'	113.1(3)
N1B-Pt-N1'	96.61(13)	C2'-C2-C3	125.3(2)
N1'-Pt-N1''	86.32(17)	N1B-C2B-C2B'	114.2(2)
C2'-N1'-Pt	122.8(3)	C3B-C2B-C2B'	124.0(2)
C6'-N1'-Pt	118.5(3)		
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
Pt-N1'-C2'-C2	0.8(5)	N1'-Pt-N1'-C2'	167.4(3)
N1'-C2'-C2-N1	132.0(4)	N1B-Pt-N1B'-C2B'	9.7(3)

Die Verdrehung der Pyridinringe des bppz in **7B** und **7C**, die bei der Bildung des siebengliedrigen Chelatringes auftritt und die Geometrieparameter des Bipyridin Liganden sind vergleichbar mit den Werten für **7A** (Tabelle 4.6). Die Verzerrungen der Bipyridin Liganden wurden, wie in Kap 4.2.2 beschrieben, ermittelt.

Tabelle 4.6: Charakteristische geometrische Parameter der L-förmigen Komplexkationen in **7A**, **7B** und **7C**.

	7A (PF ₆ ⁻)	7B (BF ₄ ⁻)	7C (ClO ₄ ⁻)
γ_L	78.7°	89.9°	89.4°
α_{Torsion}	55.5°	53.9°	54.4°
Θ_P	9.4°	11.4°	10.7°
Θ_B	9.3°	9.0°	8.8°
Θ_T	-	-	-

Die Kationen von **7B** und **7C** bilden wieder Kanäle in Richtung der kristallographischen a-Achse aus, in denen sich die Anionen befinden (Exemplarisch gezeigt für **7C**, Abb. 4.14). Wie bei **7A** können zwei unterschiedliche Typen von Kanälen unterschieden werden (A und B).

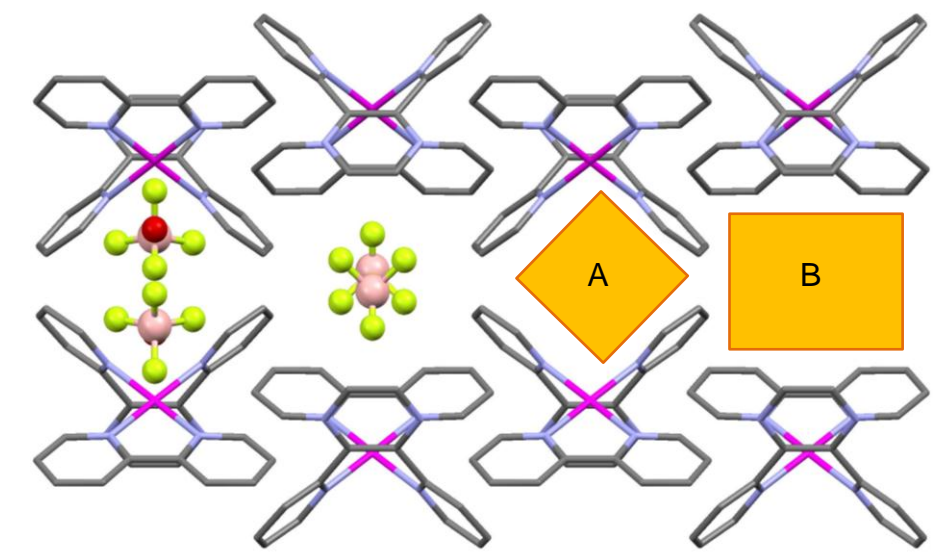


Abb. 4.14: Durch die Komplekkationen in der Struktur von **7B** definierte Kanäle für die Anionen in kristallographischer a-Richtung.

Die Anionen in den Kristallstrukturen von **7A**, **7B** und **7C** befinden sich an identischen Positionen um das Komplekkation. Dabei werden Abstände zwischen den Anionen und dem Komplex gefunden, die auf Anionen- π -Wechselwirkungen hindeuten.

4.4 Anionen Bindung von 7 im Festkörper

4.4.1 Anionen- π -Wechselwirkungen

Die Wechselwirkung eines Anions mit einem π -aromatischen System wurde erstmalig 1991 von Schneider und Mitarbeitern beschrieben^[87], noch ohne dass die Autoren den Begriff Anionen- π -Wechselwirkungen gebrauchten. Dieser wurde erst 2000 von Schneider genannt^[88] und 2002 von Deyà genauer definiert^[89]. Deyà untersuchte die Wechselwirkungen des elektronenarmen Aromaten Hexafluorobenzol mit verschiedenen Anionen (Abb. 4.15) und bezeichnete diese als "Anionen- π -Wechselwirkungen".

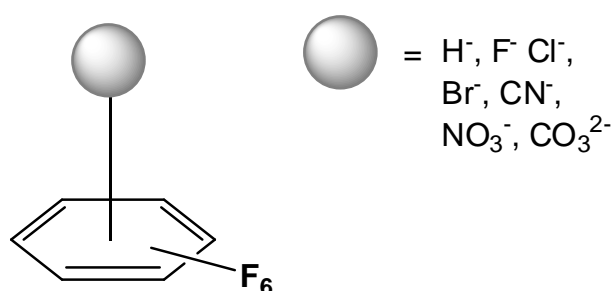


Abb. 4.15: Wechselwirkung zwischen Hexafluorobenzol und Anionen^[89].

Anionen- π -Wechselwirkungen beruhen im Wesentlichen auf elektrostatischen Wechselwirkungen und anionen-induzierter-Polarisation^[90]. Die elektrostatischen Wechselwirkungen hängen sehr stark von der Elektronendichte der beteiligten Spezies, vor allem der des Aromaten, ab. Durch elektronegative Substituenten am aromatischen Ring wird die Elektronendichte vermindert, was eine notwendige Voraussetzung für eine Anionen- π -Wechselwirkung ist. Ein Maß für diesen Einfluss ist das permanente Quadrupolmoment Q_{zz} eines aromatischen Systems^[91].

Ein hoher positiver Wert von Q_{zz} kennzeichnet einen elektronenarmen Aromaten wie z.B. Hexafluorobenzol ($Q_{zz} = + 9.50$ B), während negative Werte bei Aromaten wie Benzol gefunden werden ($Q_{zz}(\text{Benzol}) = - 8.48$ B, siehe auch Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Berechnete permanente Quadrupolmoment Q_{zz} einiger aromatischer Systeme. Für Benzol ist zusätzlich der experimentell bestimmte Wert angegeben. $B =$ Buckingham, $1 B = 3.336 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$

	$Q_{zz, \text{ theor.}} / B$	$Q_{zz, \text{ gef.}} / B$
Benzol	- 7.99 ^[92]	-8.608 ± 1.049 ^[93]
Pyridin	- 5.04 ^[92]	
Pyrazin	- 1.94 ^[92]	
S-Triazin	+ 0.90 ^[92]	
Hexafluorobenzol	+ 9.50 ^[92]	

Die Stärke der Anionen- π -Wechselwirkung korreliert sehr stark mit Q_{zz} . In Systemen, die hohe Werte für Q_{zz} haben, dominiert der elektrostatische Term ausschließlich die Wechselwirkungsstärke. Bei aromatischen Ringen mit niedrigen positiven Q_{zz} Werten wird zusätzlich eine Abhängigkeit der Anionen- π -Wechselwirkung von der Polarisierbarkeit des Aromaten beobachtet^[91]. In diesen Fällen gilt, dass mit höherer Polarisierbarkeit auch stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Anion und dem π -System gefunden werden (Abb. 4.16).

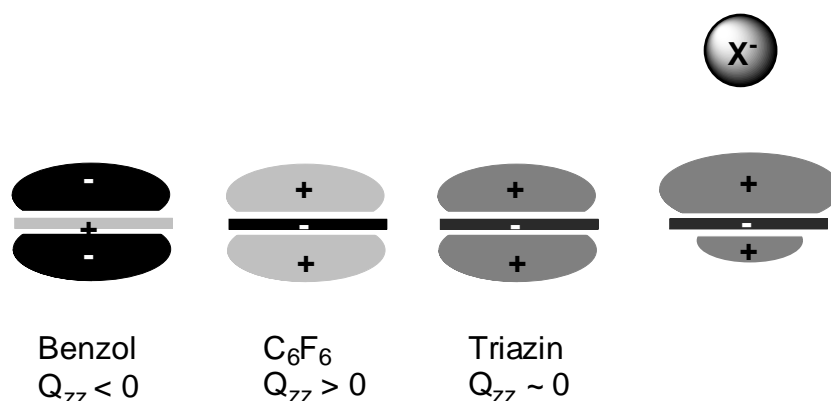


Abb. 4.16: Darstellung der permanenten Quadrupolmomente Q_{zz} und Einfluss einer Polarisation auf die Elektronendichte bzw. Q_{zz} . Abbildung nach^[89].

Das permanente Quadrupolmoment und auch die Elektronendichte eines aromatischen Systems werden nicht nur durch die Substituenten bestimmt, sondern auch von den im Ring enthaltenen Heteroatomen und eventuell koordinierten Metallkationen, obwohl dieser Einfluss bisher kaum Beachtung in der theoretischen Beschreibung gefunden hat.

Mehrere theoretische Studien haben gezeigt, dass die Stärke von Anionen- π -Bindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar ist und zwischen 20 und 50 kJ/mol betragen können.

Zur Charakterisierung von Anionen- π -Wechselwirkungen wurde von Berryman ein Versatzabstand (d_{offset}) definiert^[94], der die Position des Anions relativ zum Ringzentrum beschreibt (Abb. 4.17). Der Abstand wird über die Abstände des Anions zur Ringebene und zum Ringzentrum nach (1) berechnet.

$$d_{\text{offset}} = \sqrt{d_{\text{centroid}}^2 - d_{\text{plane}}^2} \quad (1)$$

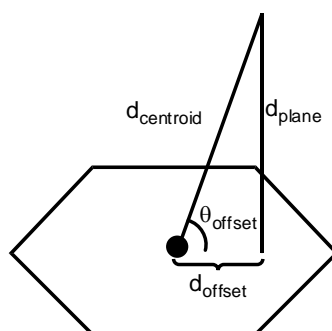


Abb. 4.17: Für die Berechnung des Versatzabstandes d_{offset} benötigte Abstände. Abbildung nach^[94].

Die geometrische Beschreibung von Anionen- π -Wechselwirkungen ist mit diesem Versatzabstand und dem Abstand des Ringzentrums zum Anion vollständig möglich. Bei mehratomigen Anionen wird das Atom gewählt, das den geringsten Abstand zum Ringzentrum aufweist.

Zur Charakterisierung und zum Vergleich der Anionen- π -Wechselwirkungen des molekularen **7** mit den entsprechenden Anionen im Festkörper wird der oben genannte geometrische Parameter d_{offset} herangezogen.

4.4.2 Charakterisierung der Anion- π -Wechselwirkungen von **7** mit PF_6^- , BF_4^- und ClO_4^- im Festkörper

In den Kristallstrukturen von **7A**, **7B** und **7C** sind Anionen auf drei verschiedenen Positionen um das Kation so angeordnet, dass van-der-Waals-Kontakte zwischen dem aromatischem Ring und einem Atom des Anions beobachtet werden (Abb. 4.18). Diese van-der-Waals-Kontakte können als Anionen- π -Wechselwirkungen interpretiert werden.

Zusätzlich bindet die zweifach positive Ladung des Komplexkations die Anionen durch elektrostatische Wechselwirkungen.

Zwei dieser Positionen befinden sich auf der rechten (X) bzw. linken (Y) Seite des Bipyridin-Liganden von **7**, die Dritte liegt unterhalb der beiden Pyridinringe von bppz (Z). Die Positionen der Anionen über den aromatischen Ringen wurde nach der Methode von Berryman untersucht, und die Werte für d_{offset} und θ_{offset} berechnet (Tabelle 4.8).

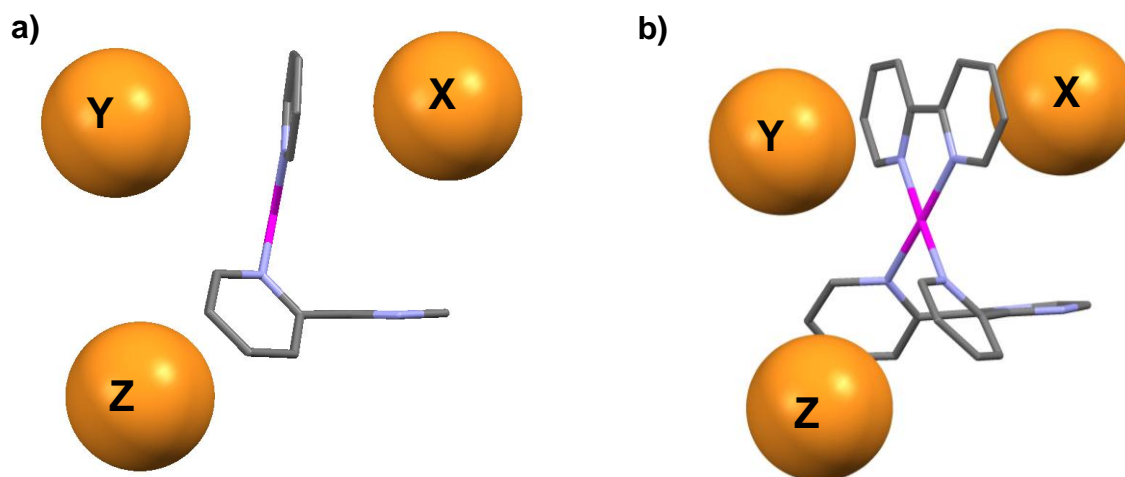


Abb. 4.18: Positionen der Anionen in **7A**, **7B** und **7C**, die über Anion- π -Wechselwirkungen an den Komplex gebunden sind. a) Blick entlang der kristallographischen b-Achse. b) Ansicht schräg auf die Koordinationsebene.

Tabelle 4.8: Berechnete d_{offset} - und θ_{offset} - sowie gemessene d_{centroid} - und d_{plane} -Werte der Anionen auf Positionen X, Y und Z für **7A**, **7B** und **7C**.

		7A (PF_6^-)	7B (BF_4^-)	7C (ClO_4^-)
Position X	$d_{\text{offset}} / \text{\AA}$	0.76	2.13	2.04
	θ_{offset}	75.2°	55.4°	56.3°
	$d_{\text{centroid}} / \text{\AA}$	3.005	3.757	3.690
	$d_{\text{plane}} / \text{\AA}$	2.906	3.094	3.071
Position Y	$d_{\text{offset}} / \text{\AA}$	1.89	2.32	2.34
	θ_{offset}	59.5°	51.5°	51.3°
	$d_{\text{centroid}} / \text{\AA}$	3.727	3.728	3.738
	$d_{\text{plane}} / \text{\AA}$	3.213	2.919	2.918
Position Z	$d_{\text{offset}} / \text{\AA}$	0.64	0.69	0.62
	θ_{offset}	77.7°	77.2°	78.4°
	$d_{\text{centroid}} / \text{\AA}$	3.024	3.119	3.099
	$d_{\text{plane}} / \text{\AA}$	2.955	3.042	3.036

Es zeigt sich, dass die Position Z in der Struktur von **7A**, **7B** und **7C** ähnlich niedrige Werte für den Versatzabstand d_{offset} aufweist. Mit durchschnittlich 0.66 Å Versatz liegt der Schwerpunkt der betrachteten Atome der Anionen über der Fläche des aromatischen Ringes. Die

Die Positionen X und Y erscheinen weniger günstige Bedingungen für Anionen- π -Wechselwirkungen zu bieten. Während das oktaedrische Hexafluorophosphat-Anion auf Position X noch einen kleinen Versatz zeigt, liegen die nächsten Atome der tetraedrischen Anionen sowohl auf Position X als auch auf Position Y außerhalb der

Ringfläche. Der Grund dieses Verhaltens ist mit der Geometrie der Anionen erklärbar. Das Hexafluorophosphat-Anion ist derart orientiert, dass zwei äquatoriale Fluoratome dem Bipyridin-Liganden zugewandt sind. Damit befindet sich über jedem aromatischem Ring eines der elektronegativen Atome (Abb. 4.19, a).

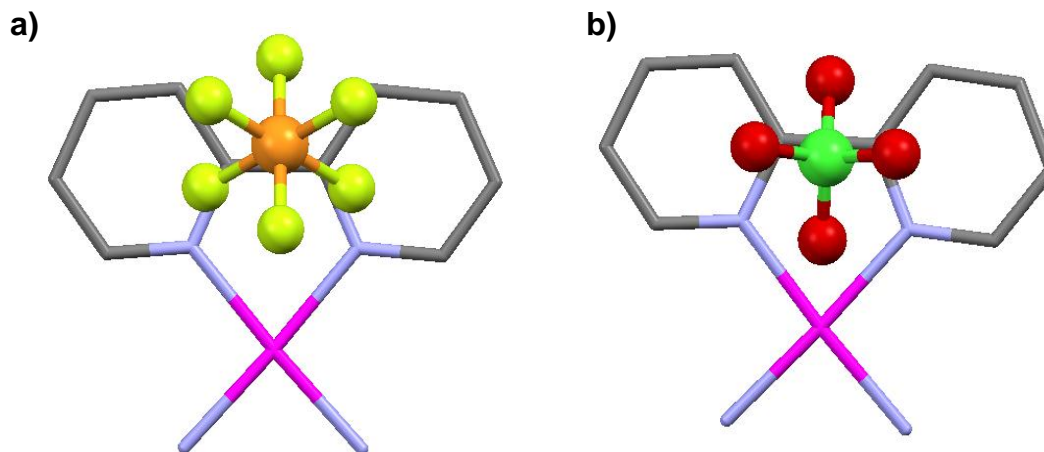


Abb. 4.19: Orientierung der Anionen auf Position X über dem bpy-Liganden. Der bppz-Ligand ist nicht gezeigt. a) PF_6^- in **7A** und b) ClO_4^- in **7C**.

Die tetraedrischen Anionen hingegen sind durch CH-Anionen-Kontakte so orientiert, dass genau ein Atom über der C2-C2'-Bindung liegt und dadurch den aromatischen Ringen am nächsten ist (Abb. 4.19 b). Die zusätzlich zu den Anion- π -Wechselwirkungen beobachteten Kontakte zu den Protonen der umgebenden aromatischen Ringe (Abb. 4.20) werden auch in einer Vielzahl anderer Kristallstrukturen beobachtet^[95]. Die Stärke dieser Wechselwirkung wurde anhand von theoretische Studien bestimmt und ist vergleichbar mit der Stärke einer Wasserstoff-Brückenbindungen (ca. 30 kJ/mol) und damit in derselben Größenordnung wie Anionen- π -Wechselwirkungen^[96].

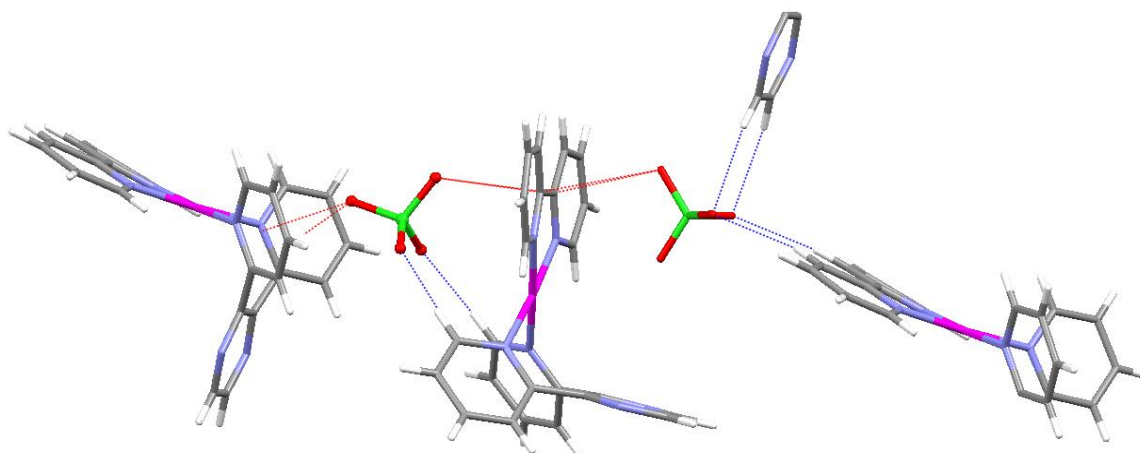


Abb. 4.20: Orientierende Wechselwirkungen der Kationen von **7** mit den Anionen am Beispiel von ClO_4^- in **7C**. Anionen- π -Wechselwirkung sind in Rot dargestellt, Anionen-CH-Kontakte in blau.

Obwohl die Anionen auf Position X auch mit dem Pyrazinring von bppz eine Anionen- π -Wechselwirkung etablieren könnten, werden deutlich größere Abstände zwischen den Anionen und dem Ring gemessen (von 4.001 Å in **7C** bis 4.225 Å in **7B**). Diese Abstände deuten darauf hin, dass keine entsprechenden Wechselwirkungen vorliegen. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das Quadrupolmoment des nicht komplexierten Pyrazins kleiner als das der Metall-komplexierenden Pyridinringe sein muss. Im Vergleich von freiem Pyrazin und Pyridin besitzt der Pyrazinring das größere permanente Quadrupolmoment (Tabelle 4.7), Anionen- π -Wechselwirkungen sollten also eher mit Pyrazin stattfinden als mit Pyridin.

Bisher sind die permanenten Quadrupolmomente nur von sehr wenigen Metallkomplexen bekannt, und eine Aussage über die Auswirkung einer Metallkoordination auf das permanente Quadrupolmoment von N-heterozyklischen Aromaten wurde noch nicht getroffen. Die beschriebenen Beobachtungen sprechen dafür, dass durch Metallkoordination Q_{zz} so stark verändert wird, dass Anionen- π -Wechselwirkungen auftreten.

Der Komplex **7** erlaubt durch die verschiedenen π -aromatischen Systeme eine qualitative Einordnung der Auswirkung der Metallkoordination. Die Komplexierung des Metallkations, hier Platin(II), führt zu einer starken Erhöhung des permanenten Quadrupolmoments Q_{zz} . Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen dem Pyridinring, der nicht komplexiert einen sehr negativen Wert für Q_{zz} aufweist, und einem Anion möglich. Im Vergleich mit Pyrazin lässt sich die Aussage treffen, dass Q_{zz} um mindestens 3 B angehoben wird (Tabelle 4.7, unter der Annahme, dass der Pyrazin- und die Pyridinringe von bppz ein ähnliches permanentes Quadrupolmoment besitzen wie die unsubstituierten Aromaten).

4.5 Zusammenfassung

Durch milde Reaktionsbedingungen kann das molekulare L $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7**, dargestellt werden. Dieses wird ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch in Lösung charakterisiert und als Hexafluorophosphat-Salz **7A** isoliert. Auch mit den Anionen Tetrafluoroborat und Perchlorat gelingt eine Fällung von **7** aus der wässrigen Reaktionslösung (**7B** und **7C**).

Die erhaltenen Salze **7A**, **7B** und **7C** können aus einer Acetonitril-Lösung kristallisiert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. Die gefundenen Strukturen bestätigen die Koordination von Platin über die Pyridin-Substituenten von bppz und damit die L-förmige Struktur.

In den Festkörperstrukturen werden Anionen- π -Wechselwirkungen zwischen den metallkoordinierenden Pyridinringen und den Anionen gefunden. Zusätzlich werden Anion-CH-Wechselwirkungen zwischen **7** und den Anionen beobachtet. Es werden drei Positionen um das L-förmige Kation identifiziert, die in allen drei Salzen von Anionen besetzt sind. Die günstigste Position wird zwischen den beiden Pyridinringen von bppz gefunden (Abb. 4.21). Das Atom des Anions, das den aromatischen Ringen am nächsten ist, liegt beinahe zentriert über den beiden Ringen.

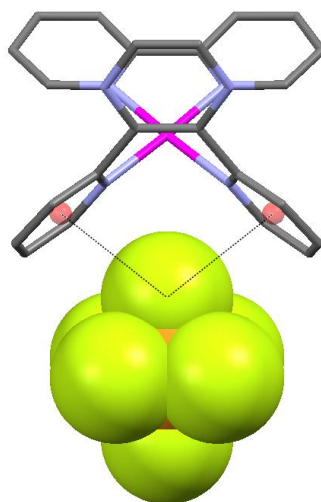


Abb. 4.21: Ausgewählte Anionen- π -Wechselwirkung zwischen PF_6^- und den Pyridinringen von bppz in **7A**. Die Mittelpunkt-Centroide der Pyridinringe sind in Rot dargestellt.

Weiterhin zeigt sich, dass durch die Wahl der Anionen bestimmte Parameter der Komplexgeometrie von **7** beeinflusst werden können. Allen voran ist dies der Winkel γ_L zwischen den beiden Ebenen, die die L-Struktur bilden. Die tetraedrischen Anionen führen zu größeren Werten von γ_L und bewirken eine Öffnung des L, während das oktaedrische Hexafluorophosphat weniger stark geöffnet ist. Bei gleicher Geometrie der Anionen (BF_4^- und ClO_4^- in **7B** und **7C**) werden keine Unterschiede in der Kristallstruktur beobachtet.

5 Gewinkelte molekulare Architekturen II: Platin-Komplexe mit Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz

5.1 Einleitung

Nachdem sich gezeigt hat, dass die Reaktion von bppz mit $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ zu einer gewinkelten, L-förmigen Geometrie führt (Kap. 4), stellt sich die Frage, welche Geometrien mit dem Liganden tppz ermöglicht werden. Bei tppz sind alle vier Protonen des Pyrazinringes durch Pyridinringe substituiert (Abb. 5.1).

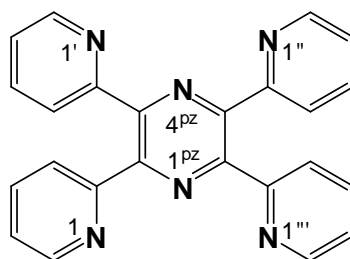


Abb. 5.1: Der Ligand tppz mit Bezeichnung der Stickstoffatome.

Eine Metallkoordination kann über ein oder mehrere Stickstoffatome des Liganden erfolgen. Betrachtet man eine bidentate Koordination, so können zwischen einem und drei Metallkationen komplexiert werden. Bei einer tridentaten Koordination können bis zu zwei Kationen gebunden werden. Dadurch ist eine Vielzahl von Koordinationsmustern möglich (Abb. 5.2).

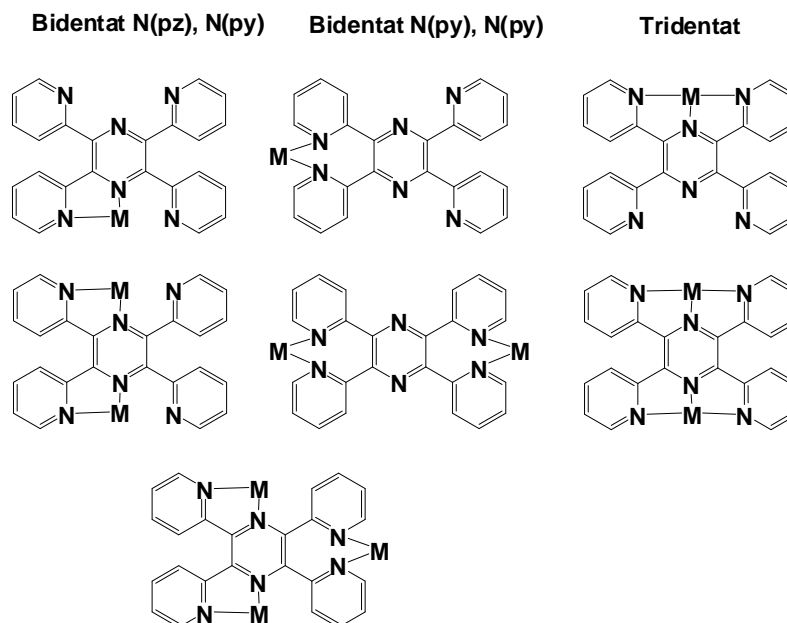


Abb. 5.2: Mögliche Koordinationsmuster von tppz bei bi- und tridentater Koordination. Abbildung nach^[97]. N(py) = Koordination über Pyridin-Stickstoff; N(pz) = Koordination über Pyrazin-Stickstoff.

Wird, wie in $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7**, Platin nur durch die Pyridin-Stickstoffatome koordiniert, so sollte sich ebenfalls eine gewinkelte Struktur des Komplexkations ergeben. Weil durch tppz zwei Metall Zentren auf diese Weise komplexiert werden können, ergeben sich zwei mögliche gewinkelte Produkte (Abb. 5.3). Wird die Pyrazin-Ebene als Referenzebene gewählt, so können sich die beiden Metallzentren auf der gleichen (*cis*) oder aber auf unterschiedlichen Seiten der Pyrazin-Ebene (*trans*) befinden. In Analogie zu der Beschreibung des Komplexes $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7** als molekulares L können die Komplexe mit tppz als molekulares U und S beschrieben werden. Da theoretisch eine Änderung der Geometrie ohne Bindungsbruch möglich wäre, können Komplexe dieser Art als Konformere bezeichnet werden. Die Konformationsänderung kann über eine teilweise planare Struktur erfolgen, in der eines der Metallzentren mit dem Pyrazinring koplanar ist.

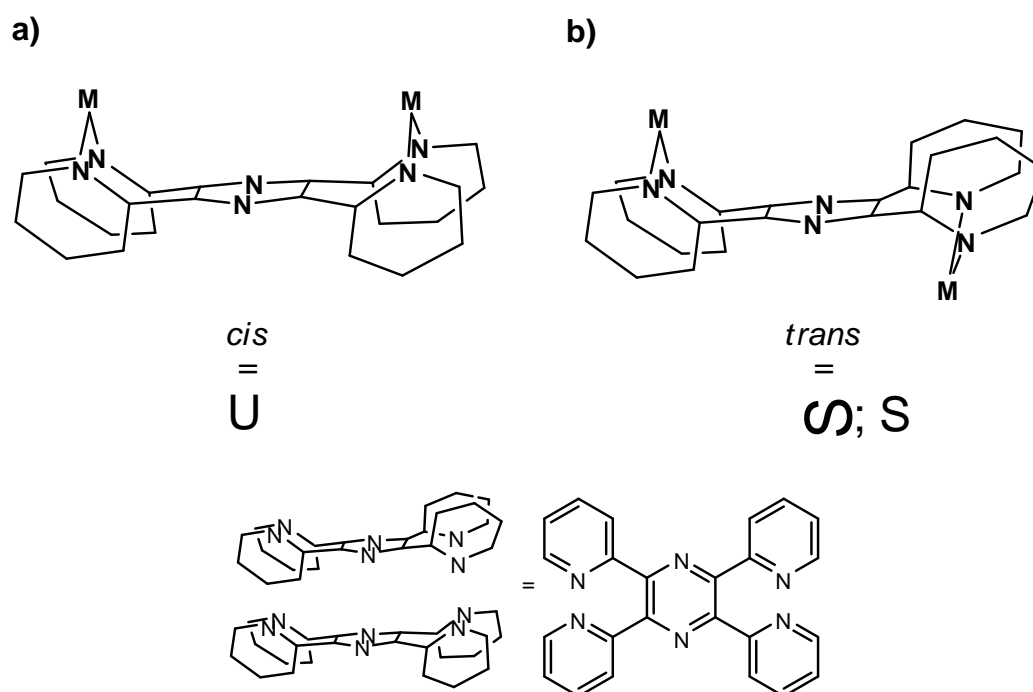


Abb. 5.3 Mögliche Geometrien eines $[\text{M}_2(\mu\text{-tppz})]$ -Komplexes, der Ligand ist vereinfacht dargestellt: a) *cis*-Position der Metallzentren, b) *trans*-Position der Metallzentren. Die *cis*-Geometrie kann als molekulares U beschrieben werden, die *trans*-Geometrie als molekulares S.

Eine bis-bidentate Koordination von zwei Platin-Zentren mit der oben beschriebenen *cis*-Geometrie wurde für den Komplex $[\{\text{Pt}(\text{PEt}_3)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-tppz})][\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{PEt}_3)]_2$ gefunden, der von A. L. Filgueiras und Mitarbeitern^[98] dargestellt und synthetisiert wurde (Abb. 5.4). Die Kristallstruktur dieses Komplexes zeigt, dass die Platin-Zentren auf der gleichen Seite der Pyrazin-Ebene sind und eine U-förmige Struktur des Komplexes erhalten wird.

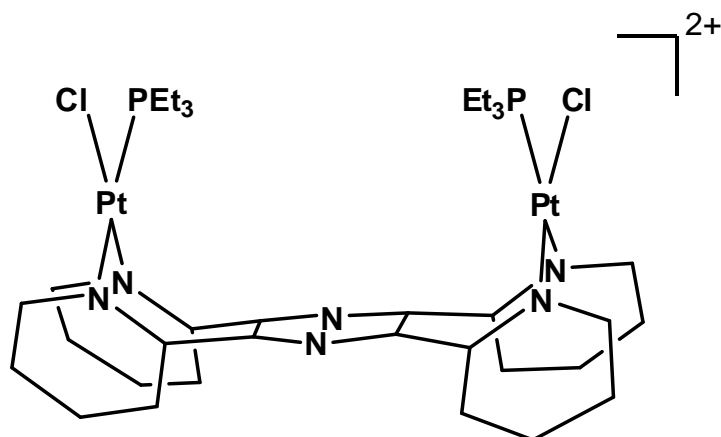


Abb. 5.4: Struktur des Kations von $[\{Pt(PEt_3)Cl\}_2(\mu\text{-tppz})][Pt(SnCl_3)_4(PEt_3)]^{[98]}$. Der Ligand tppz ist vereinfacht dargestellt.

Eine mögliche Anwendung eines U-förmigen, dinuklearen Komplexes ist die Erkennung und Bindung von biologisch relevanten, negativ geladenen Strukturen. Ein ähnliches Konzept haben die Arbeitsgruppen um T. Schrader und F.-G. Klärner bei der Synthese von U-förmigen Molekülen verfolgt^[99]. Im Gegensatz zu Metallkomplexen sind die von den Autoren verwendeten Moleküle elektronenreich und mit negativ geladenen Phosphatgruppen substituiert (Abb. 5.5) dadurch ergibt sich, dass positiv geladene Zielstrukturen erkannt werden. Mit diesen "molekularen Klammern" kann der Kofaktor $NADP^+$ gebunden werden und damit Einfluss auf die Aktivität entsprechender Enzyme genommen werden^[100].

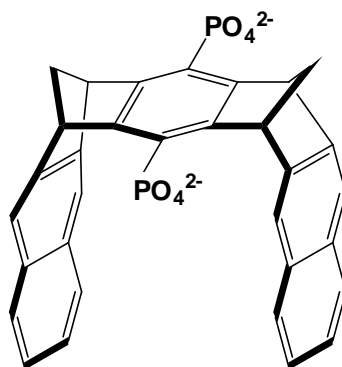


Abb. 5.5: Die von Schrader und Klärner untersuchte molekulare Klammer^[100].

Die positive Ladung zusammen mit den elektronenarmen aromatischen Systemen in einem möglichen U-förmigen Komplex von tppz mit zwei Bipyridin-Platin-Einheiten eröffnen die Möglichkeit, eine molekulare Klammer zu erhalten, die gezielt negativ geladene Gruppen erkennt und bindet. Auch ist denkbar, dass durch die ausgedehnten, parallel angeordneten aromatischen Systeme in einer solchen Klammer ein aromatisches Biomolekül durch π - π -Stapelung in dem U gebunden wird (Abb. 5.6).

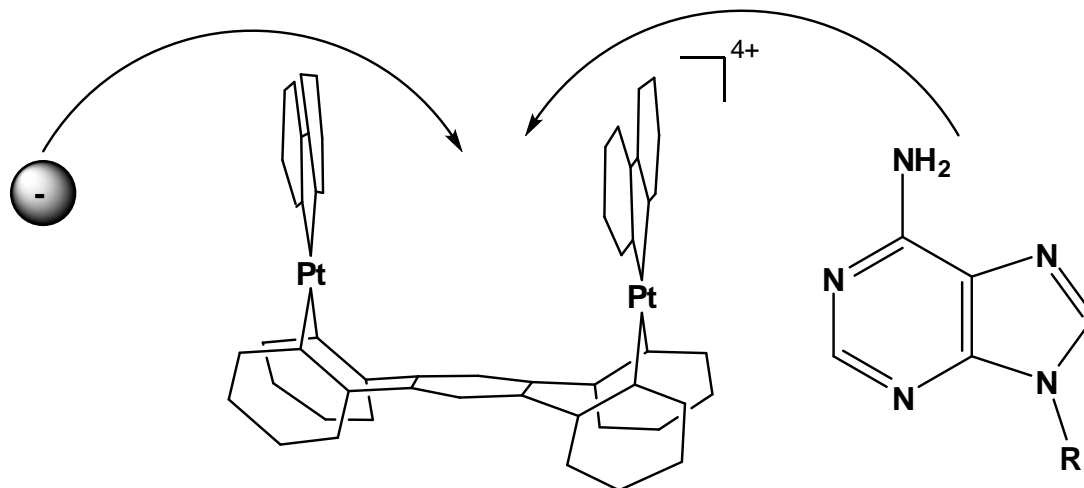


Abb. 5.6: Wechselwirkungsmöglichkeiten eines molekularen U auf Basis eines dinuklearen Platin-tppz-Komplexes mit *cis*-Geometrie und zusätzlichen bpy-Liganden an den Platin-Zentren. Der Ligand tppz ist vereinfacht dargestellt.

Unter welchen Bedingungen ein molekulares U gebildet wird und ob auch ein entsprechender Komplex mit *trans*-Geometrie, also ein molekulares S, zugänglich ist, soll in diesem Kapitel gezeigt werden. Da bereits die Möglichkeiten der Wirt-Gast-Chemie eines U-förmigen Komplexes für biologische Anwendungen erörtert wurden, sollen diese Eigenschaften ebenfalls untersucht werden.

5.2 Synthese des molekularen S $trans\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **8**

Es zeigt sich, dass die Reaktion von tppz mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ in Wasser bei niedrigen Reaktionstemperaturen (40°C) zu dem Komplex $trans\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ (Abb. 5.7) führt, der als molekulares S bezeichnet werden kann. Dieser kann durch Zusatz von KPF_6 aus der Reaktionslösung abgetrennt werden und weist damit ein ähnliches Lösungsverhalten wie der L-förmige Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7** auf.

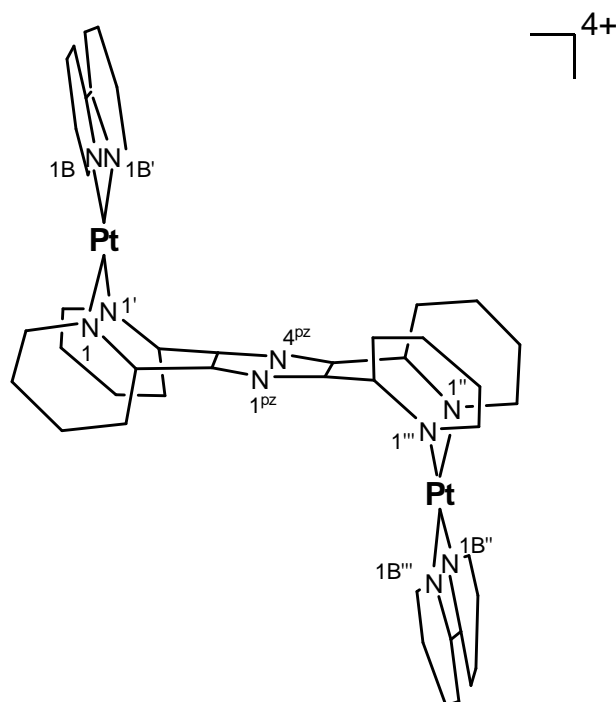


Abb. 5.7: Schematische dreidimensionale Struktur des Komplexkations $trans\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$, **8**. Die Liganden sind vereinfacht dargestellt.

Die beiden in Wasser schwerlöslichen Edukte werden suspendiert und die Suspension wird für sieben Tage bei 40°C gerührt. Die nicht reagierten Edukte werden durch Filtration abgetrennt, da **8** in Gegenwart von Chlorid sehr gut wasserlöslich ist. Nebenprodukte werden kaum gebildet, da 70% der Edukte reisoliert werden können und die Ausbeute bezogen auf das gewünschte Produkt ca. 30% beträgt.

Die anschließende Zugabe von KPF_6 führt zur Fällung eines gelblichen Feststoffes. Dieser kann durch die Diffusion von Chloroform in eine Acetonitril-Lösung kristallisiert und als $trans\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4$ **8A**, charakterisiert werden. Die Charakterisierung erfolgt in Lösung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch, der kristalline Feststoff wird elementaranalytisch und röntgenkristallographisch untersucht.

Auch mit anderen Anionen kann das molekulare **S** abgetrennt werden. Auf diese Weise kann **8** mit den Anionen BF_4^- und ClO_4^- als Gegenion isoliert werden. Damit zeigt der Komplex die gleichen Anionen Präferenzen wie das molekulare **L** **7**.

5.2.1 Charakterisierung von $\text{trans}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}^{4+}$ **8** in Lösung

Das molekulare **S** **8** wird durch die Fällung mit Anionen und anschließender Umkristallisation in Reinform erhalten. Auf diese Weise wird das Komplexsalz $\text{trans}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **8A** erhalten. **8A** ist gut in DMSO, DMF und Acetonitril löslich. In Wasser und Aceton wird nur eine sehr geringe Löslichkeit festgestellt. In Methanol und Chloroform ist das Salz **8A** nicht löslich, was durch eine NMR-spektroskopische Untersuchung gezeigt werden konnte.

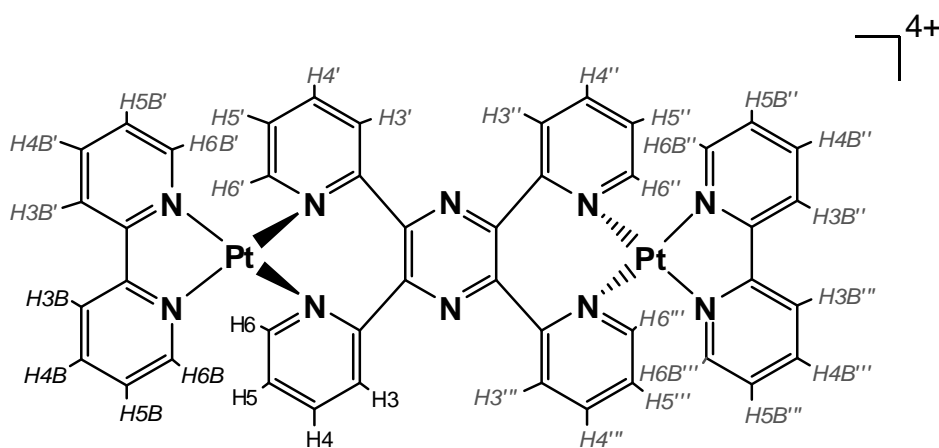
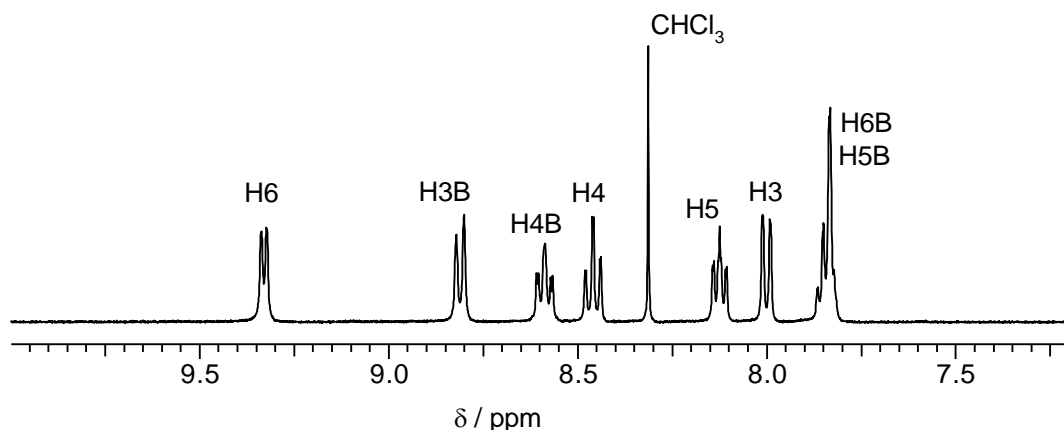


Abb. 5.8: Darstellung von $\text{trans}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}^{4+}$ **8**, mit Bezeichnung der Protonen. Die chemisch äquivalenten Protonen sind grau markiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **8A** weist in $\text{DMSO-}d_6$ acht Signale im Verschiebungsbereich zwischen 7 und 10 ppm auf (Abb. 5.9). Aufgrund der Symmetrie des Komplexations **8** werden für die 32 vorhandenen Protonen nur acht Signale detektiert (die chemisch äquivalenten Protonen sind in Abb. 5.8 in grau dargestellt). Daher wird in der folgenden Diskussion die Bezeichnung H3 für die Protonen H3, H3', H3'' und H3''' und H3B für die Protonen H3B, H3B', H3B'' und H3B''' gewählt. Die Bezeichnung der weiteren Protonen erfolgt analog.

Vier Signale stammen von den Protonen der Bipyridin Liganden, die anderen vier von den Protonen des tppz. Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie können die Signale den verschiedenen Protonen zugeordnet werden. Ein $^1\text{H},^1\text{H}$ -TOCSY-Spektrum klärt die Zugehörigkeit der Protonensignale zu den zwei vorhandenen Spinsystemen in **8** auf, mit $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC- und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren können die Signale dann eindeutig den Protonen zugeordnet werden (das Vorgehen entspricht dem in Kap. 2.1.3 für den Liganden bppz beschriebenen Vorgehen, Spektren im Anhang C gezeigt).


 Abb. 5.9: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **8A** in $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz.

Die chemische Verschiebung der H6-Protonen des tppz-Liganden in **8A** beträgt 9.33 ppm. Damit ist, wie in **7**, auch das H6-Signal der Pyridinringe des tppz-Liganden das am weitesten Tieffeld-verschobene Signal. Die Kopplungskonstante mit dem H5-Signal ist $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 5.27$ Hz. Die drei anderen Signale von tppz liegen bei einer chemischen Verschiebung von 8.46 ppm (H4) als Multiplett, bei 8.12 ppm (H5) ebenfalls als Multiplett und bei 8.00 ppm (H3) als Dublett vor. Interessant ist, dass die chemische Verschiebung des H5-Signals, das im freien Liganden am weitesten Hochfeld-verschoben ist, größer ist als die des H3-Signals.

Die H3B- und H4B-Signale der Bipyridin-Liganden zeigen eine chemische Verschiebung von 8.81 ppm und 8.59 ppm, die Signale von H6B und H5B sind bei 7.82 – 7.87 ppm überlagert. Die Struktur der überlagerten Signale gibt keine Hinweise auf die Kopplungskonstanten. Da die NMR-Spektren an Geräten mit einer hohen Messfrequenz aufgenommen wurden, konnten keine $^1\text{H},^{195}\text{Pt}$ -Satelliten detektiert werden. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

 Tabelle 5.1: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **8A** in $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz. * = Signale überlagert.

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1\text{H},^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H},^1\text{H})$ / Hz
tppz	H6	9.33	5.27	-
	H4	8.46	7.78, 7.78	1.25
	H5	8.12	7.53, 5.77	1.51
	H3	8.00	8.03	-
bpy	H3B	8.81	8.03	-
	H4B	8.59	8.28, 6.78	2.01
	H6B	7.81-7.89*	-	-
	H5B	7.81-7.89*	-	-

Wird **8A** in MeCN- d_3 gelöst und ^1H -NMR-spektroskopisch (Abb. 5.10) untersucht, so wird eine Überlagerung einiger Signalen beobachtet. Die Signale der Protonen sind im Vergleich zu den Signalen in DMSO- d_6 um durchschnittlich 0.2 ppm Hochfeld-verschoben. Neben den Signalen von **8A** werden Resonanzen geringerer Intensität beobachtet, die einem Nebenprodukt (dem molekularen U, Kap 5.3) zugeordnet werden können.

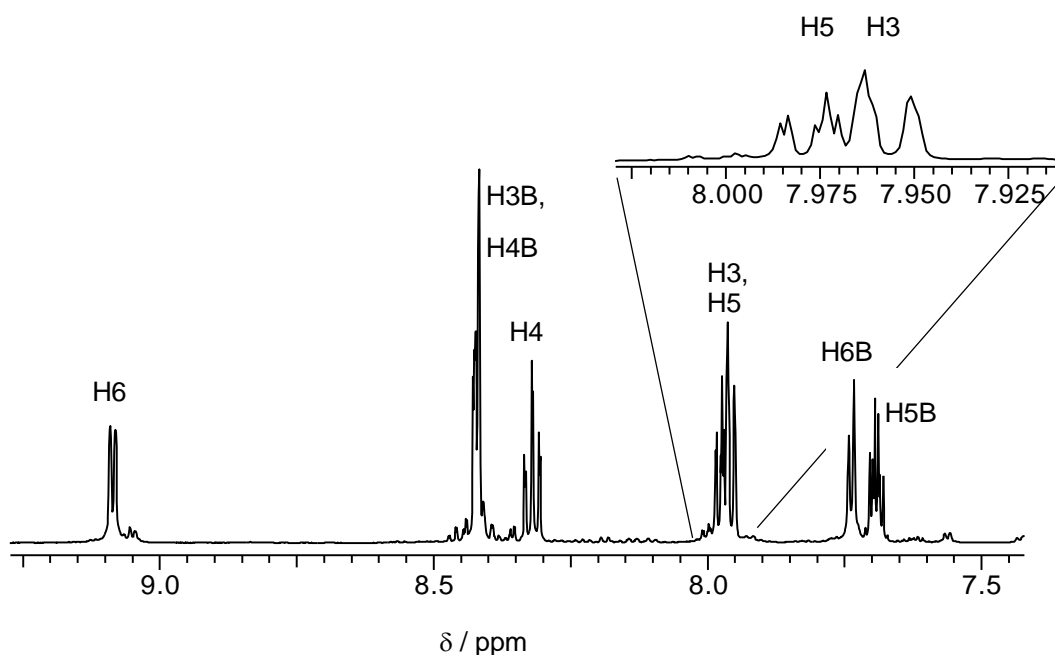


Abb. 5.10: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **8A** in MeCN- d_3 , 500 MHz.

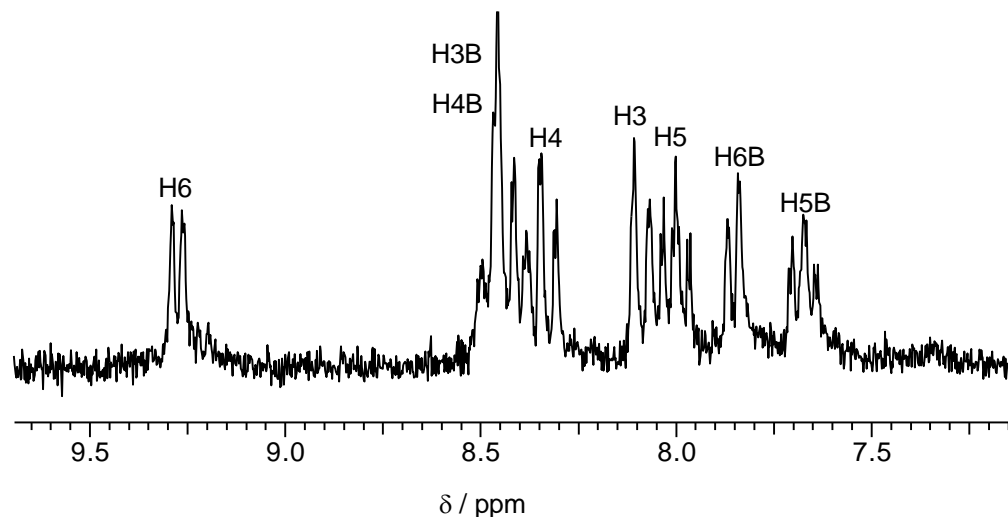
Das H6-Signal ist wiederum das am weitesten Tieffeld-verschobene Signal bei 9.08 ppm. Die Signale von H4B und H3B sind überlagert und zeigen ein Multipllett 8.42 ppm. Die Signale von H3 und H5 sind teilweise überlagert, die Aufspaltung ist partiell zu erkennen. Für H3 wird ein Dublett und für H5 ein Multipllett beobachtet. Die H5B- und H6B-Signale, die in DMSO- d_6 überlagert sind, sind in MeCN- d_3 voneinander getrennt. Das H5B-Signal ist als Multipllett bei 7.69 ppm zu erkennen, während das H6B-Signal als Dublett bei 7.73 ppm liegt.

Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen von **8A** in MeCN- d_3 sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **8A** in MeCN-*d*₃, 500 MHz. * = Signale überlagert.

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1H, ^1H)$ / Hz	$^4J(^1H, ^1H)$ / Hz
tppz	H6	9.08	5.49	-
	H4	8.31	7.93, 7.93	1.83
	H5	7.97*	7.32, 5.49	1.22
	H3	7.95*	7.32	-
bpy	H3B	8.43-8.41*	-	-
	H4B	8.43-8.41*	-	-
	H6B	7.73	6.10	-
	H5B	7.69	5.50, 5.50	3.05

In Wasser ist der gefällte Komplex in Form des Perchloratsalzes *trans*-[Pt(bpy)₂(μ -tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **8B** geringfügig besser löslich als das Hexafluorophosphat-Salz. Das ¹H-NMR-Spektrum von **8B** in D₂O zeigt zahlreiche Resonanzen, von denen wiederum einige überlagert sind (Abb. 5.11). Zu erkennen sind die H5B- und H6B-Signale von bpy, sowie das am weitesten Tieffeld-verschobene Signal von tppz, das wiederum H6 zugeordnet werden kann. Durch Vergleiche mit den NMR-Spektren von **8A** in DMSO-*d*₆ und MeCN-*d*₃ können einige Signale zugeordnet werden.


 Abb. 5.11: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von *trans*-[Pt(bpy)₂(μ -tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **8B** in D₂O, Standard TSP, pD = 7.7, 200 MHz.

Das H6-Signal des tppz-Liganden in **8B** ist als Dublett bei 9.27 ppm vorhanden. Die H3B-, H4B- und H4-Signale liegen in einem Verschiebungsbereich von 8.34 bis 8.5 ppm, die beiden Signale des Bipyridin-Liganden sind vollständig überlagert. Das H4-Signal ist nur teilweise von den H3B- und H4B-Resonanzen überlagert und die Aufspaltung ist zu erkennen. Das H3-Signal bei 8.09 ppm grenzt direkt an das H5-

Signal an, ohne dass es zu einer Überlagerung von Signalpeaks kommt. Das H6B-Dublett hat eine chemische Verschiebung von 7.85 ppm und das H5B-Signal hat eine chemische Verschiebung von 7.67 ppm. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **8B** in D₂O, Standard TSP, pD = 7.7, 200 MHz. * = Signale überlagert.

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1H, ^1H)$ / Hz	$^4J(^1H, ^1H)$ / Hz
tppz	H6	9.27	5.86	-
	H4	8.34	7.43, 7.43	1.95
	H3	8.09	7.43	1.56
	H5	8.00	7.82, 5.86	1.56
bpy	H3B	8.4 – 8.55	-	-
	H4B	8.4 – 8.55	-	-
	H6B	7.85	5.86	
	H5B	7.67	7.04, 5.86	1.95

5.2.2 Kristallstruktur von *trans*-[Pt(bpy)₂(μ-tppz)](PF₆)₄·3CHCl₃·4H₂O **8A**

Das molekulare S, *trans*-[Pt(bpy)₂(μ-tppz)]⁴⁺ **8**, kann als Hexafluorophosphat-Salz aus feuchtem Acetonitril durch Diffusion von Chloroform in die Lösung kristallisiert werden. *trans*-[Pt(bpy)₂(μ-tppz)](PF₆)₄·3CHCl₃·4H₂O **8A** kokristallisiert mit drei Molekülen Chloroform und vier Molekülen Wasser in dem triklinen Kristallsystem mit der Punktgruppe P-1. In der Elementarzelle sind zwei Komplekkationen mit acht Anionen, sechs Molekülen Chloroform und acht Molekülen Wasser enthalten.

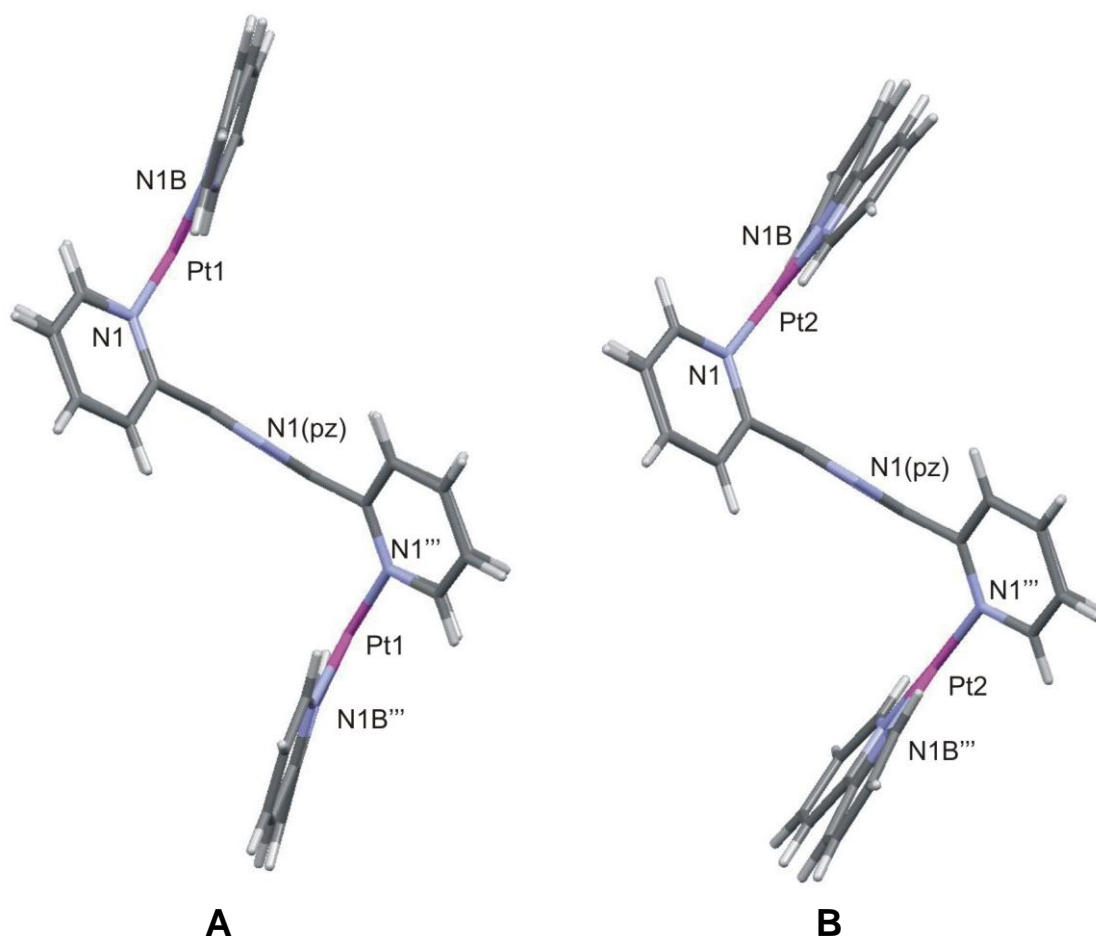


Abb. 5.12: Unterschiedliche Formen des Komplekkations in der Kristallstruktur von **8A**.

In der Kristallstruktur von **8A** liegen die Kationen in zwei leicht unterschiedlichen Formen (A und B in Abb. 5.12) mit abweichenden geometrischen Parametern vor. Die kationischen Komplexe besitzen ein Inversionszentrum, dessen Position mit dem Zentrum des Pyrazinringes von tppz übereinstimmt. Daher sind die Bindungslängen und Winkel für z.B. die beiden Platin-Koordinationsumgebungen gleich. Für die Kationen A und B wird eine nahezu identische S förmige Geometrie beobachtet. Die Winkel γ_L , die in Kap. 4.2.2 zur Charakterisierung der L-förmigen Struktur von **7** definiert wurden, können auch hier verwendet werden. Für Kation A wird $\gamma_L(A) = 83.6^\circ$ gefunden. Da die Platin-Koordinations Ebenen parallel sind, ist die Neigung der

Koordinations Ebenen zu der Pyrazin Ebene jeweils auch gleich groß. Für Kation B wird ein etwas größerer Winkel von $\gamma_L(B) = 86.7^\circ$ gefunden. Auch hier sind die Koordinations Ebenen parallel.

Die Koordinationsgeometrie an den Platin-Zentren ist verzerrt quadratisch-planar (Abb. 5.13). Durch die etwas größere Flexibilität des siebengliedrigen Chelatringes zwischen Platin tppz werden für die Winkel N1-Pt1-N1' (Kation A, auch N1''-Pt1-N1''') und N1-Pt2-N1' (Kation B, auch N1''-Pt2-N1''') Werte beobachtet, die nahe an den idealen Wert von 90° heranreichen. Zwischen den Bipyridin-Stickstoffatomen und Platin werden, wie bereits bei **7A** bis **7C**, Winkel im Bereich von 80° gefunden. Die Bindungsabstände zwischen Platin und den Liganden-Stickstoffatomen betragen zwischen 2.0 und 2.2 Å.

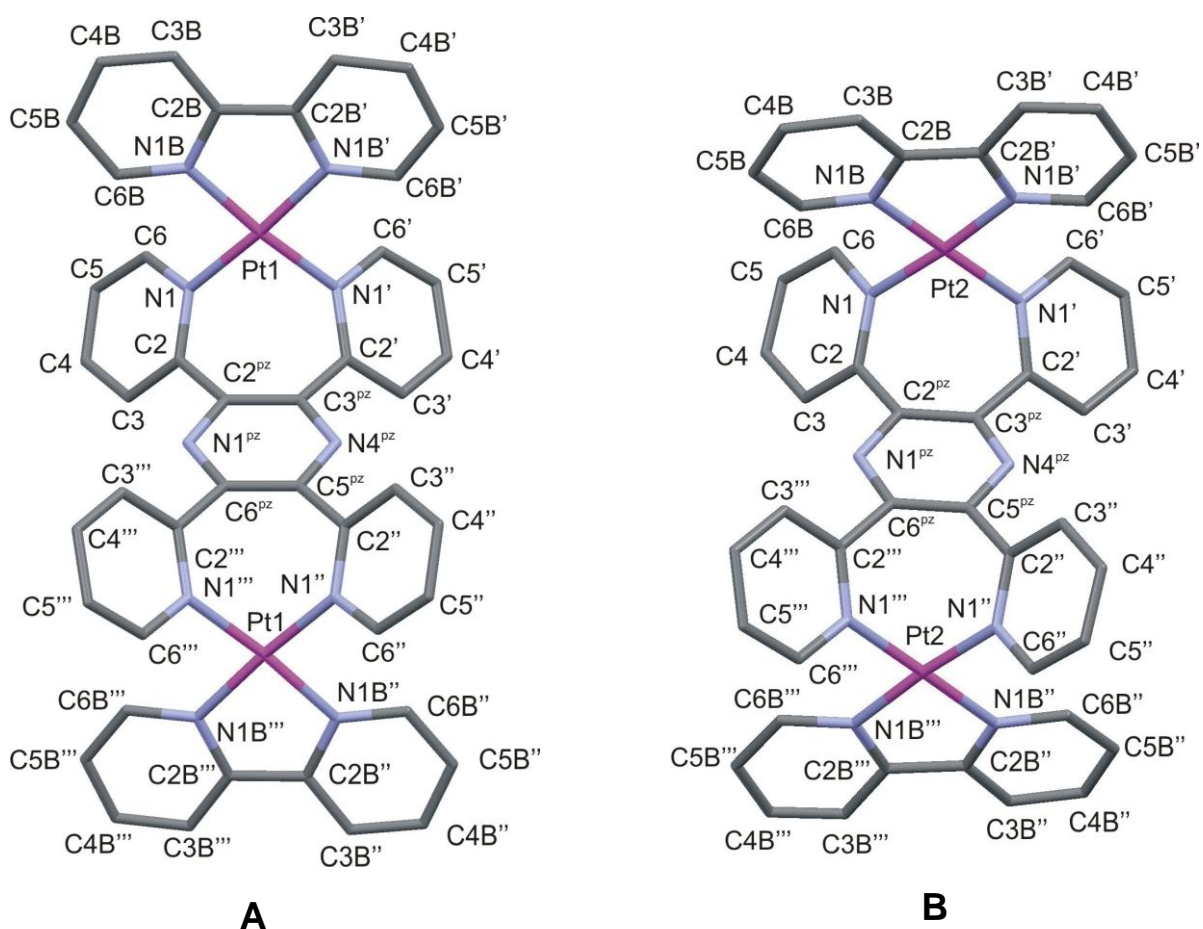


Abb. 5.13: Ansicht der Kationen A und B in der Kristallstruktur von **8A** mit Bezeichnung der Atome.

Die Pyrazinringe in den beiden Kationen sind nicht verzerrt. Als Kriterium für die Verzerrung eines Ringes werden die Torsionswinkel innerhalb des Ringes betrachtet. Für die beiden unterschiedlichen Kationen-Strukturen liegen diese unter 1° , womit man von einer flachen, kaum gestörten Geometrie der aromatischen Ringe sprechen kann.

Die hier diskutierten Winkel und Bindungsabstände sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Einige weitere ausgewählte Winkel und Bindungswinkel wurden ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **8A**. Aufgrund des Inversionszentrum in jedem der Komplexkationen sind die symmetrisch äquivalenten Bindungen nicht angegeben (z.B. ist in Kation A Pt1-N1'' symmetrisch äquivalent zu Pt1-N1).

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)				
Kation A		Kation B		
Pt1-N1B	2.009(6)	Pt2-N1B'	2.007(6)	
Pt1-N1'	2.007(6)	Pt2-N1'	2.013(6)	
Pt1-N1B'	2.017(6)	Pt2-N1B	2.013(6)	
Pt1-N1	2.022(6)	Pt2-N1	2.021(6)	
C2B-C2B'	1.447(11)	C2B-C2B'	1.452(11)	
C2-C2 ^{pZ}	1.479(10)	C2'-C3 ^{pZ}	1.502(9)	
C2'-C3 ^{pZ}	1.505(9)	C2-C2 ^{pZ}	1.488(11)	
Ausgewählte Bindungswinkel (°)				
Kation A		Kation B		
N1'-Pt1-N1B'	96.2(2)	N1'-Pt2-N1B'	97.7(2)	
N1B-Pt1-N1B'	81.1(3)	N1B-Pt2-N1B'	80.1(3)	
N1'-Pt1-N1	86.4(2)	N1'-Pt2-N1	85.4(2)	
N1B-Pt1-N1	96.0(3)	N1B-Pt2-N1	96.8(3)	
C6B-N1B-Pt1	127.4(5)	C6B-N1B-Pt2	124.6(5)	
N1B-C2B-C2B'	115.0(7)	N1B-C2B-C2B'	115.2(6)	
C6B'-N1B'-Pt1	126.1(5)	C6B'-N1B'-Pt2	125.5(5)	
N1B'-C2B'-C2B	115.4(6)	N1B'-C2B'-C2B	114.7(7)	
C2-N1-Pt1	123.3(5)	C2-N1-Pt2	120.6(4)	
C2'-N1'-Pt1	123.0(5)	C2'-N1'-Pt2	120.0(5)	
N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C2	112.6(7)	N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C2	114.8(8)	
Ausgewählte Torsionswinkel (°)				
Kation A		Kation B		
N1B-C2B-C2B'-N1B'	1.0(8)	N1B-C2B-C2B'-N1B'	5.7(9)	
N1-C2-C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ}	51.1(10)	N1-C2-C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ}	52.3(10)	
N1'-C2'-C3 ^{pZ} -C2 ^{pZ}	53.5(9)	N1'-C2'-C3 ^{pZ} -C2 ^{pZ}	56.5(10)	
N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ} -N4 ^{pZ}	0.2(11)	N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ} -N4 ^{pZ}	0.0(11)	

Die Bipyridin-Liganden erfahren aufgrund der Koordination der Platin-Zentren ungefähr gleich große in-plane-Verzerrungen (Θ_P , siehe Kap. 4.2.2). Da keine Spiegelebene senkrecht zu der Bipyridin-Ebene vorhanden ist, wird neben der bogenförmigen Verzerrung (Θ_B) auch eine Verdrehung der bpy-Pyridinringe beobachtet (Θ_T). Diese beiden Parameter unterscheiden sich deutlich für die beiden Kationen. Während in Kation A eine relativ starke bogenförmige Verzerrung der Bipyridin-Liganden auftritt, sind die bpy-Pyridinringe in Kation B kaum bogenförmig, dafür aber stärker gegeneinander gedreht (Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Charakteristische geometrische Parameter der beiden Kationen in der Kristallstruktur von **8A**.

	A	B
γ_L	83.6°	86.7°
α_{Torsion}	51.1°; 53.5°	52.1°; 56.6°
Θ_P	9.7°	9.2°
Θ_B	5.9°	2.7°
Θ_T	2.9°	7.2°

Es werden Anionen- π -Wechselwirkungen zwischen zwei der Hexafluorophosphat-Anionen und den Bipyridin-Liganden sowie dem Pyrazinring von tppz beobachtet (Abb. 5.14 und Abb. 5.15). Die betreffenden Anionen werden mit 2 und 4 bezeichnet, die anderen in der Kristallstruktur enthaltenen Anionen zeigen keine Anionen- π -Wechselwirkungen mit den Kationen. Es wird eine Orientierung der Anionen zu einem der aromatischen Ringe eines bpy-Liganden beobachtet, wodurch eine günstigere sterische sowie elektronische Situation erreicht wird.

Anders als in **7A** bis **7C** ist die Position zwischen den schrägstehenden Pyridinringen von tppz nicht besetzt (* in Abb. 5.14 und Abb. 5.15). Die Anionen befinden sich zwischen dem Bipyridin-Liganden und dem Pyrazinring. Es werden geringe Abstände zwischen den Anionen und dem Pyrazinring gefunden. Damit liegt auch eine Anionen- π -Wechselwirkungen zwischen dem Pyrazin und dem Anion vor, die in den L-förmigen Komplexen nicht beobachtet wurde.

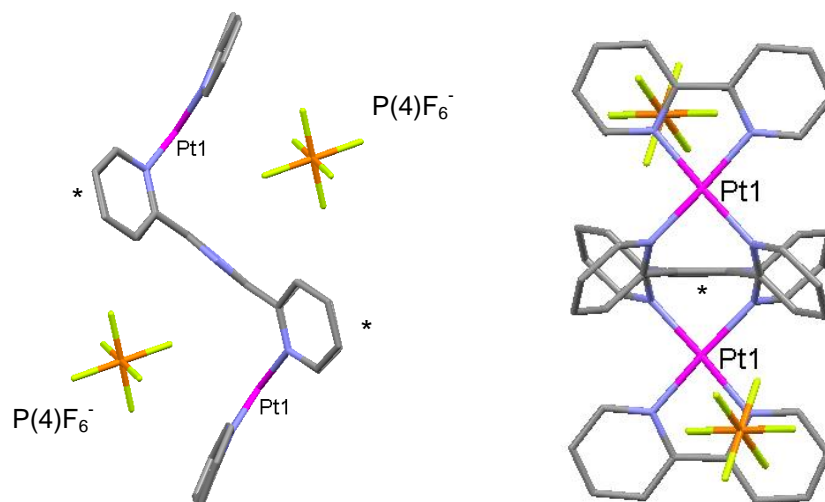


Abb. 5.14: Position des $P(4)F_6^-$ über den aromatischen Ringen von Kation A in der Kristallstruktur von **8A**. * bezeichnet die Positionen zwischen den schrägstehenden Pyridinringen.

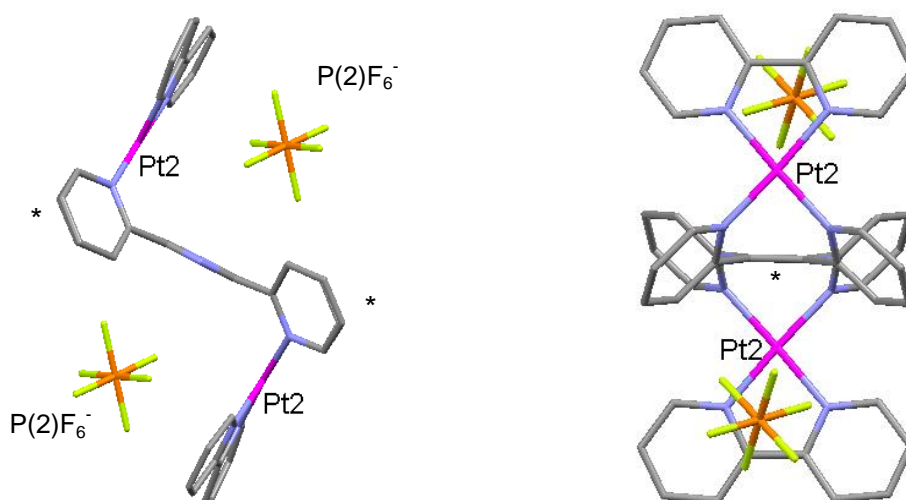


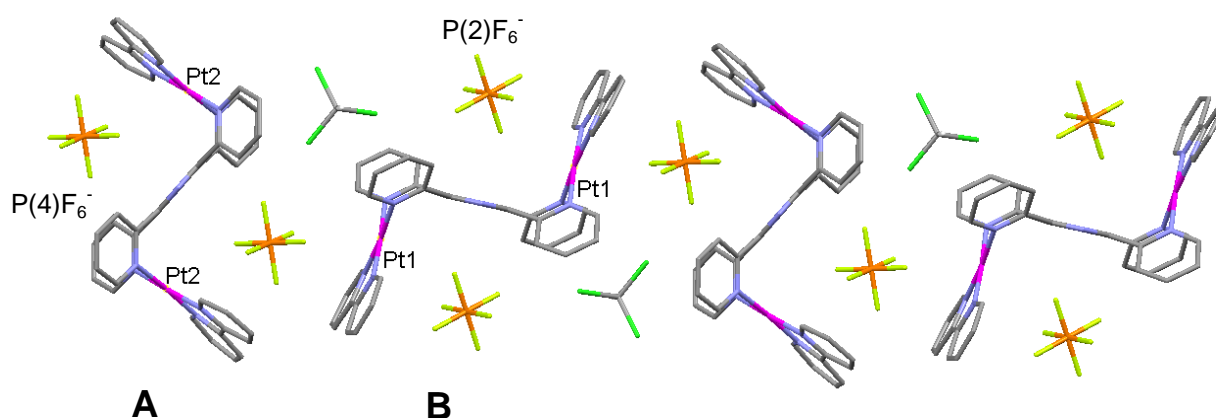
Abb. 5.15: Position des $P(2)F_6^-$ über den aromatischen Ringen von Kation B in der Kristallstruktur von **8A**. * bezeichnet die Positionen zwischen den schrägstehenden Pyridinringen.

Die Anionen belegen bei Kation A und B die gleichen Positionen. Es kommt allerdings zu Abweichungen bei den geometrischen Parametern der Anionen- π -Wechselwirkungen (Tabelle 5.6). Die nächstgelegenen Anionenatome sind bei keiner der beobachteten Wechselwirkungen über dem jeweiligen aromatischen Ring zentriert.

Tabelle 5.6: Anionen- π -Wechselwirkungen der Kationen mit den Anionen PF_6^- (2) und PF_6^- (4) in der Kristallstruktur von **8A**.

	PF_6^- (2)		PF_6^- (4)		
	Pyrazin (Kation A)	bpy (Kation A)	bpy (Kation A)	bpy (Kation B)	Pyrazin (Kation B)
$d_{\text{offset}} / \text{\AA}$	1.5	1.2	1.6	0.4	1.3
θ_{offset}	62.3°	67.8°	61.6°	82.0°	67.4°
$d_{\text{centroid}} / \text{\AA}$	3.304	3.165	3.358	2.996	3.401
$d_{\text{plane}} / \text{\AA}$	2.926	2.931	2.955	2.967	3.139

Eine Besonderheit wird für das Anion PF_6^- (4) gefunden. Dieses zeigt Anionen- π -Wechselwirkungen zu Kation A und zu Kation B. Dadurch bilden sich eindimensionale Stränge, in denen sich die Kationen, Anionen und eines der Chloroform-Moleküle befinden (Abb. 5.16). Diese Stränge haben einen annähernd rechteckigen Querschnitt und sind von den restlichen Anionen und Wassermolekülen umgeben (Abb. 5.17 a).


 Abb. 5.16: Von den Kationen, einem Anion und einem Chloroform Molekül gebildete Stränge in der Kristallstruktur von **8A**.

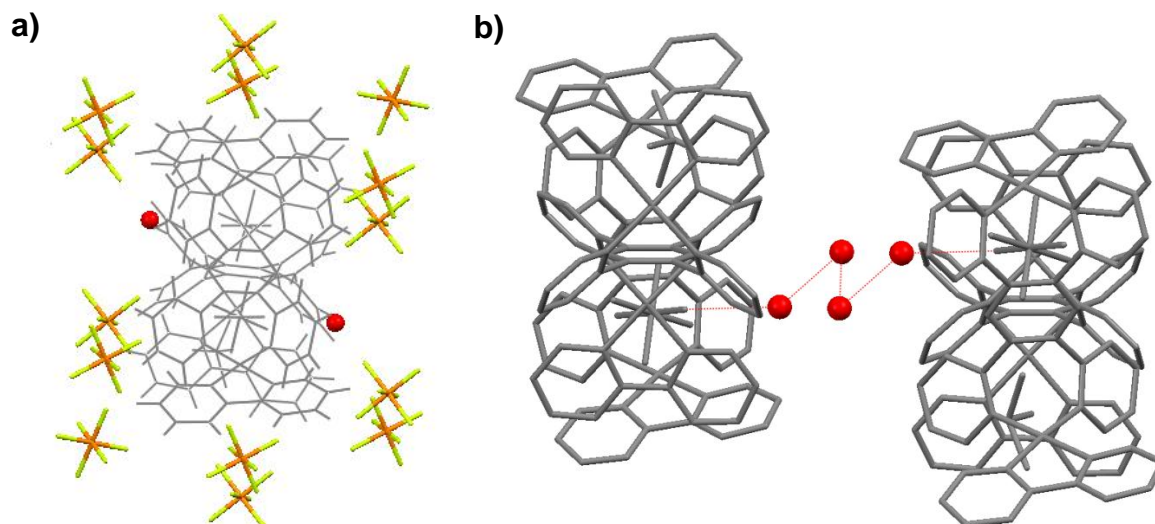


Abb. 5.17: a) Verteilung der Anionen und Moleküle um einen Strang. Die den Strang bildenden Komplekkationen, Anionen und Chloroform Moleküle sind in Grau dargestellt. b) Brücke aus vier Wassermolekülen zwischen zwei Kationensträngen. Den Strang bildende Komplekkationen, Anionen und Chloroform Moleküle sind in Grau dargestellt.

Die Wassermoleküle bilden Wasserstoff-Brücken zu weiterem Wasser aus und verbrücken dadurch zwei Stränge (Abb. 5.17 b). In der Kristallpackung von **8A** sind diese Stränge versetzt zueinander angeordnet (Abb. 5.18) und von den Anionen, Wasser und Chloroform Molekülen eingerahmt.

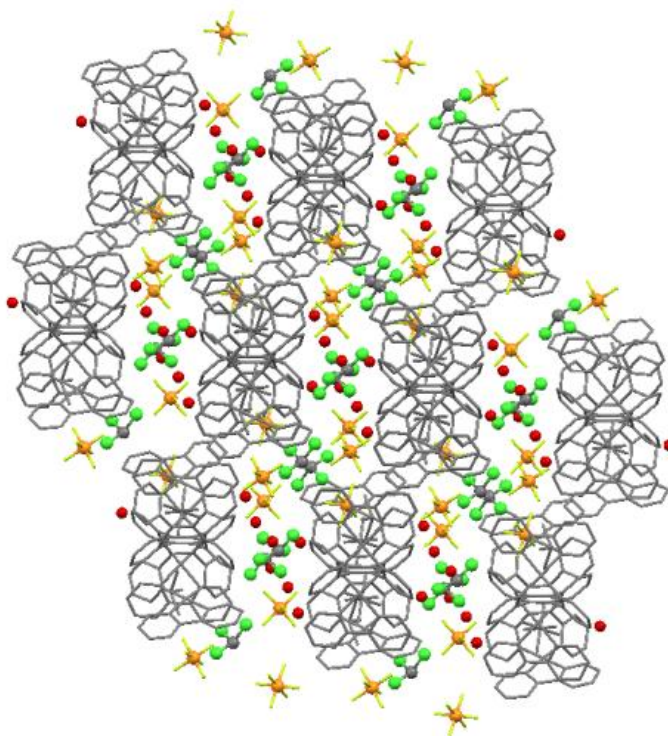


Abb. 5.18: Packung von **8A** in der Kristallstruktur. Die Kationenstränge sind in Grau dargestellt. Blick entlang der Kationenstränge.

5.3 Synthese des molekularen U $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9**

Wird die Reaktion von tppz mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ in Wasser unter Rückfluss durchgeführt, so wird der U-förmige Komplex $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$, **9**, (Abb. 5.19) erhalten. Dieser kann, wie das *trans*-Konformer, durch Zusatz von KPF_6 als gelblicher Feststoff aus der Reaktionslösung abgetrennt werden und durch Rekristallisation als $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **9A** charakterisiert werden. Die Charakterisierung erfolgt in Lösung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch, der kristalline Feststoff wird elementaranalytisch und röntgenkristallographisch untersucht.

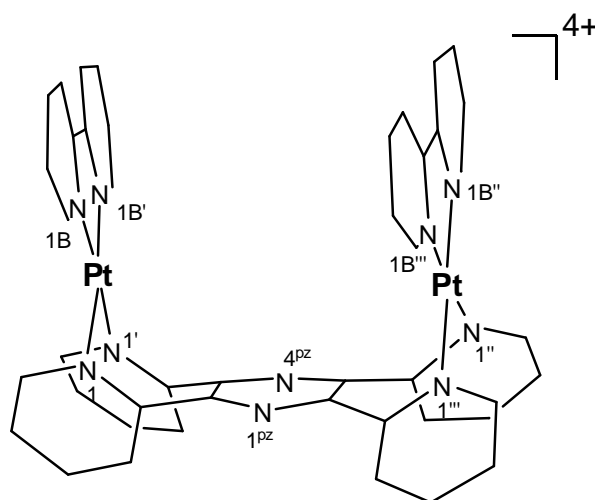


Abb. 5.19: Schematische dreidimensionale Struktur des Komplexkations $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9**. Die Liganden sind vereinfacht dargestellt.

Auch mit Hilfe anderen Anionen kann das molekulare U abgetrennt werden. Auf diese Weise wird **9** mit BF_4^- und ClO_4^- als Gegenion isoliert. Damit folgt auch das molekulare U dem Trend, der für das molekulare L **7** und das molekulare S **8** festgestellt wurde, dass eine Fällung nur mit molekularen Anionen erreicht wird.

5.3.1 Charakterisierung von $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** in Lösung

Das Komplexsalz $cis\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **9A** ist gut in DMSO, DMF und Acetonitril löslich. In Wasser und Aceton wird nur eine sehr geringe Löslichkeit festgestellt. In Methanol und Chloroform ist das Salz **9A** nicht löslich, was NMR-spektroskopisch festgestellt wurde.

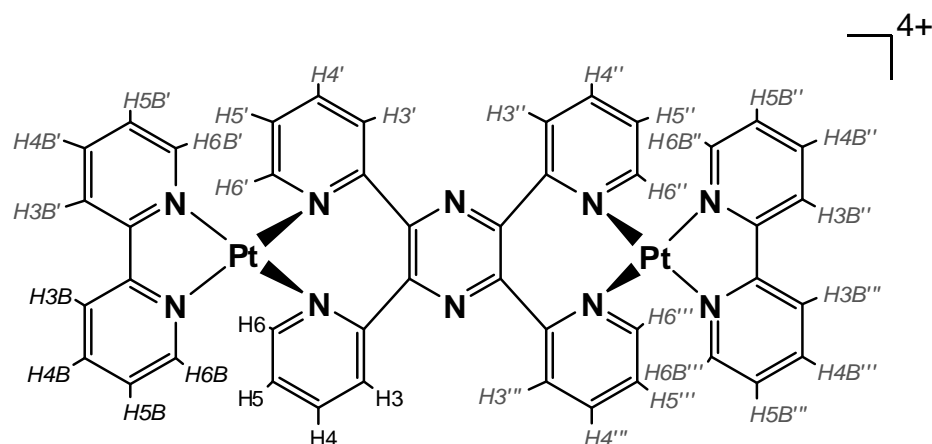


Abb. 5.20: Darstellung von $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9**, mit Bezeichnung der NMR-relevanten Protonen. Die chemisch äquivalenten Protonen sind grau markiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **9A** gelöst in $\text{DMSO-}d_6$ weist acht Signale im aromatischen Verschiebungsbereich auf (Abb. 5.21). Auch hier führt die Symmetrie des Komplexes führt wieder dazu, dass die vier Pyridinringe von tppz chemisch äquivalent sind, ebenso die Pyridinringe der beiden Bipyridin-Liganden. Daher wird, wie schon in Kap. 5.2.1, in der folgenden Diskussion die Bezeichnung H3 für die Protonen H3, H3', H3'' und H3''' und H3B für die Protonen H3B, H3B', H3B'' und H3B''' gewählt. Die Bezeichnung der weiteren Protonen erfolgt analog.

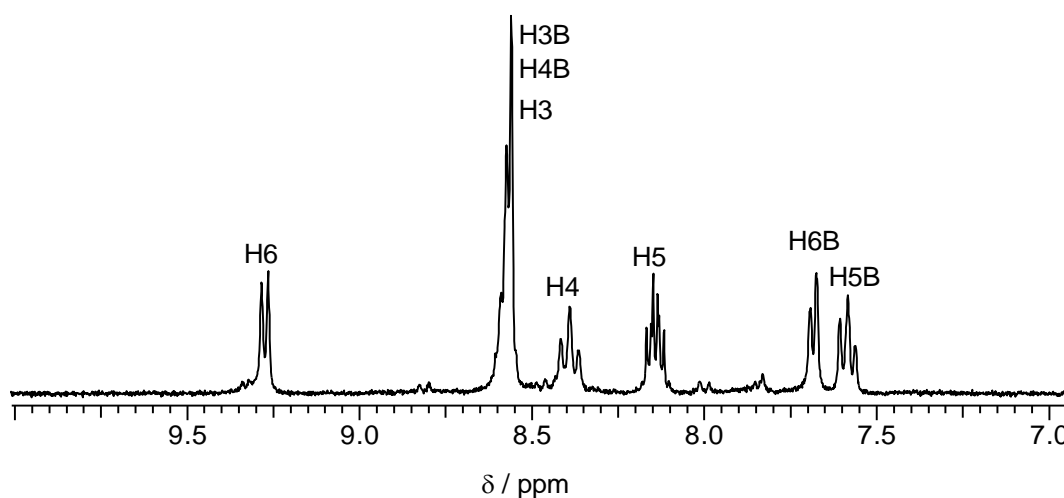


Abb. 5.21: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von **9A** in $\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz.

Durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie werden die Signale den verschiedenen Protonen zugeordnet. Ein $^1\text{H},^1\text{H}$ -TOCSY-Spektrum klärt die Zugehörigkeit der Protonensignale zu den zwei vorhandenen Spinsystemen in **9A** auf, mit $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC- und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren können die Signale dann eindeutig den

Protonen zugeordnet werden (das Vorgehen entspricht dem in Kap. 2.1.3 für bppz beschriebenen, Spektren im Anhang C gezeigt).

Die chemische Verschiebung der H6-Protonen des tppz-Liganden beträgt 9.27 ppm. Die H4-Protonen zeigen eine Resonanz bei 8.39 ppm. Das Signal der H5-Protonen liegt als Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von 8.15 ppm vor.

Das Signal der H3-Protonen ist mit den Signalen der H3B- und H4B-Protonen der Bipyridin-Liganden überlagert, die gemeinsam das Multipllett bei 8.5 bis 8.6 ppm bilden. Das H6B-Protonen-Signal liegt als Dublett bei 7.68 ppm vor und weist einen für AB-Systeme typischen Dacheffekt zu dem H5B-Signal auf. Auch das H5B-Protonen-Signal bei 7.58 ppm, das als Multipllett vorliegt, zeigt einen Dacheffekt in Richtung des H6B-Signals.

Alle Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **9A** in DMSO- d_6 , 400 MHz. * = Signale überlagert

	Proton	δ / ppm	${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	${}^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
tppz	H6	9.27	5.85	-
	H3	8.5-8.6*	-	-
	H4	8.39	8.05, 8.05	-
	H5	8.15	8.05, 5.85	4.03
bpy	H3B	8.5-8.6*	-	-
	H4B	8.5-8.6*	-	-
	H6B	7.68	6.59	-
	H5B	7.58	6.59, 6.59	-

Das ^1H -NMR-Spektrum von **9A**, gelöst in $\text{MeCN-}d_3$, zeigt ebenfalls acht Signale für die 32 Protonen des Komplexkations (Abb. 5.22). Es kommt zu keiner Überlagerung von Signalen, wenn das Spektrum mit einem NMR-Gerät hoher Feldstärke aufgenommen wird. Die Signalzuordnung wird mittels zweidimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie vorgenommen. Die Vorgehensweise bei der Auswertung folgt der für den freien Liganden beschriebenen Art (Kap 2.1.3).

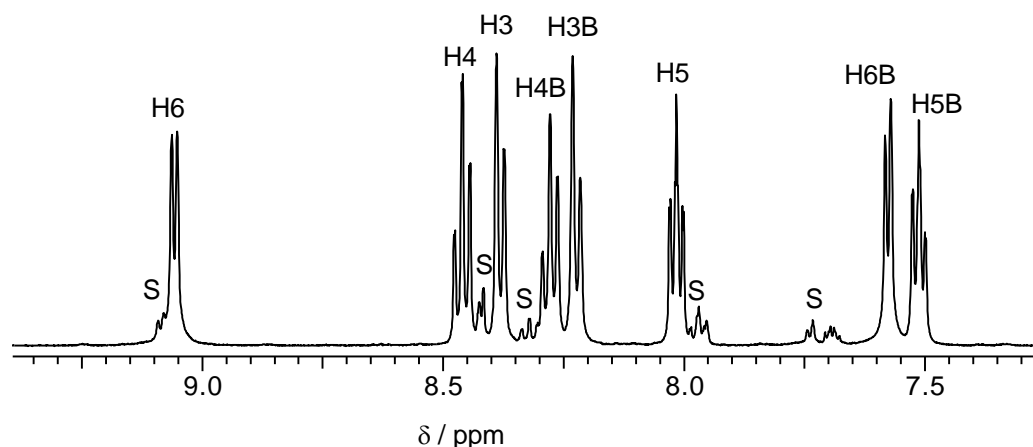


Abb. 5.22: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von **9A** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

Die NMR-Signale von **9A** in $\text{MeCN-}d_3$ sind Hochfeld-verschoben im Vergleich zu den Signalen in $\text{DMSO-}d_6$. Dadurch werden auch die H3-, H3B- und H4B-Signale getrennt voneinander beobachtet, da für jedes der Signale eine unterschiedlich starke Änderung der Verschiebung beobachtet wird.

Am weitesten Tieffeld-verschoben ist das Dublett von H6 bei einer chemischen Verschiebung von 9.05 ppm. Die Signale von H3, H4, H3B und H4B liegen in einem Bereich von 8.2 bis 8.5 ppm als Dubletts (H3, H3B) oder Multipletts (H4, H4B) vor. Dacheffekte werden zwischen dem H4B- und H3B- sowie dem H4- und H3-Signal beobachtet. Das H5-Signal ist als Multiplett bei 8.02 ppm in dem Spektrum enthalten. Als am stärksten Hochfeld-verschobene Signale treten wieder die H6B- und H5B-Signale bei 7.57 und 7.51 ppm auf. Aufgrund des geringen Verschiebungsunterschieds tritt auch hier ein Dacheffekt an den Signalen auf.

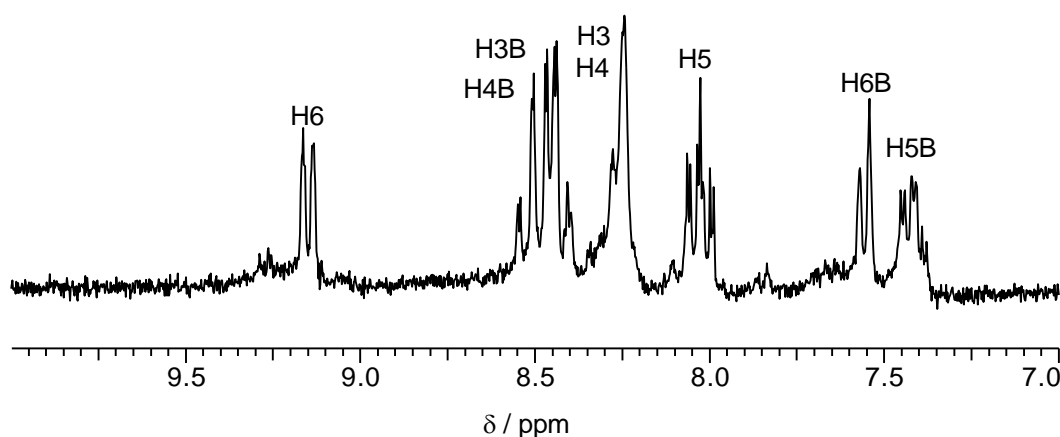
In dem Spektrum ist auch ein Signalset geringer Intensität enthalten, das dem molekularen **S 8A** zugeordnet werden kann (siehe Kap 5.2.1; in Abb. 5.22 bezeichnet mit S).

Alle chemischen Verschiebungen von **9A** und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Chemische Verschiebungen von **9A** in MeCN-*d*₃, 500 MHz. Die Kopplungskonstanten sind aus einem Spektrum mit 400 MHz Messfrequenz ermittelt.

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1H, ^1H)$ / Hz	$^4J(^1H, ^1H)$ / Hz
tppz	H6	9.05	5.74	-
	H4	8.46	8.03, 8.03	1.53
	H3	8.38	8.03	-
	H5	8.01	7.65, 6.12	1.53
bpy	H4B	8.26	7.65, 7.65	-
	H3B	8.21	7.65	-
	H6B	7.57	4.97	-
	H5B	7.50	7.27, 6.12	1.15

In Wasser ist der Komplex in Form des Perchlorat-Salzes *cis*-[Pt(bpy)₂(μ -tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **9B** geringfügig besser löslich als das Hexafluorophosphat-Salz. Das ¹H-NMR-Spektrum von **9B** in D₂O zeigt acht Signale, von denen wiederum einige überlagert sind (Abb. 5.23). Nicht-überlagert zu erkennen ist das H5-Signal von tppz und das H5B und H6B von bpy sowie das am weitesten Tieffeldverschobene H6-Signal von tppz. Durch Vergleiche mit den NMR-Spektren von **9A** in DMSO-*d*₆ und MeCN-*d*₃ werden die Signale zugeordnet.


 Abb. 5.23: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums von *cis*-[Pt(bpy)₂(μ -tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **9B**, in D₂O, Standard TSP, pD = 7.5, 200 MHz.

Das H6-Signal von tppz ist als Dublett bei 9.14 ppm vorhanden, die Kopplung beträgt $^3J(^1H, ^1H) = 8.86$ Hz. Die überlagerten Signale der H3-, H4-, H3B- und H4B-Protonen liegen als Multiplett im Bereich von 8.6 bis 8.2 ppm vor. Das H5-Signal in Form eines Multipletts hat eine chemische Verschiebung von 8.03 ppm. Das H6B-Dublett ist bei 7.56 ppm zu finden und das Multiplett des H5B-Signals bei 7.41 ppm. Obwohl das

Spektrum bei einer niedrigen Feldstärke aufgenommen wurde, sind keine ^1H , ^{195}Pt -Satelliten zu beobachten. Dies liegt vermutlich an der geringen Löslichkeit des Perchlorat-Salzes in D_2O und dem damit einhergehenden, schlechten Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums. Alle chemischen Verschiebungen von **9A** und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **9B** in D_2O , Standard TSP, pD = 7.5, 200 MHz. * = Signale überlagert

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	$^4J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
tppz	H6	9.14	5.86	-
	H4	8.6-8.4*	-	-
	H3	8.6-8.4*	-	-
	H5	8.03*	7.82, 5.86	1.95
bpy	H3B	8.4-8.2*	-	-
	H4B	8.4-8.2*	-	-
	H6B	7.56	5.47	-
	H5B	7.41	8.99, 6.65	2.74

Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen des molekularen S **8** und U **9** (unabhängig von dem verwendeten Lösemittel) resultieren aus der Geometrie der Komplexe. Bei dem molekularen U sind die aromatischen Bipyridin-Liganden nahe beieinander. Durch diese Nähe beeinflussen die π -aromatischen Liganden sich gegenseitig. Dieser Effekt ist vergleichbar mit der Stapelung von aromatischen Systemen, wie z.B. der Nukleobase Adenin. Durch die Stapelung von Adenin erfahren die Protonensignale in einem NMR-Spektrum eine Hochfeld-Verschiebung aufgrund der zusätzlichen Abschirmung.

Das heißt, dass in der U-Form die Bipyridin-Liganden intramolekular quasi-gestapelt sind. Infolge der Nähe der aromatischen Ringe werden die Resonanzen dann zu höherem Feld verschoben. Die Signale der tppz Protonen sind davon kaum betroffen, und es wird demzufolge nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung der Signale beobachtet.

5.3.2 Kristallstruktur von *cis*-[Pt(bpy)]₂(μ -tppz)](PF₆)₄·2CH₃CN·1.5H₂O **9A**

Das molekulare U kann als Hexafluorophosphat-Salz **9A** aus Acetonitril durch Diffusion von Chloroform in die Lösung kristallisiert werden. Der Komplex kokristallisiert mit zwei Molekülen Acetonitril und 1,5 Molekülen Wasser in dem triklinen Kristallsystem mit der Punktgruppe P-1. In der Elementarzelle sind zwei Komplexkationen mit acht Anionen enthalten, vier Moleküle Acetonitril und drei Moleküle Wasser, die fehlgeordnet mit PF₆⁻ sind.

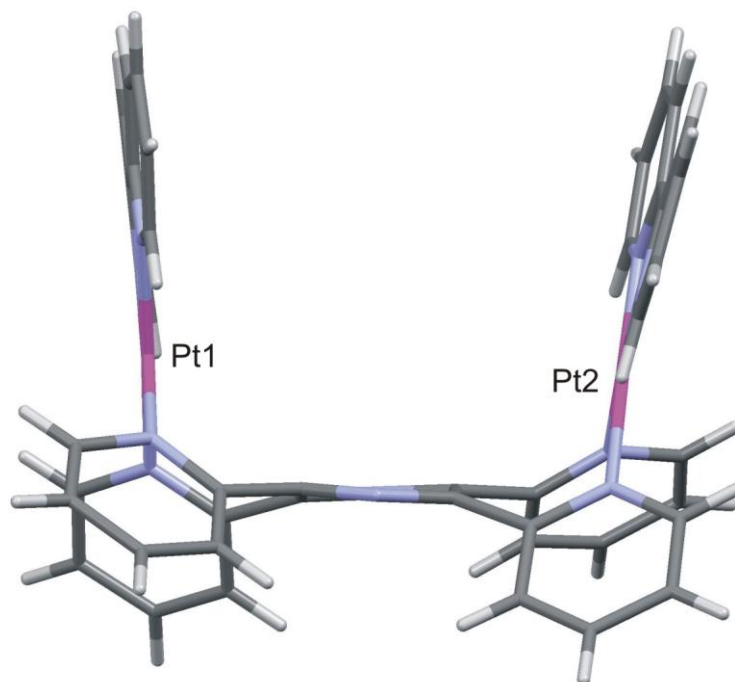


Abb. 5.24: Struktur des Komplexkations in der Kristallstruktur von **9A**.

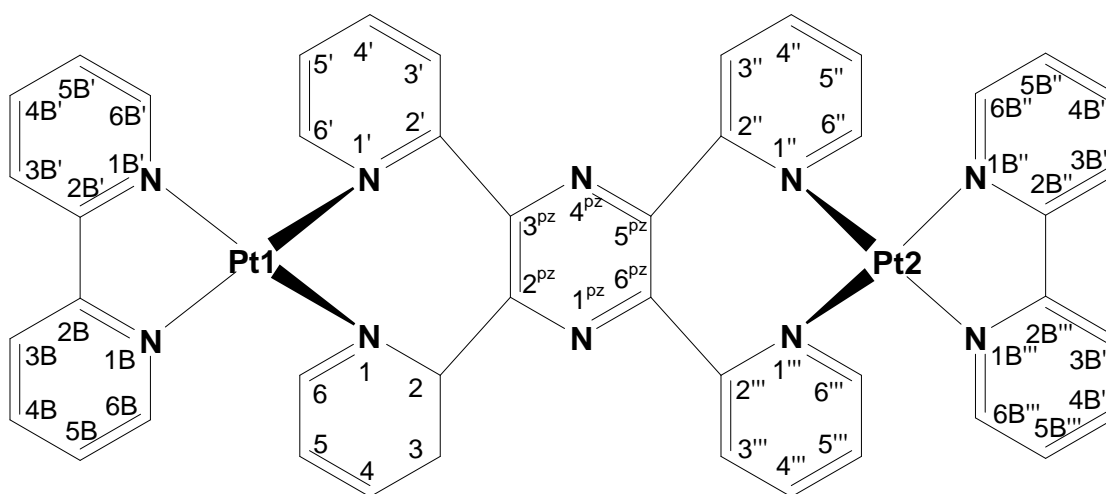


Abb. 5.25: Bezeichnung der Positionen in dem molekularen U **9A**.

Die Kationen von **9A** liegen in der Kristallstruktur in einer leicht verzerrten, U-förmigen Geometrie vor. Die beiden Bipyridin-Platin-Einheiten sind leicht aufeinander zu geneigt. Der Winkel γ_L zwischen der Pt1-Koordinationsebene und der gemittelten Pyrazin Ebene ist 82.4° , zwischen der Pt2-Ebene und Pyrazin beträgt $\gamma_L = 87.0^\circ$. Die Pt1 Koordinationsebene ist damit etwas stärker zur Pyrazin-Ebene geneigt als die Pt2 Ebene.

Die beobachtete Verzerrung des Kations ist vor allem durch eine Verdrehung des Pyrazinringes von tppz bedingt (Abb. 5.26). Die $C2^{pz}$ - $C3^{pz}$ und die $C5^{pz}$ - $C6^{pz}$ Bindungen sind aus der Ringebene gedreht.

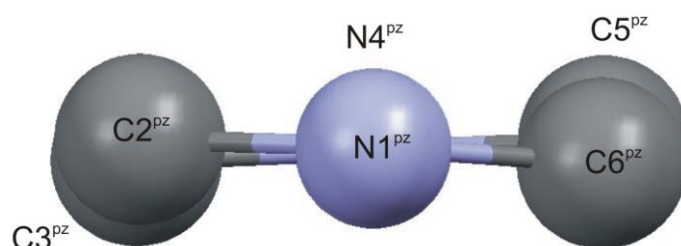


Abb. 5.26: Verzerrung des Pyrazinringes (pz) von tppz in **9A**.

Ein Maß für die Verzerrung des Pyrazinringes sind die Torsionswinkel von vier benachbarten Atomen innerhalb des aromatischen Ringes. In **9A** werden Torsionswinkel von 2.7° ($C2^{pz}$ - $C3^{pz}$ - $N4^{pz}$ - $C5^{pz}$) bis zu 11.7° ($N4^{pz}$ - $C5^{pz}$ - $C6^{pz}$ - $N1^{pz}$) gemessen, die sehr groß im Vergleich zu den in **7A** oder **8A** gemessenen Torsionswinkeln innerhalb des Pyrazinringes sind.

Durch die Verzerrung des Pyrazinringes liegen die Bipyridin-Liganden nicht deckend übereinander. Es wird eine Verdrehung von 22.6° um die Platin-Platin-Achse beobachtet (Abb. 5.27).

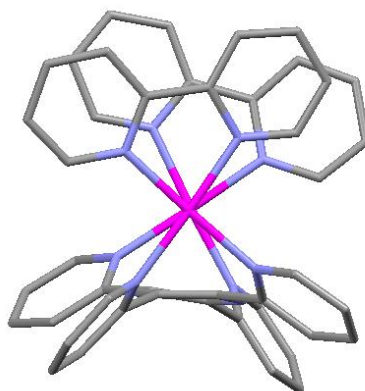


Abb. 5.27: Torsion der Bipyridin-Liganden in **9A**.

Die Koordinationsgeometrien an den Platin-Zentren sind leicht verzerrt und vergleichbar mit denen des molekularen **S 8A** (Kap. 5.2.2) oder des molekularen **L 7A** (Kap. 4.2.2). Für die Bipyridin-Stickstoff-Platin-Winkel (N1B-Pt1-N1B'; N1B''-Pt2-N1B''') werden Werte von ca. 81° gemessen. Die tppz-Stickstoff-Platin-Winkel (N1-Pt1-N1', N1''-Pt2-N1''') nehmen ähnliche Werte um 85° ein. Die Platin-Liganden Bindungslängen liegen mit 1.99 bis 2.02 Å im typischen Bereich für Platin-Stickstoffbindungen (Tabelle 5.11).

Auch die Drehung der Pyridinringe von tppz, α_{Tor} (Tabelle 5.10), gemessen anhand der Torsionswinkel N1-C2-C2^{PZ}-C3^{PZ}, ist mit durchschnittlich 50° vergleichbar mit der des molekularen **S 8A** oder dem molekularen **L 7A**.

Tabelle 5.10: Charakteristische geometrische Parameter der Kationen in der Kristallstruktur von **9A**.

	Pt1(bpy)	Pt2(bpy)
γ_{L}	82.4°	87.0°
α_{Torsion}	42.5°; 52.1	49.5°; 55.1°
Θ_{P}	9.7°	10.4°
Θ_{B}	5.9°	6.1°
Θ_{T}	1.5°	0.9°

Die Bipyridin-Liganden erfahren aufgrund der Koordination der Platin-Zentren ungefähr gleich große in-plane-Verzerrungen (Θ_{P} , siehe Kap. 4.2.2). (Tabelle 5.10). Da keine Spiegelebene senkrecht zu der Bipyridin-Ebene vorhanden ist, wird neben der bogenförmigen Verzerrung (Θ_{B}) auch eine Verdrehung der Pyridinringe beobachtet (Θ_{T}). Für die beiden nicht äquivalenten Bipyridin-Liganden in **9A** sind auch die bogenförmige Verzerrung sowie die Verdrehung ähnlich groß.

Kapitel 5: Gewinkelte molekulare Architekturen II: Platin-Komplexe mit tppz

Tabelle 5.11: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **9A**. Die Bezeichnung der Atome richtet sich nach Abb. 5.25.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Pt1-N1B	1.999(5)	Pt2-N1B'''	1.990(5)
Pt1-N1'	2.002(5)	Pt2-N1''	2.004(5)
Pt1-N1B'	2.010(4)	Pt2-N1'''	2.009(4)
Pt1-N1B	2.022(4)	Pt2-N1B''	2.019(4)
C2B-C2B'	1.442(8)	C2B''-C2B'''	1.469(8)
C2-C2 ^{pZ}	1.490(7)	C2''-C5 ^{pZ}	1.491(7)
C2'-C3 ^{pZ}	1.499(7)	C2'''-C6 ^{pZ}	1.470(7)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N1B-Pt1-N1B'	81.0(2)	N1'''-Pt2-N1B'''	96.14(19)
N1'-Pt1-N1B'	96.5(2)	N1''-Pt2-N1'''	85.43(19)
N1B'-Pt1-N1	97.1(2)	N1B''-Pt2-N1B'''	80.7(2)
N1'-Pt1-N1	85.3(2)	N1''-Pt2-N1B''	97.7(2)
C2B'-N1B'-Pt1	113.5(4)	C2B'''-N1B'''-Pt2	115.4(4)
C2B'-N1B'-Pt1	114.9(4)	C2B''-N1B''-Pt2	115.0(4)
C2-N1-Pt1	124.2(4)	C6''-N1''-Pt2	119.0(4)
C2'-N1'-Pt1	119.9(4)	C2'''-N1'''-Pt2	120.9(4)
N1pz-C2pz-C2	112.9(5)	N4pz-C5pz-C2''	114.2(5)
N4pz-C3pz-C2'	113.0(5)	N1pz-C6pz-C2'''	114.1(5)
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
N1B'-C2B'-C2B-N1B	0.7(7)	N1B''-C2B''-C2B'''-N1B'''	0.1(7)
N1-C2-C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ}	42.4(9)	C6 ^{pZ} -C5 ^{pZ} -C2''-N1''	49.4(8)
N1'-C2'-C3 ^{pZ} -C2 ^{pZ}	52.2(7)	C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ} -C2G-N1G	55.2(9)
N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ} -N4 ^{pZ}	9.1(8)	N4 ^{pZ} -C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ} -N1 ^{pZ}	11.8(8)

Wie das molekulare **L 7A** und das molekulare **S 8A** liegen auch bei dem molekularen **U** in der Kristallstruktur Anionen- π -Wechselwirkungen vor. Anders als das **L** und das **S** wird durch das **U** nur ein Anion erkannt, dafür werden sehr vorteilhafte geometrische Parameter für die Wechselwirkungen festgestellt.

Das Hexafluorophosphat-Anion befindet sich zwischen den beiden Bipyridin-Liganden von **9A** (Abb. 5.28). Das Anion in dem molekularem **U** ist so orientiert, dass drei Fluoratome fast mittig über je einem aromatischen Ring lokalisiert sind ($d_{\text{offset}} < 0.6 \text{ \AA}$, Tabelle 5.12). Zu jedem der beiden Bipyridin-Liganden wird jeweils eine solche Wechselwirkung beobachtet, die dritte erfolgt zu dem Pyrazinring. Die Abstände der Anion-Atome zu den Ebenen der Bipyridinringe sind mit 2.8 \AA gering im Vergleich zu

den bei **7A** oder **8A** beobachteten Abständen. Dies liegt daran, dass das Anion von den beiden Bipyridin Liganden wie in einer Klammer gehalten wird.

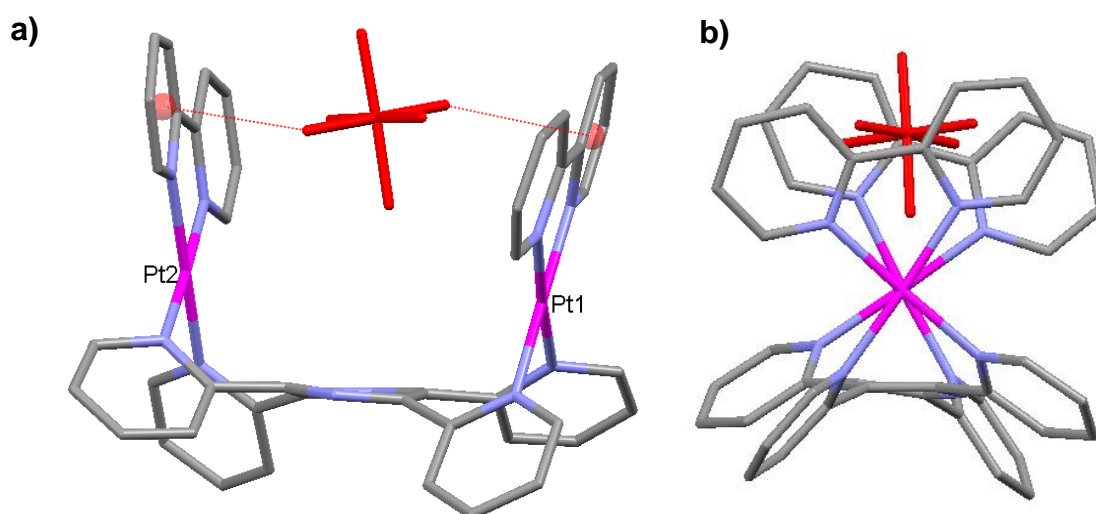


Abb. 5.28: Position eines Hexafluorophosphat-Anions in dem U-förmige Kation in der Kristallstruktur von **9A**. a) Blick entlang der Pyrazin-Ebene. b) Blick entlang der Platin-Platin-Achse.

Die Anion- π -Wechselwirkung zu dem Pyrazinring ist schwächer ausgeprägt, deutlich zu erkennen an dem größeren Abstand zwischen dem Aromaten und dem Anion. Die Wechselwirkung ist vergleichbar mit der des Pyrazinringes mit den Anionen in der Struktur des molekularen **S 8A**. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung des Hexafluorophosphat Anions mit dem Pyrazinring in dem S- und U-Konformer ungefähr gleich stark ist und nicht durch die Fixierung des Anions in dem U-Konformer durch die beiden Bipyridin-Liganden beeinflusst wird.

Tabelle 5.12: Anionen- π -Wechselwirkung des molekularen U mit dem komplexiertem PF_6^- .

	bpy (Pt1)	bpy (Pt2)	Pyrazin
$d_{\text{offset}} / \text{Å}$	0,3	0,63	0,51
θ_{offset}	83,6°	77,3°	81,6°
$d_{\text{centroid}} / \text{Å}$	2,887	2,864	3,47
$d_{\text{plane}} / \text{Å}$	2,869	2,794	3,433

Die Komplexkationen mit den eingeschlossenen Anionen bilden in der Kristallstruktur von **9A** eindimensionale Stränge mit den Anionen im Zentrum (Abb. 5.29). Die Kationen sind im Wechsel um 180° gedreht. Weiterhin sind die Bipyridin-Liganden in Bezug auf die Ausdehnungsrichtung des Stranges um 30° gedreht. Beim Blick entlang des Stranges bilden die Kationen ein Quadrat, das von den zusätzlichen Anionen und Lösemittelmolekülen umgeben ist (Abb. 5.29 b).

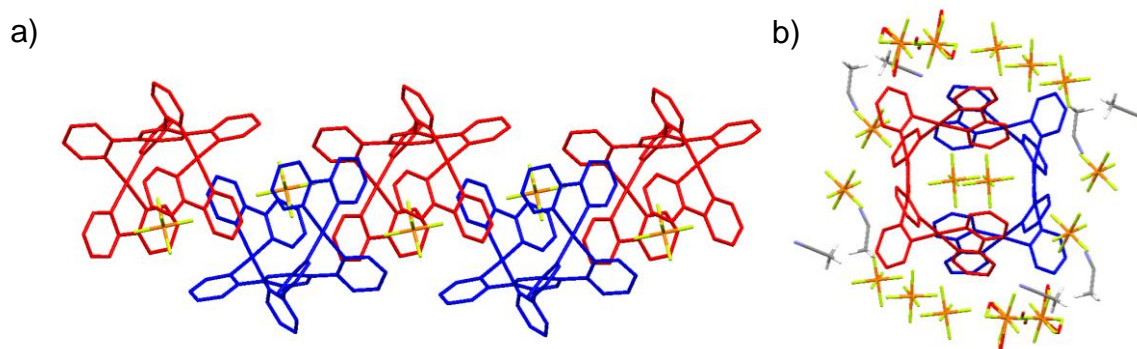


Abb. 5.29: a) Seitenansicht eines eindimensionalen Stranges der Kationen mit eingelagerten Anionen in der Kristallstruktur von **9A**. b) Sicht entlang eines Stranges im Querschnitt mit umgebenden Anionen und Acetonitril Molekülen.

In der Packung der Kristallstruktur von **9A** sind die einzelnen Kationenstränge versetzt zueinander angeordnet (Abb. 5.30). Die umgebenden Anionen und Lösungsmittelmoleküle ergeben eine Einrahmung der Kationen in Form eines Parallelogramms.

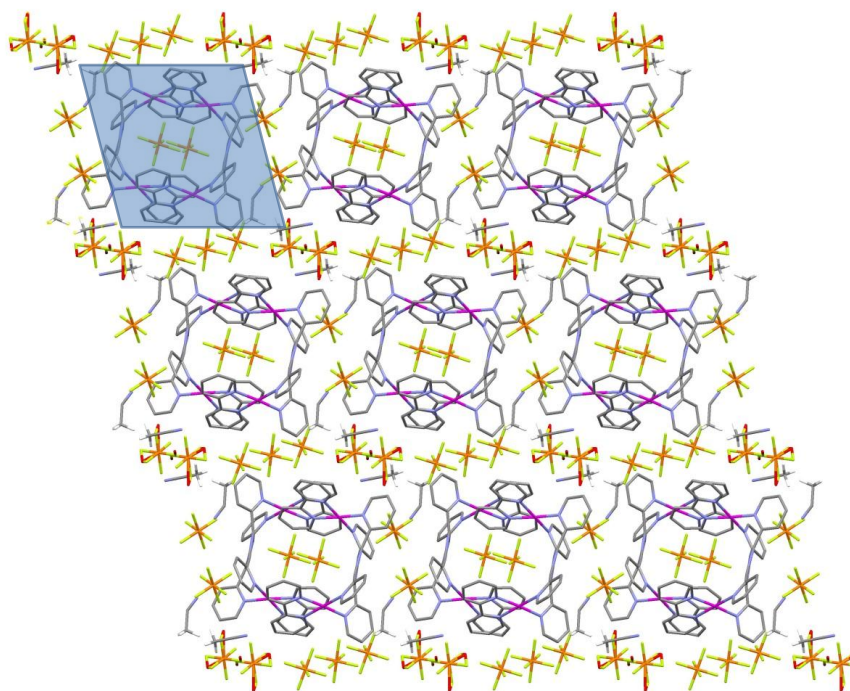


Abb. 5.30: Packung von **9A** in der Kristallstruktur.

5.4 Einfluss von Lösungsmittel und Temperatur auf die Geometrie von $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$

Die Synthesebedingungen des molekularen S und des molekularen U zeigen, dass die Geometrie des Komplexes $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ stark temperaturabhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen wird ausschließlich das molekulare S *trans*- $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **8** gebildet während bei Erhöhung der Temperatur nur das molekulare U *cis*- $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** erhalten wird.

Diese Beobachtung lässt zunächst den Schluss zu, dass das molekulare S, **8**, das kinetisch favorisierte Produkt ist, während das molekulare U, **9**, das thermodynamisch günstigere Produkt der Reaktion ist. Eine Studie aus dem Jahr 2003, die ebenfalls ein molekulares U und S beschreibt, kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die U-förmige Struktur bevorzugt ist^[101]. Die Autoren verwendeten mononukleare Palladium-Komplexe mit bppz oder Chinoxalin als Liganden.

Die Einteilung, dass das molekulare S **8** das kinetische und das molekulare U **9** das thermodynamisch begünstigte Produkt ist, wird durch das Verhalten der beiden Konformere in Lösung bestätigt. Wird eine wässrige Lösung von **8** unter Rückfluss erhitzt, so ist binnen weniger Stunden die vollständige Isomerisierung zu **9** zu beobachten. Dieses Verhalten stellt eine zusätzliche Möglichkeit dar, das molekulare U darzustellen (Abb. 5.31).

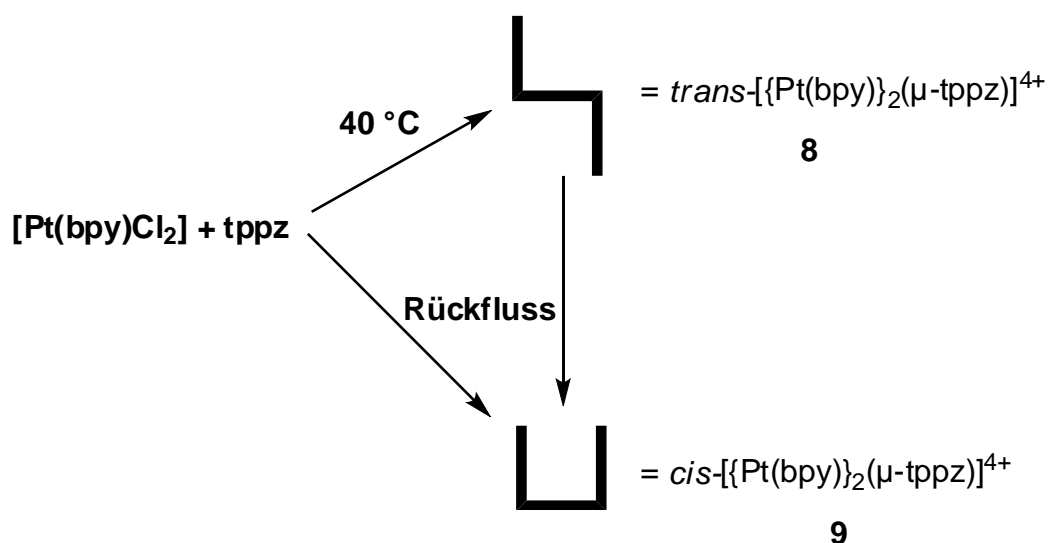


Abb. 5.31: Temperaturabhängige Bildung und Isomerisierung von *trans*- $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **8** und *cis*- $[\{Pt(bpy)\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9**.

Bei Raumtemperatur ist das molekulare S **8** in einer wässrigen Lösung oder auch in Acetonitril stabil, und im Verlauf mehrerer Wochen wird keine signifikante Bildung von **9** festgestellt.

5.4.1 Quantenchemische Berechnungen des molekularen U und S

Die experimentell getroffene Zuordnung, dass es sich bei dem molekularen U *cis*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** um das thermodynamische Produkt der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ mit tppz handelt und dass im Gegensatz dazu das molekulare S *trans*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **8** das kinetische Produkt ist, wird auch durch quantenchemische Berechnungen verifiziert. Die Berechnungen wurden von Prof. S. Herres-Pawlis durchgeführt.

Die molekularen Architekturen werden mit den Funktionalen B3LYP^[102] und B97D^[103], sowie einem weiteren Funktional aus der Arbeitsgruppe von S. Grimme, Grimme-Dispersion3 "Grimme"^[104], berechnet. Die beiden letztgenannten Funktionalen berücksichtigen bei der Berechnung die Dispersion des umgebenden Mediums.

Es zeigt sich, dass unabhängig vom verwendeten Funktional das molekulare S energetisch günstiger ist, wenn nur die Komplexe ohne Anionen berechnet werden (Tabelle 5.13 und Abb. 5.32).

Wird ein Anion in der Struktur vorgegeben, so wird mit dem Funktional B3LYP keine Bevorzugung einer Geometrie festgestellt. Mit den beiden Dispersions-korrigierten Funktionalen wird übereinstimmend das molekulare U als günstigere Geometrie gefunden.

Tabelle 5.13: Energieunterschiede zwischen den Strukturen des molekularen U **9** und S **8**, berechnet mit den Funktionalen B3LYP, B97D und dem aus der Arbeitsgruppe von S. Grimme.

	b3lyp / kcal · mol ⁻¹	b97d / kcal · mol ⁻¹	"Grimme" / kcal · mol ⁻¹
ohne Anionen	+4.79	+4.36	+3.02
mit PF ₆ ⁻	+0.24	-7.18	-7.49

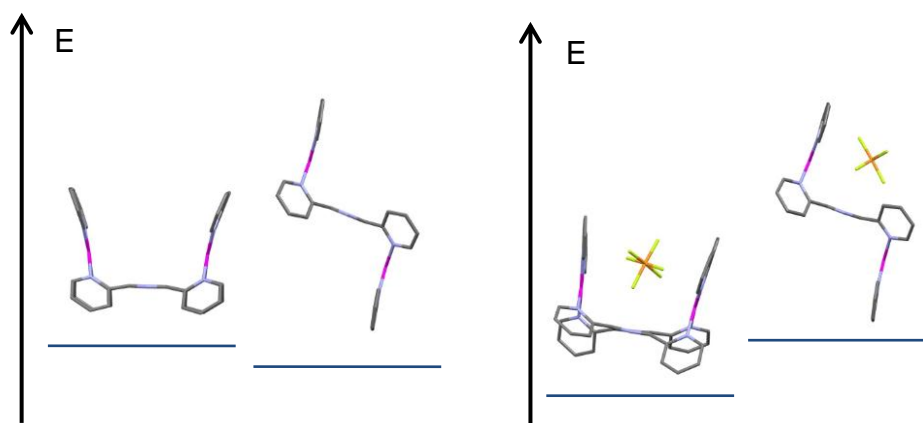


Abb. 5.32: Energieunterschiede der berechneten Strukturen von **8** und **9**.

Neben den Energieunterschieden werden auch geometrischen Parameter der mit den Funktionalen B3LYP und B97D berechneten Strukturen mit den experimentellen Werten verglichen.

Die Berechnung der Strukturen ohne Anion führt dazu, dass die Bipyridin-Ebenen in Bezug zu der Pyrazin-Ebene von tppz weit „aufgeklappt“ sind. Bei dem molekularen U ist dadurch eine Öffnung der Struktur zu beobachten (Struktur in Abb. 5.32).

Werden die molekularen Architekturen mit einem Anion im Zentrum bzw. auf einer Seite des Pyrazinringes im Falle des S berechnet, so ist eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Kristallstrukturen zu beobachten (Abb. 5.33). Bei der so berechneten Struktur des molekularen S ist der Effekt, den das Anion ausübt, sehr deutlich zu erkennen. In der Umgebung des Anions nehmen die Atome des Komplexes Positionen ein, die mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Hingegen wird eine deutliche „Öffnung“ der Pyrazin-Bipyridin-Ebenen auf der Komplexseite beobachtet, die kein Anion enthält.

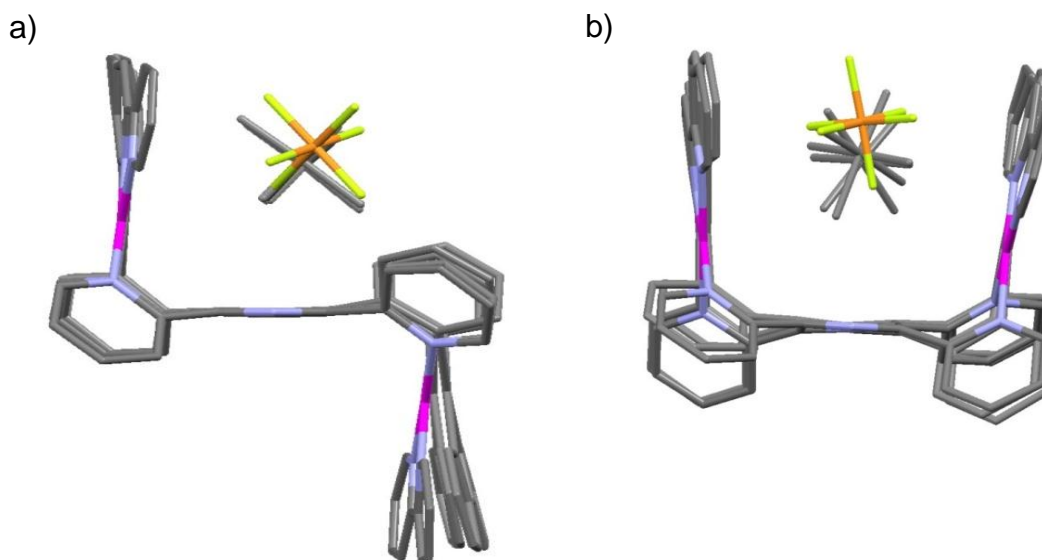


Abb. 5.33: a) Überlagerung der Kristallstruktur von **8A** mit den berechneten Strukturen für das molekulare S mit einem Anion (in Grau). b) Überlagerung der Kristallstruktur von **9A** mit den berechneten Strukturen für das molekulare U mit einem Anion (in Grau).

Die Position der Anionen liegt für die berechneten Strukturen näher an der Pyrazin-Ebene als in den tatsächlichen Kristallstrukturen. Da nur die Wechselwirkungen zwischen einem Komplexkation und dem Anion berechnet werden, entfallen die stabilisierenden Beiträge der umgebenden Lösungsmittel- und Komplexmoleküle auf das Anion. Dadurch werden die Wechselwirkungen des Kations, vor allem zwischen dem Pyrazinring und dem Anion mehr gewichtet.

Auch die geometrischen Parameter für die Charakterisierung der Form des molekularen U und S sind im Einklang mit den experimentellen Daten (Tabelle 5.14 und Tabelle 5.15).

Die größeren Werte für γ_L bei den berechneten Strukturen des molekularen S rühren daher, dass nur ein Anion in der Struktur berücksichtigt wurde. Tatsächlich sind auch die γ_L Werte der Komplex-Seite, die dem Anion zugewandt ist, im Einklang mit den experimentellen Werten.

Tabelle 5.14: Vergleich der geometrischen Parameter des molekularen S in der Kristallstruktur von **8A** und bei den Rechnungen mit den Funktionalen B3LYP und B97D.

	S·PF ₆ (Kristall)	S·PF ₆ (B3LYP)	S·PF ₆ (B97D)
γ_L	83.6° / 87.7°	86.5° / 93.7°	86.9° / 95.4°
α_{Tor}	51.1° / 53.5°	54.2° / 54.4°	54.4° / 54.6°
	52.1° / 56.6°	53.7° / 53.7°	54.5° / 54.8°
θ_P	9.2° / 9.7°	8.7° / 9.4°	9.9° / 10.3°
θ_B	2.7° / 5.9°	8.7° / 3.5°	13.7° / 3.0°
θ_T	2.9° / 7.2°	0.2° / 0.1°	0.2° / 0.0°

Tabelle 5.15: Vergleich der geometrischen Parameter des molekularen U in der Kristallstruktur von **9A** und bei den Rechnungen mit den Funktionalen B3LYP und B97D.

	U·PF ₆ (Kristall)	U·PF ₆ (B3LYP)	U·PF ₆ (B97D)
γ_L	82.4° / 87.0°	81.6° / 86.9°	86.2° / 86.1°
α_{Tor}	42.5° / 52.1°	43.0° / 60.5°	41.5° / 61.3°
	49.5° / 55.1°	42.0° / 58.0°	41.4° / 61.4°
θ_P	9.7° / 10.4°	8.8° / 9.2°	9.8° / 10.4°
θ_B	5.9° / 6.1°	4.7° / 3.8°	6.3° / 6.7°
θ_T	1.5° / 0.9°	1.0° / 0.3°	0.5° / 0.8°

Die Verzerrung des Pyrazinringes in der Struktur des molekularen U, die in der Kristallstruktur gefunden wird, ergibt sich auch in den berechneten Strukturen (Abb. 5.34 und Tabelle 5.16).

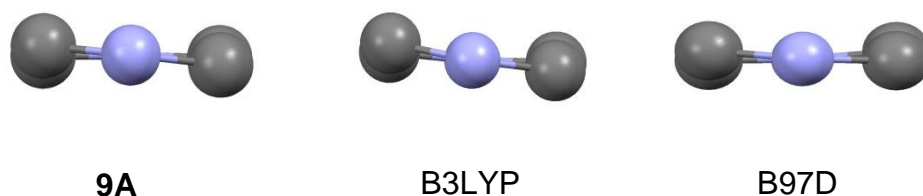


Abb. 5.34: Verzerrung der Pyrazinringe von tppz im molekularen U. a) Kristallstruktur von **9A**, b) berechnete Struktur mit B3LYP, c) berechnete Struktur mit B97D.

Tabelle 5.16: Vergleich der Torsionswinkel innerhalb des Pyrazinringes und zwischen den Platin-Bipyridin-Einheiten in der Kristallstruktur und den berechneten Strukturen des molekularen U.

Torsion	U·PF ₆ ⁻ (Kristall)	U·PF ₆ ⁻ (B3LYP)	U·PF ₆ ⁻ (B97D)
N1-C2-C3-N4	9.17°	11.1°	12.2°
N4-C5-C6-N1	11.7°	10.9°	12.3°
Pt1(bpy)-Pt2(bpy)	21.1°	21.2°	23.1°

Die beiden Dispersions-korrigierten Funktionale führen ebenso wie B3LYP zu Komplexgeometrien mit ähnlichen geometrischen Parametern wie die experimentell gefundenen Kristallstrukturen. Dies gilt sowohl für das molekulare U **9** wie auch für das molekulare S **8** (Tabelle 5.14 und Tabelle 5.15).

Eine wichtige Voraussetzung ist jedoch, dass ein Anion enthalten ist. Wird nur der kationische Komplex berechnet, so wird eine Bevorzugung des molekularen S gefunden. Dies kann mit der Abstoßung der beiden positiven Platin-Zentren erklärt werden. Im molekularen U ist der Abstand zwischen diesen deutlich geringer als im molekularen S. Es zeigt sich, dass die Anionen-Position im molekularen U einen stabilisierenden Einfluss auf diese Komplexgeometrie ausübt. Weiterhin wird ein deutlicher Energieunterschied mit den Dispersions-korrigierten Funktionalen erhalten (Tabelle 5.13). Dies deutet darauf hin, dass die Dispersion eine entscheidende Größe bei der korrekten Berechnung der Strukturen ist.

5.5 Wirt-Gast-Chemie des molekularen U und S

Der Begriff Wirt-Gast-Chemie wurde von J. D. Cram^[105], J.-M. Lehn^[106] und C. Pedersen^[107] geprägt und bezeichnet die supramolekulare Wechselwirkung zwischen zwei, meist unterschiedlich großen Molekülen. Der Gast ist im einfachsten Fall ein Lösungsmittelmolekül, das über ein oder mehrere nicht-kovalente Wechselwirkungen durch den Wirt erkannt und gebunden wird. Solche nicht-kovalenten Wechselwirkungen können Wasserstoff-Brückenbindungen, Ionen-Paar-Bindungen oder hydrophobe Wechselwirkungen sein.

In der Kristallstruktur von **9A** kann das Anion als Gast bezeichnet werden, während das Komplexkation die Rolle des Wirtes einnimmt. Ob auch andere Gäste durch das molekulare U erkannt und gebunden werden und wie sich das molekulare S in Gegenwart dieser Gastmoleküle verhält, soll in diesem Abschnitt geklärt werden.

5.5.1 [Pt(bpy)Cl₂] als Gast des molekularen U

Wird bei der Synthese des molekularen U ein geringer Überschuss an [Pt(bpy)Cl₂] eingesetzt, so wird die Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes der Zusammensetzung {*cis*-[Pt(bpy)₂(μ-*tpz*)]·[Pt(bpy)Cl₂]}⁴⁺ **10** beobachtet (Abb. 5.35). Die Stöchiometrie und die Struktur dieses Komplexes werden durch Elementaranalyse, NMR-spektroskopische Studien und Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt.

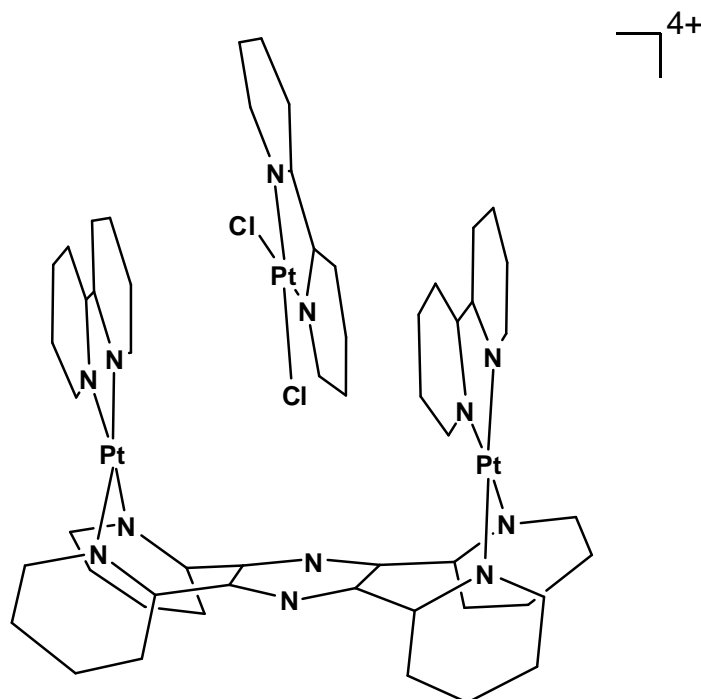


Abb. 5.35: Darstellung der schematischen dreidimensionalen Struktur des Wirt-Gast-Komplexes {*cis*-[Pt(bpy)₂(μ-*tpz*)]·[Pt(bpy)Cl₂]}⁴⁺ **10**. Die Liganden sind vereinfacht dargestellt.

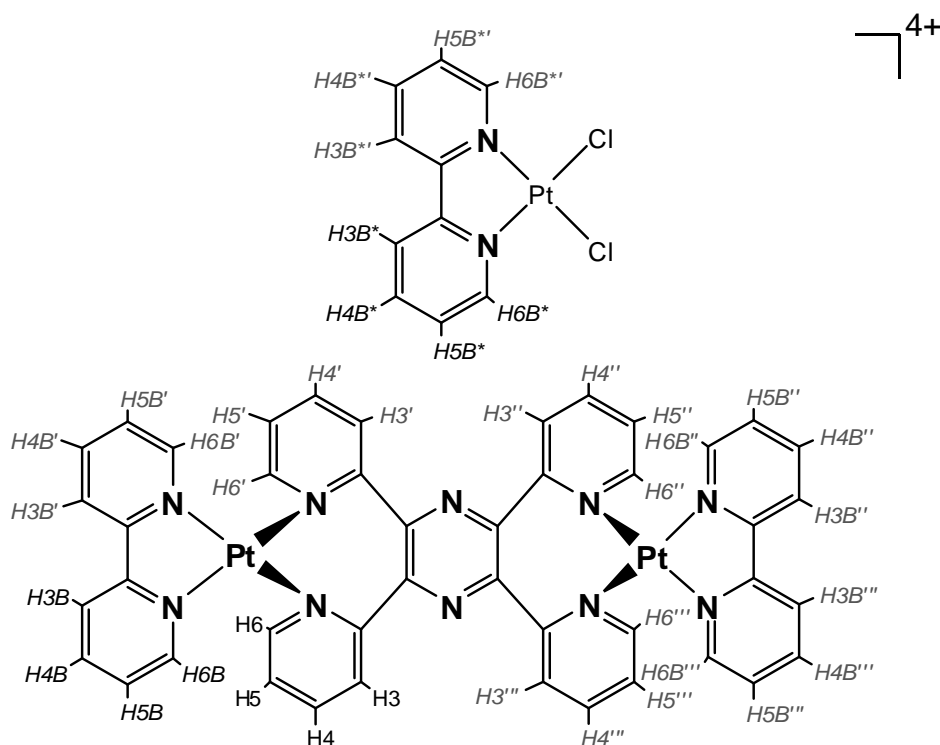


Abb. 5.36: Darstellung von $\{cis-[(Pt(bpy))_2(\mu-tppz)]-[Pt(bpy)Cl_2]\}^{4+}$ **10** mit Bezeichnung der Protonen. Die chemisch äquivalenten Protonen sind Grau markiert.

Das 1H -NMR-Spektrum von **10** in $MeCN-d_3$ (Abb. 5.37 a) weist neben den acht Signalen des molekularen U vier weitere Signale auf, die dem Komplex $[Pt(bpy)Cl_2]$ zugeordnet werden können. Die Signalzuordnung wird zum Einen durch den Vergleich der Integrale der einzelnen Signale, zum Andern durch zweidimensionale NMR-Techniken getroffen (Spektren im Anhang C gezeigt).

Die Signale des Gastes $[Pt(bpy)Cl_2]$ ($H3B^*$ - $H6B^*$) können leicht über die Signalintegrale identifiziert werden. Summiert ergeben diese einen halb so großen Wert wie die summierten Signale des molekularen U. Die Resonanzen sind im Vergleich mit einer reinen $[Pt(bpy)Cl_2]$ Probe in $MeCN-d_3$ Hochfeld-verschoben (Abb. 5.37 a). Das $H6B^*$ - und das $H5B^*$ -Signal sind von den Resonanzen des molekularen U überlagert, die Signale von $H3B^*$ und $H4B^*$ können hingegen als Multipllett ($H4B^*$) bei 8.22 ppm und als Dublett ($H3B^*$) bei 8.12 ppm identifiziert werden.

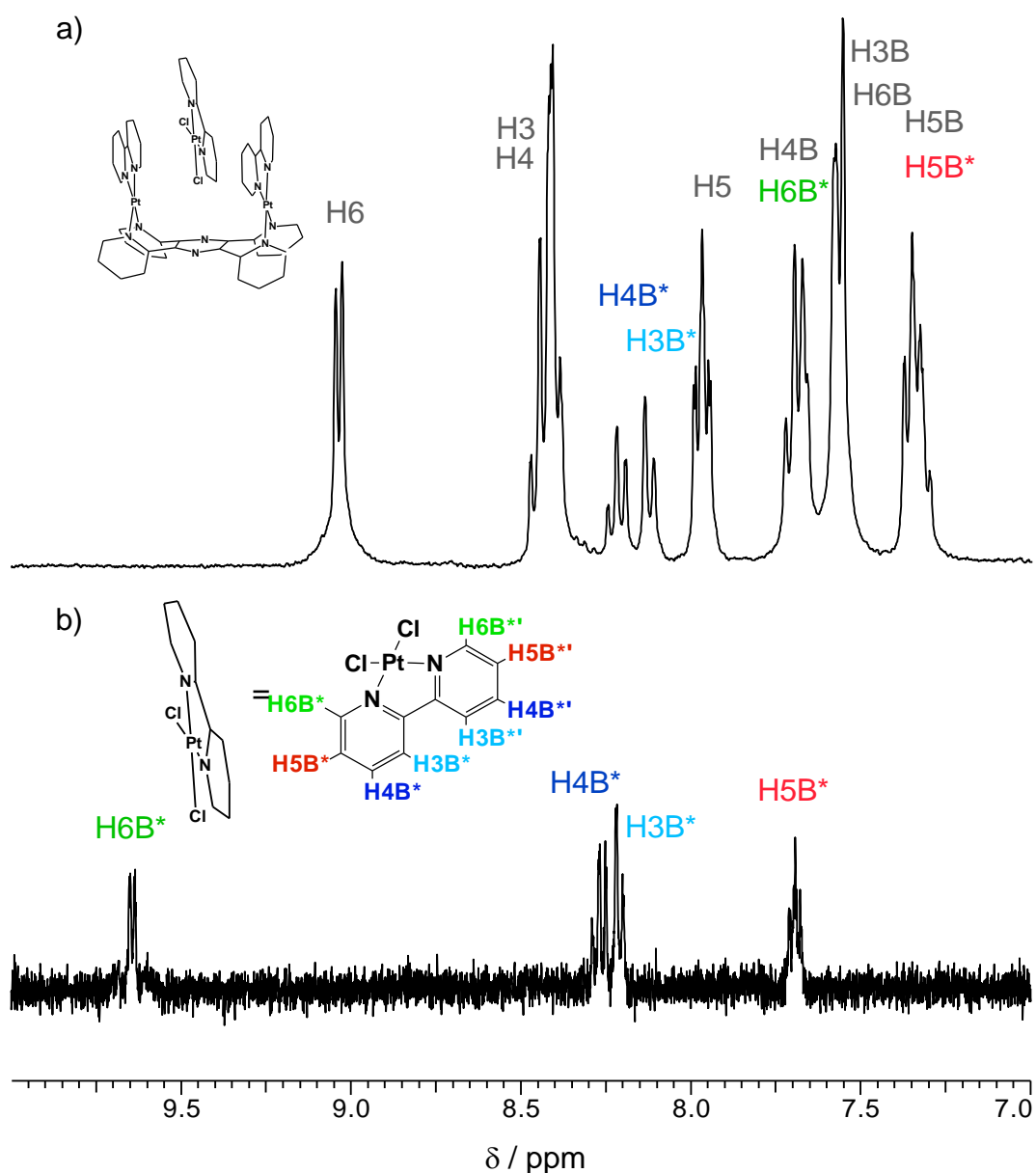


Abb. 5.37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) dem Wirt-Gast-Komplex $\{cis-[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^{4+}$ **10** und b) $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ in $\text{MeCN-}d_3$, 300 MHz. Bezeichnung der Signale nach Abb. 5.36. In Farbe dargestellt sind die Protonen-Zuordnungen für $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$.

Die tppz-Signale des molekularen U in dem NMR-Spektrum von **10** werden nur geringfügig beeinflusst (in Abb. 5.38 schwarze Protonen-Zuordnungen). Das H6-Protonensignal erfährt kaum eine Änderung der chemischen Verschiebung. Für das Multiplett der H3- und H4-Protonen wird eine stärkere Überlagerung der Signale beobachtet. Das Multiplett der H5-Protonen wird um 0.04 ppm Hochfeld-verschoben.

Die Protonen-Resonanzen der Bipyridin-Liganden des molekularen U in **10** werden durch die Anwesenheit des $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ -Gastes Hochfeld-verschoben (in Abb. 5.38 farbige Protonen-Zuordnungen). Am stärksten davon betroffen sind die H3B- und H4B-Signale, die um 0.8 ppm verschoben werden (hellblau und blau markiert). Die H5B-Resonanz wird um ca. 0.2 ppm verschoben; durch die Überlagerung mit dem H5B*-Signal des bpy-Gastes ist eine genaue Angabe nicht möglich.

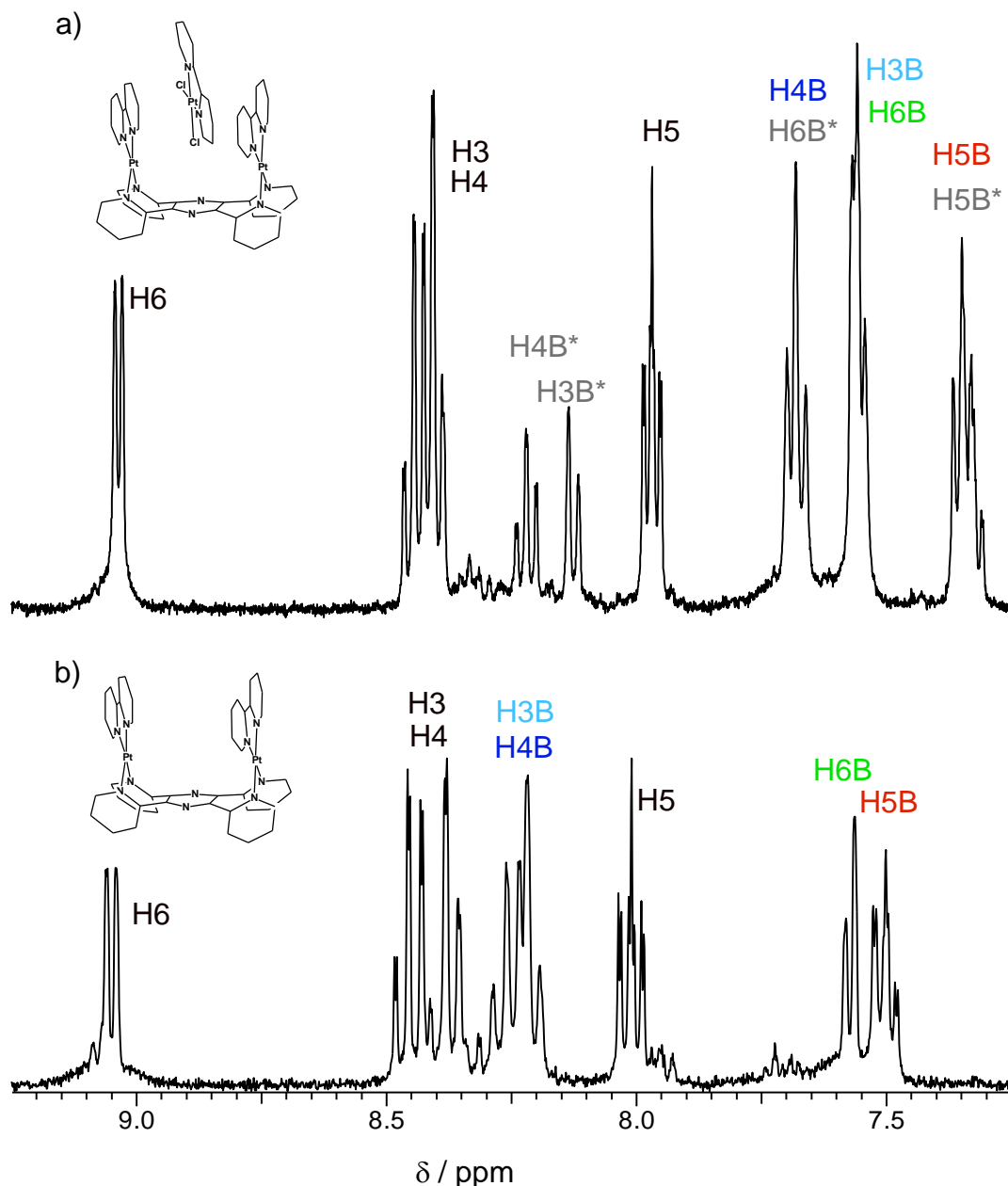


Abb. 5.38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) dem Wirt-Gast-Komplex $\{cis-[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^{4+}$ **10** und b) dem freien molekularen U $cis-[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})^{4+}$ **9** in $\text{MeCN-}d_3$, 300 MHz. Bezeichnung der Signale nach Abb. 5.36. In Farbe dargestellt sind die Protonen-Zuordnungen für die bpy-Liganden des molekulare U, in Schwarz die der tppz-Protonen. Bezeichnung nach Abb. 5.36.

Ob eine Verschiebung des H6B-Signals vorliegt, kann nicht beurteilt werden; durch die Überlagerung mit dem H3B-Signal entsteht ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung, die mit der des H6B-Signals im freien molekularen **9** übereinstimmt. Die beobachteten Hochfeldverschiebungen der Bipyridin-Signale des Gastes sind durch die Wechselwirkung der aromatischen Systeme mit dem Wirt-Komplex zu erklären. Durch π - π -Stapelwechselwirkung kommt es zu einer Erhöhung der Elektronendichte in der aromatischen Ringebeine, wodurch die Protonen weniger stark entschirmt sind.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 5.17 zusammengefasst.

Tabelle 5.17: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **10** in MeCN- d_3 , 300 MHz. * = Signale überlagert

	Proton	δ / ppm	$^3J(^1H, ^1H)$ / Hz	$^4J(^1H, ^1H)$ / Hz
tppz	H6	9.04	5.49	-
	H4	8.39 – 8.48	-	-
	H3	8.39 – 8.48	-	-
	H5	7.97	7.32, 5.49	1.83
bpy	H4B	7.66 – 7.72	-	-
	H3B	7.56 – 7.58	-	-
	H6B	7.56 – 7.58	-	-
	H5B	7.31 – 7.37	-	-
[Pt(bpy)Cl ₂]	H4B*	8.22	7.68	1.10
	H3B*	8.12	7.68	-
	H6B*	7.66 – 7.72	-	-
	H5B*	7.31 – 7.37	-	-

5.5.1.1 Kristallstruktur von $\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ **10A**

Die Struktur des Wirt-Gast Komplexes **10** wird durch die Röntgenstrukturanalyse von Kristallen des Tetrafluoroborat-Salzes $\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ **10A** ermittelt. Die Zugabe von NaBF_4 zu der wässrigen Reaktionslösung von **10** führt zu der Kristallisation des Komplexes innerhalb weniger Tage. Damit unterscheidet sich das Verhalten des Wirt-Gast-Komplexes **10** gegenüber dem des molekularen **L 7**, **S 8** und **U 9** in Gegenwart von BF_4^- , da diese durch NaBF_4 sehr schnell aus einer wässrigen Lösung gefällt werden können.

10A kristallisiert im triklinen System mit der Raumgruppe P-1. In der Elementarzelle sind vier Wirt-Gast-Komplexe, 16 Anionen und 18 Wassermoleküle enthalten. Die Wirt-Gast-Komplexe in der Kristallstruktur von **10A** unterscheiden sich hinsichtlich der Geometrie geringfügig voneinander und werden daher als Komplex A und Komplex B bezeichnet, die korrespondierenden kationischen Komplexe ohne Gastmolekül entsprechend mit Kation A und Kation B.

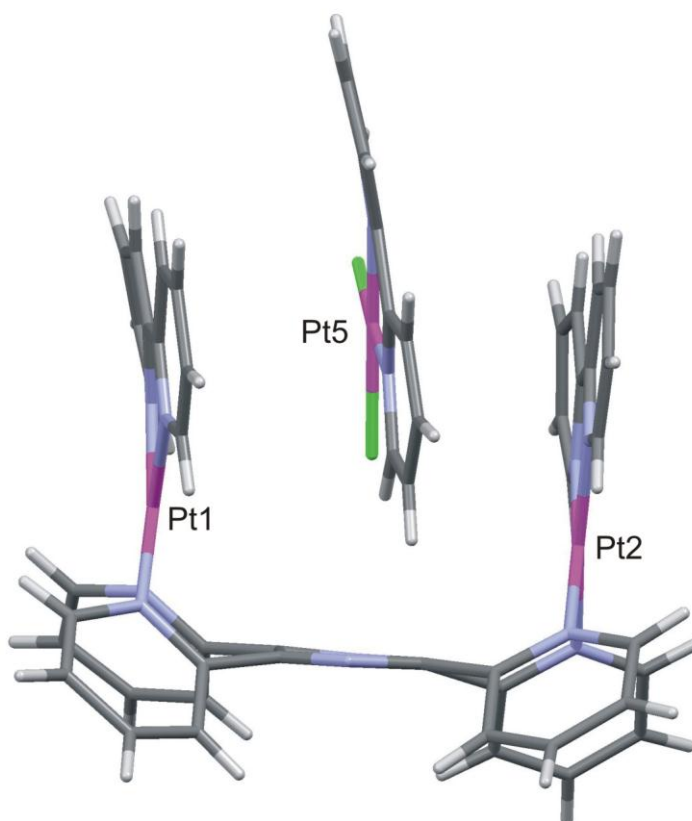


Abb. 5.39: Wirt-Gast-Komplex $\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^{4+}$ in der Kristallstruktur von **10A**. Gezeigt ist der Komplex A mit Blick entlang der Bipyridin-Ebenen.

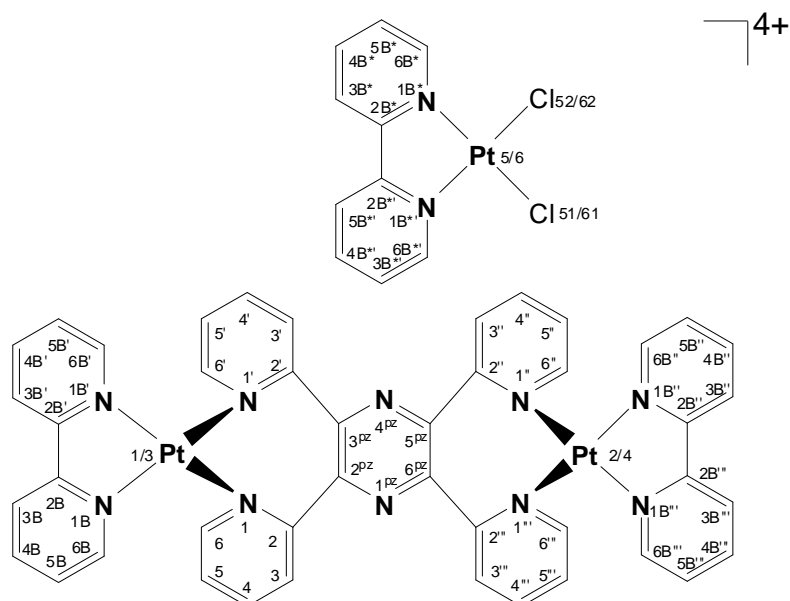


Abb. 5.40: Bezeichnung der Positionen in dem Wirt-Gast-Komplex $\{[Pt(bpy)]_2(\mu\text{-tppz})\}^{4+} [Pt(bpy)Cl_2]^{4-}$ **10**. In der Kristallstruktur von **10A** sind für Komplex A die Metallzentren mit Pt1, Pt2 und Pt5 bezeichnet, für Komplex B mit Pt3, Pt4 und Pt6.

Die Kationen $\{[Pt(bpy)]_2(\mu\text{-tppz})\}^{4+}$ in **10A** nehmen die bekannte U-förmige Struktur wie in **9A** ein. Zwischen den Bipyridin-Liganden befindet sich $[Pt(bpy)Cl_2]$ als Gastmolekül (Abb. 5.39). Im Vergleich mit **9A**, in dem sich ein Hexafluorophosphat-Anion in dem U befindet, wird mit dem Gast $[Pt(bpy)Cl_2]$ keine Verzerrung des Pyrazinringes von tppz in **10A** beobachtet. Die Winkel γ_L des molekularen U sind mit $[Pt(bpy)Cl_2]$ als Gast etwas größer als mit einem Anion im Zentrum. Durch den flachen Gast wird der kationische Komplex weniger stark verzerrt. Dafür führt das positive Platin-Zentrum des Gastes zu einer Öffnung des molekularen U. Die Verzerrung der Bipyridin-Liganden kann in **10A** nicht bestimmt werden, da die einzelnen Pyridinringe stark verzerrt und somit nicht planar sind, was eine notwendige Voraussetzung für die Bestimmung von θ_P , θ_B und θ_T ist.

Tabelle 5.18: Geometrische Parameter der kationischen Komplexe in der Kristallstruktur von **10A**. * nicht bestimmbar.

	Pt1(bpy)	Pt2(bpy)	Pt3(bpy)	Pt4(bpy)
γ_L	91.21°	89.48°	86.98°	87.07°
α_{Tor}	42.77°	58.03°	46.87°	47.61°
$\theta_P, \theta_B, \theta_T$	*	*	*	*

Die Koordinationsebene des $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ Gastes ist annähernd parallel zu den Ebenen der umschließenden Bipyridin-Liganden des molekularen U. Der Abstand zwischen dem Platin-Zentrum und den Bipyridin-Ebenen liegt zwischen 4.403 (Pt5 zu Pt2(bpy)) und 4.448 Å (Pt6 zu Pt3(bpy)). Der Bipyridin-Ligand des Gastes stapelt nur partiell mit den aromatischen Ringen des Wirtes, ein Pyridinring von $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ragt aus dem molekularen U heraus (Abb. 5.41).

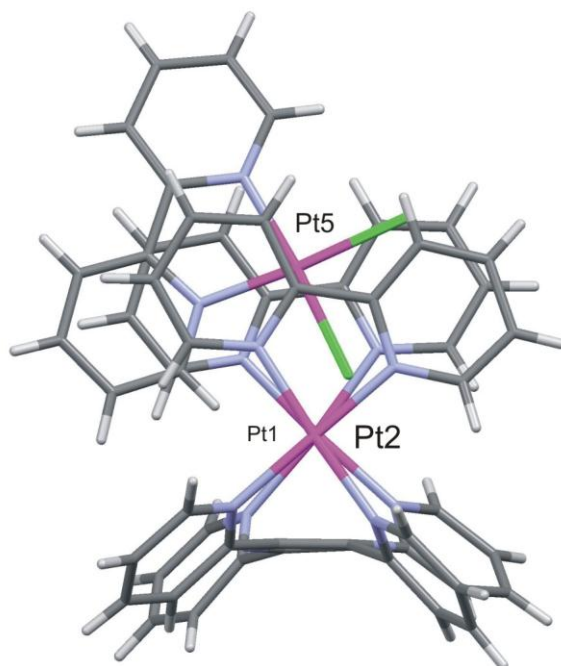


Abb. 5.41: Wirt-Gast-Komplex $\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}^{4+}$ in der Kristallstruktur von **10A**. Gezeigt ist der Komplex A mit Blick entlang der Pt1-Pt2-Achse.

Die Platin-Bipyridin-Einheiten der U-förmigen Kationen in **10A** sind weniger stark verdreht als in der Struktur des "freien" molekularen U **9A**. Die Torsionswinkel sind durchschnittlich um die Hälfte geringer (11.6° für Kation A und 11.3° für Kation B).

Die Platin-Koordinationsumgebungen sind vergleichbar mit denen in **7A**, **8A** und **9A**. Für die Bipyridin(N1)-Platin-Bipyridin(N1')-Winkel (z.B. N1B-Pt1-N1B'; N1B*-Pt5-N1B*' usw.) werden Werte zwischen 80° und 82° gefunden, die Koordinationswinkel zwischen Platin und den koordinierenden Stickstoffatomen von tppz sind aufgrund der flexibleren, siebengliedrigen Chelatringe etwas größer und liegen zwischen 85° und 88° . Die Winkel im Einzelnen und ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5.19 aufgeführt. Für den Gastkomplex $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ sind die Daten in Tabelle 5.20 zusammengefasst.

Kapitel 5: Gewinkelte molekulare Architekturen II: Platin-Komplexe mit tppz

Tabelle 5.19: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel der U-förmigen Komplexkationen in der Kristallstruktur von **10A**.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Kation A		Kation B	
Pt1-N1	2.04(2)	Pt3-N1	2.05(2)
Pt1-N1'	2.03(2)	Pt3-N1'	2.01(2)
Pt1-N1B	2.01(2)	Pt3-N1B'	2.03(2)
Pt1-N1B'	2.00(3)	Pt3-N1B	2.02(3)
C2B-C2B'	1.46(4)	C2B-C2B'	1.48(4)
C2-C2 ^{pZ}	1.48(4)	C2'-C3 ^{pZ}	1.48(4)
C2'-C3 ^{pZ}	1.49(4)	C2-C2 ^{pZ}	1.47(4)
Pt2-N1''	1.99(3)	Pt4-N1''	2.03(2)
Pt2-N1'''	2.08(2)	Pt4-N1'''	2.02(2)
Pt2-N1B''	2.01(3)	Pt4-N1B''	2.03(3)
Pt2-N1B'''	2.01(3)	Pt4-N1B'''	2.02(2)
C2B''-C2B'''	1.48(4)	C2B''-C2B'''	1.50(5)
C2''-C5 ^{pZ}	1.48(4)	C2''-C5 ^{pZ}	1.52(4)
C2'''-C6 ^{pZ}	1.46(4)	C2'''-C6 ^{pZ}	1.51(4)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
Kation A		Kation B	
N1'-Pt1-N1B'	80.5(10)	N1'-Pt3-N1B'	95.5(9)
N1B-Pt1-N1B'	96.2(10)	N1B-Pt3-N1B'	80.5(10)
N1'-Pt1-N1	88.7(9)	N1'-Pt3-N1	86.3(9)
N1B-Pt1-N1	94.7(10)	N1B-Pt3-N1	97.4(10)
N1B-C2B-C2B'	119(3)	N1B-C2B-C2B'	115(3)
N1B'-C2B'-C2B	111(2)	N1B'-C2B'-C2B	115(3)
N1''-Pt2-N1B''	95.2(11)	N1''-Pt4-N1B''	97.6(10)
N1B''-Pt2-N1B'''	81.9(11)	N1B''-Pt4-N1B'''	81.2(11)
N1'''-Pt2-N1'''	84.7(10)	N1'''-Pt4-N1'''	85.9(10)
N1B'''-Pt2-N1'''	98.5(10)	N1B'''-Pt4-N1'''	95.3(10)
N1B''-C2B''-C2B'''	116(3)	N1B''-C2B''-C2B'''	112(3)
N1B'''-C2B'''-C2B''	114(3)	N1B'''-C2B'''-C2B''	117(3)
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
Kation A		Kation B	
N1B-C2B-C2B'-N1B'	2(4)	N1B-C2B-C2B'-N1B'	0(4)
N1-C2-C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ}	59(4)	N1-C2-C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ}	-42(4)
N1'-C2'-C3 ^{pZ} -C2 ^{pZ}	50(4)	N1'-C2'-C3 ^{pZ} -C2 ^{pZ}	58(4)
N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ} -N4 ^{pZ}	6(4)	N1 ^{pZ} -C2 ^{pZ} -C3 ^{pZ} -N4 ^{pZ}	2(4)
N1B''-C2B''-C2B'''-N1B'''	0(4)	N1B''-C2B''-C2B'''-N1B'''	4(4)
N1''-C2''-C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ}	-54(4)	N1''-C2''-C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ}	-52(4)
N1'''-C2'''-C6 ^{pZ} -C5 ^{pZ}	46(4)	N1'''-C2'''-C6 ^{pZ} -C5 ^{pZ}	49(4)
N4 ^{pZ} -C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ} -N1 ^{pZ}	1(5)	N4 ^{pZ} -C5 ^{pZ} -C6 ^{pZ} -N1 ^{pZ}	-7(4)

Tabelle 5.20: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel des Gastes [Pt(bpy)Cl₂] in der Kristallstruktur von **10A**.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
in Kation A		in Kation B	
Pt5-N1B*	1.99(3)	Pt6-N1B*	2.03(3)
Pt5-N1B*'	2.01(3)	Pt6-N1B*'	2.07(3)
Pt5-Cl51	2.271(8)	Pt6-Cl61	2.305(10)
Pt5-Cl52	2.286(8)	Pt6-Cl62	2.297(11)
C2B*-C2B*'	1.45(5)	C2B-C2B*'	1.44(5)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
in Kation A		in Kation B	
N1B*-Pt5-N1B*'	80.6(12)	N1B* Pt6 N1B*'	80.6(13)
N1B*-Pt5-Cl51	94.8(8)	N1B* Pt6 Cl61	93.7(9)
N1B*'-Pt5-Cl52	95.3(9)	N1B*' Pt6 Cl62	96.4(10)
Cl51-Pt5-Cl52	89.4(3)	Cl61 Pt6 Cl62	89.4(4)
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
in Kation A		in Kation B	
N1B*-C2B*-C2B*'-N1B*'	5(4)	N1B*-C2B*-C2B*'-N1B*'	5(4)

Einige der Anionen in der Kristallstruktur von **10A** bilden zu den aromatischen Ringen des molekularen U wie bei **7A**, **8A** und **9A** Anionen- π -Wechselwirkungen aus. Es können drei Positionen in der Nähe der Komplexkationen identifiziert werden, auf denen Anionen sind, die mit den aromatischen Ringen wechselwirken (Abb. 5.42). Sowohl bei Kation A als auch bei Kation B befindet sich ein Anion am Pyrazinring (X) und ein Anionen teilweise zwischen zwei Pyridinringen von tppz (Y). Die Position zwischen den beiden anderen Pyridinringen von tppz wird durch ein Wassermolekül blockiert. Bei dem Kation B befindet sich ein drittes Anion über der Fläche des Bipyridin-Liganden von Pt3 (Z). Die jeweils nächsten Anionenatome liegen über der Fläche eines aromatischen Ringes (Tabelle 5.21), mit geringen Versatzabständen (doffset < 1 Å, Tabelle 5.21).

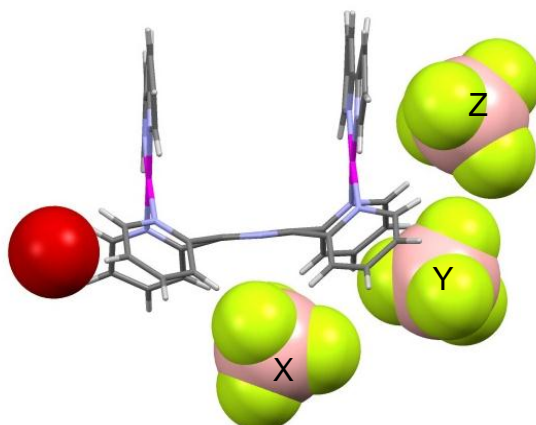
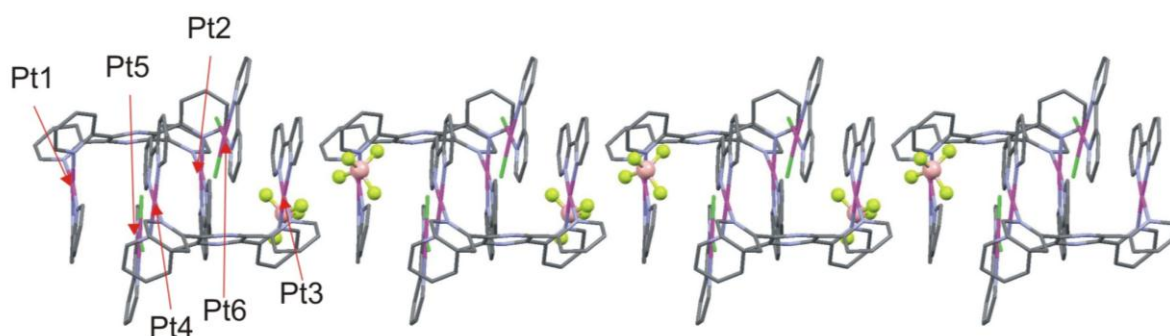


Abb. 5.42: Position der Anionen, die mit dem U-förmigen Kation B in **10A** Anion- π -Wechselwirkungen ausbilden. Zusätzlich gezeigt ist das Sauerstoffatom eines Wassermoleküls, das die Position zwischen den zwei anderen Pyridinringen von tppz blockiert. Für Kation A werden Anionen nur auf Position X und Y gefunden.

Tabelle 5.21: Berechnete d_{offset} und θ_{offset} sowie gemessene d_{centroid} und d_{plane} Werte der Anionen auf Positionen X, Y und Z für die Kationen A und B in **10A**.

		Kation A	Kation B
Position X	$d_{\text{offset}} / \text{Å}$	0.82	0.92
	θ_{offset}	74.2°	72.4°
	$d_{\text{centroid}} / \text{Å}$	2.907	3.097
	$d_{\text{plane}} / \text{Å}$	3.021	2.958
Position Y	$d_{\text{offset}} / \text{Å}$	0.64	0.78
	θ_{offset}	78.4°	75.8°
	$d_{\text{centroid}} / \text{Å}$	3.167	3.186
	$d_{\text{plane}} / \text{Å}$	3.102	3.09
Position Z	$d_{\text{offset}} / \text{Å}$	-	0.67
	θ_{offset}	-	77.0°
	$d_{\text{centroid}} / \text{Å}$	-	3.019
	$d_{\text{plane}} / \text{Å}$	-	2.924

Die Wirt-Gast-Komplexe A und B liegen als Paare nebeneinander im Kristall vor und bilden eindimensionale Stränge (Abb. 5.43). Diese Stränge erstrecken sich in Richtung der kristallographischen *b*-Achse. Das Anion, das über dem Bipyridin-Liganden von Kation B lokalisiert ist (Position Z in Abb. 5.42), befindet sich damit ebenfalls innerhalb dieser Stränge (Abb. 5.44).


 Abb. 5.43: Seitenansicht der Wirt-Gast-Komplex Stränge mit BF_4^- Anionen in **10A**.

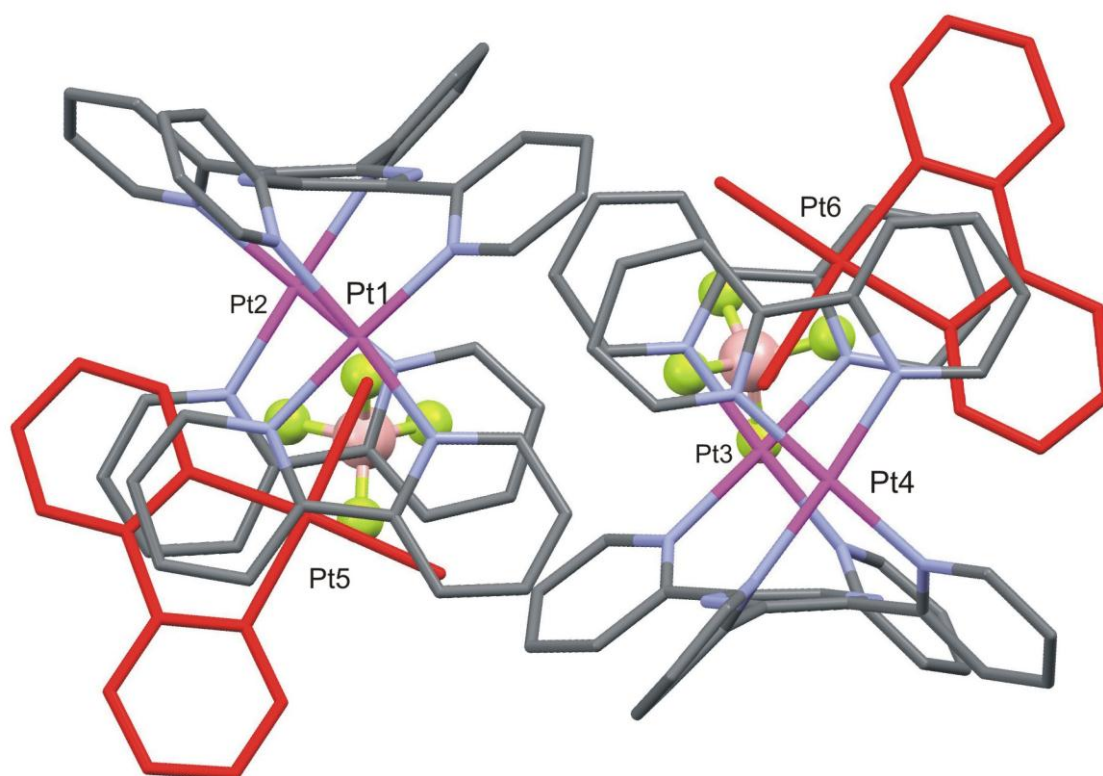


Abb. 5.44: Querschnittsansicht der Wirt-Gast-Komplex-Stränge in der Kristallstruktur von **10A**. Gezeigt sind auch die BF_4^- -Anionen innerhalb der Stränge. Die Gastkomplexe $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ sind in Rot dargestellt. Sicht entlang der kristallographischen b-Achse.

Der Querschnitt dieser Stränge ist annähernd rechteckig. Die $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ -Gäste befinden sich in diagonal gegenüberliegenden Ecken dieses Rechtecks und bilden schwache π - π -Wechselwirkungen zu den Gästen eines zweiten Stranges aus. Dadurch werden die einzelnen Stränge zu treppenartigen Strukturen verknüpft (Abb. 5.45). In der Kristallpackung (Abb. 5.46) befinden sich zwischen den Strängen die restlichen Anionen und Wassermoleküle und trennen die Stränge teilweise voneinander.

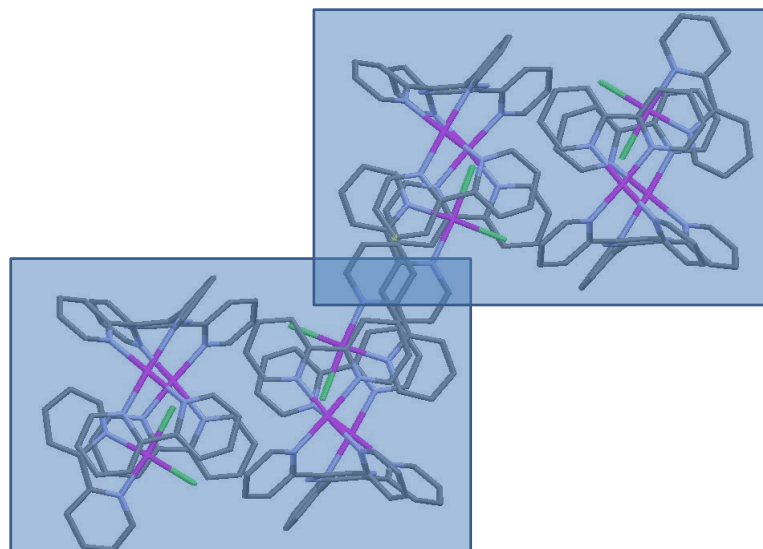


Abb. 5.45: Durch schwache π - π -Wechselwirkungen zwischen den $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ -Gästen verknüpfte Stränge (blaue Rechtecke) der Wirt-Gast Komplexe in **10A**.

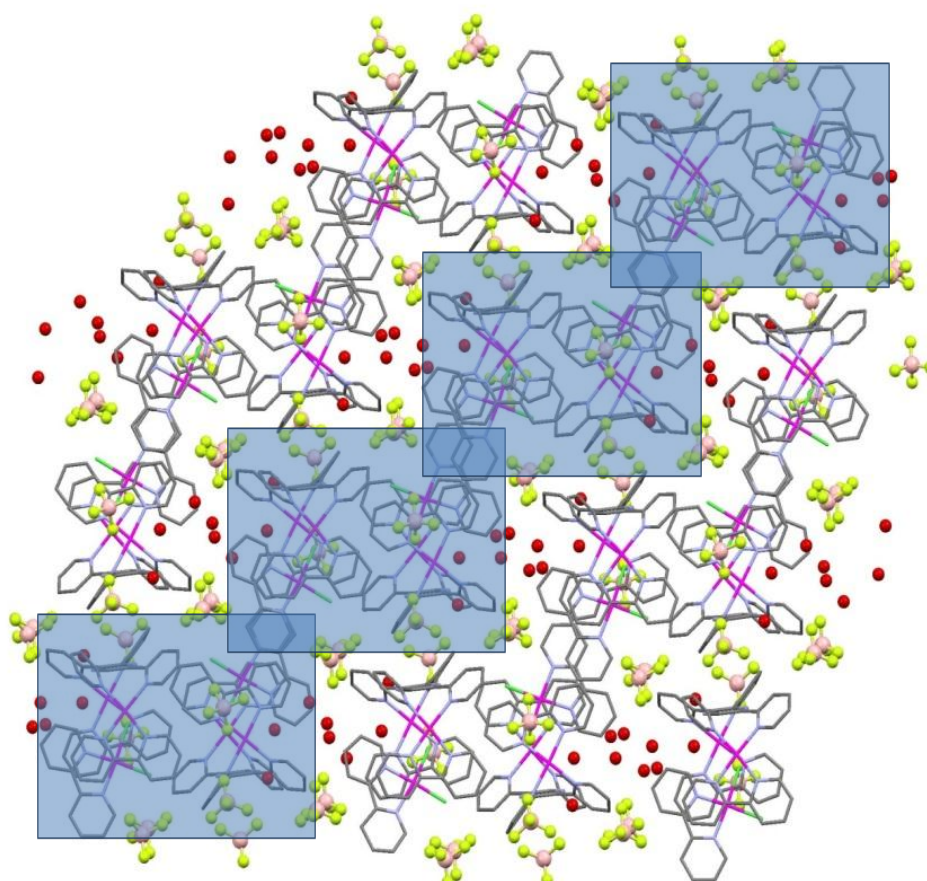


Abb. 5.46 Packung von **10A**. Sicht entlang der kristallographischen b-Achse. In Blau markiert ist die treppenartige Anordnung mehrerer Komplex-Stränge.

5.5.2 Nukleobasen als Gäste des molekularen U und S

Da der flache N-heterozyklische Metallkomplex $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ von dem molekularen U $\text{cis}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** erkannt wird, soll auch getestet werden, ob **9** in der Lage ist, Nukleobasen bzw. Nucleoside zu erkennen. Als Beispiel wird das Nucleosid von Guanin, Guanosin (Abb. 5.47) verwendet. Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen **9** und dem Nucleosid wird ^1H -NMR-spektroskopisch in D_2O durchgeführt.

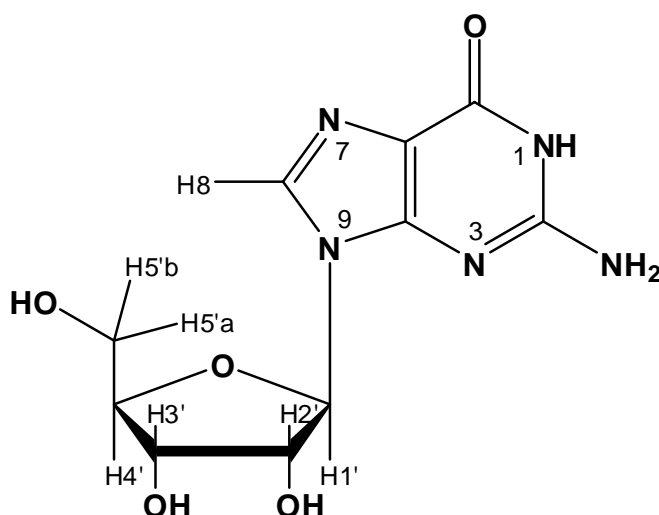


Abb. 5.47: Struktur von Guanosin. Nur die in D_2O NMR-spektroskopisch beobachtbaren Protonen sind bezeichnet.

In D_2O bei einem pD-Wert von 7.3 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von Guanosin sieben Signale. Die Amin- und Hydroxy-Protonen tauschen in D_2O schnell aus, sodass diese nicht beobachtet werden. Die Verschiebungen der Zucker-Protonen liegen im Bereich von 3.8 bis 6 ppm (Tabelle 5.22). Das $\text{H}2'$ -Protonensignal ist teilweise überlagert von dem Wasser Signal. Das $\text{H}8$ -Proton der Nucleobase hat eine Verschiebung von 7.99 ppm. Der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von Guanosin liegt bei $2.2^{[108]}$, d.h. im physiologischem pH-Bereich (6-8) tritt keine Änderung der Signale auf.

Tabelle 5.22: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Guanosin in D_2O , Standard TSP, pD = 7.3, 400 MHz. * = teilweise von H_2O -Signal überlagert.

Proton	δ / ppm	Aufspaltung	$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H8	7.99	s	-
H1'	5.90	d	6.02
H2'	4.72	m	5.52, 5.52
H3'	4.44	m	5.52, 4.02
H4'	4.23	m	4.02, 3.01
H5'a; H5'b	3.79 – 3.90	m	-

Eine quantitative Titration des Nucleosids mit dem Hexafluorophosphat- (**9A**) oder Perchlorat-Salz (**9B**) des molekularen U ist aufgrund der geringen Löslichkeit der Salze in D₂O nicht möglich. Auch ist die Löslichkeit von Guanosin in reinem D₂O niedrig. In den Probelösungen wird ungelöste Substanz beobachtet, sodass nur eine qualitative Auswertung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgt.

Die Zugabe von molekularem U in Form des Perchlorat-Salzes **9B** zu einer Lösung von Guanosin in D₂O führt zu einer Hochfeldverschiebung einiger Signale des Nucleosids.

Von den Signalen der Zucker-Protonen wird das H1'-Signal durch **9B** am stärksten beeinflusst (Abb. 5.48), die anderen Signale der Zucker-Protonen dagegen kaum.

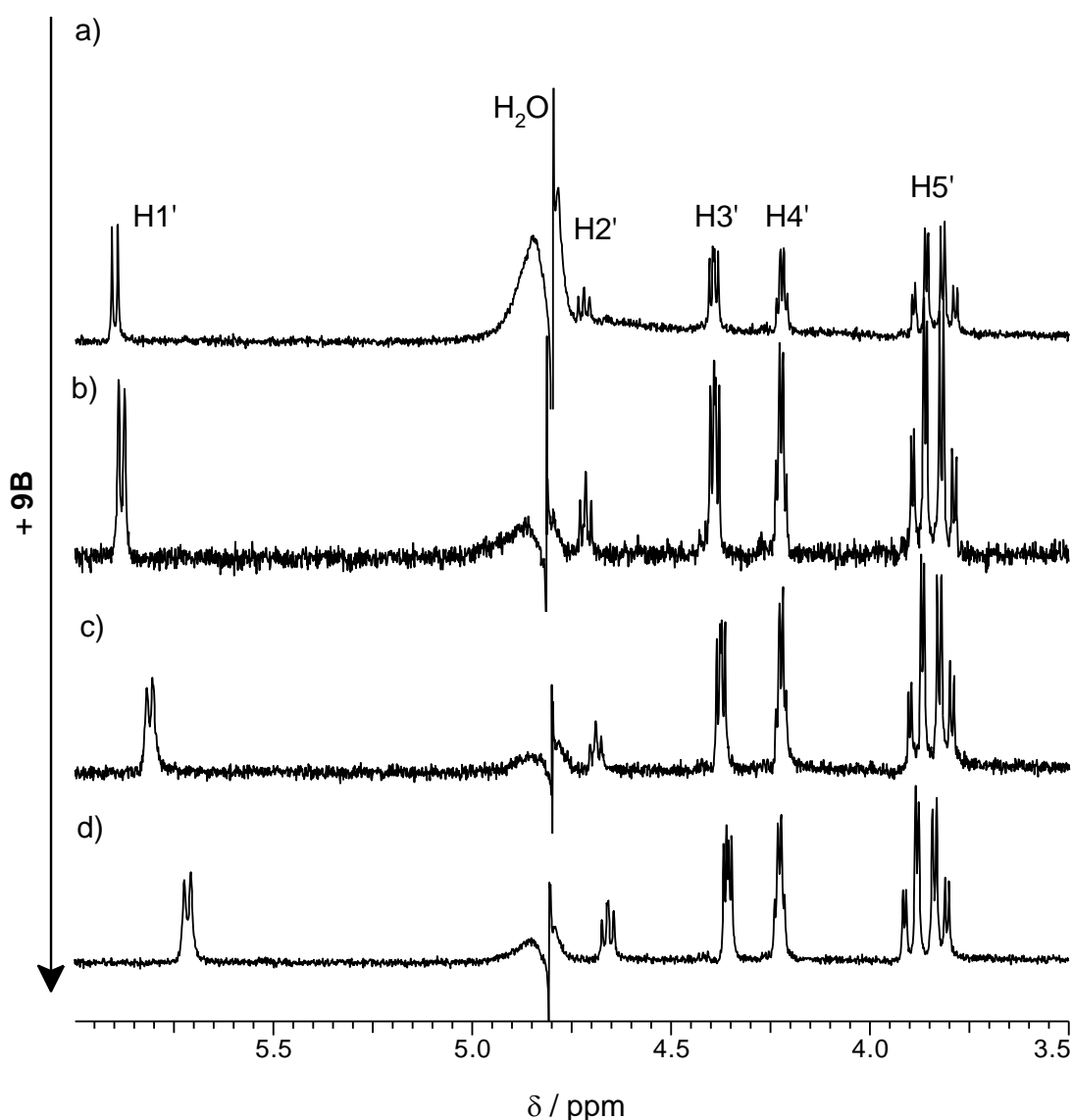


Abb. 5.48: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren von Guanosin mit unterschiedlichen Mengen an **9B**. Gezeigt sind die Zuckerresonanzen des Nucleosids. a) 20 μmol Nucleosid in 650 μl D₂O, Standard TSP. b) Zugabe von 0.1 μmol **9B**. c) Zugabe von 0.4 μmol **9B**. d) Zugabe von 1 μmol **9B**. 400 MHz, pD 6.6 – 7.3. In allen Probelösungen ist ungelöster Feststoff vorhanden.

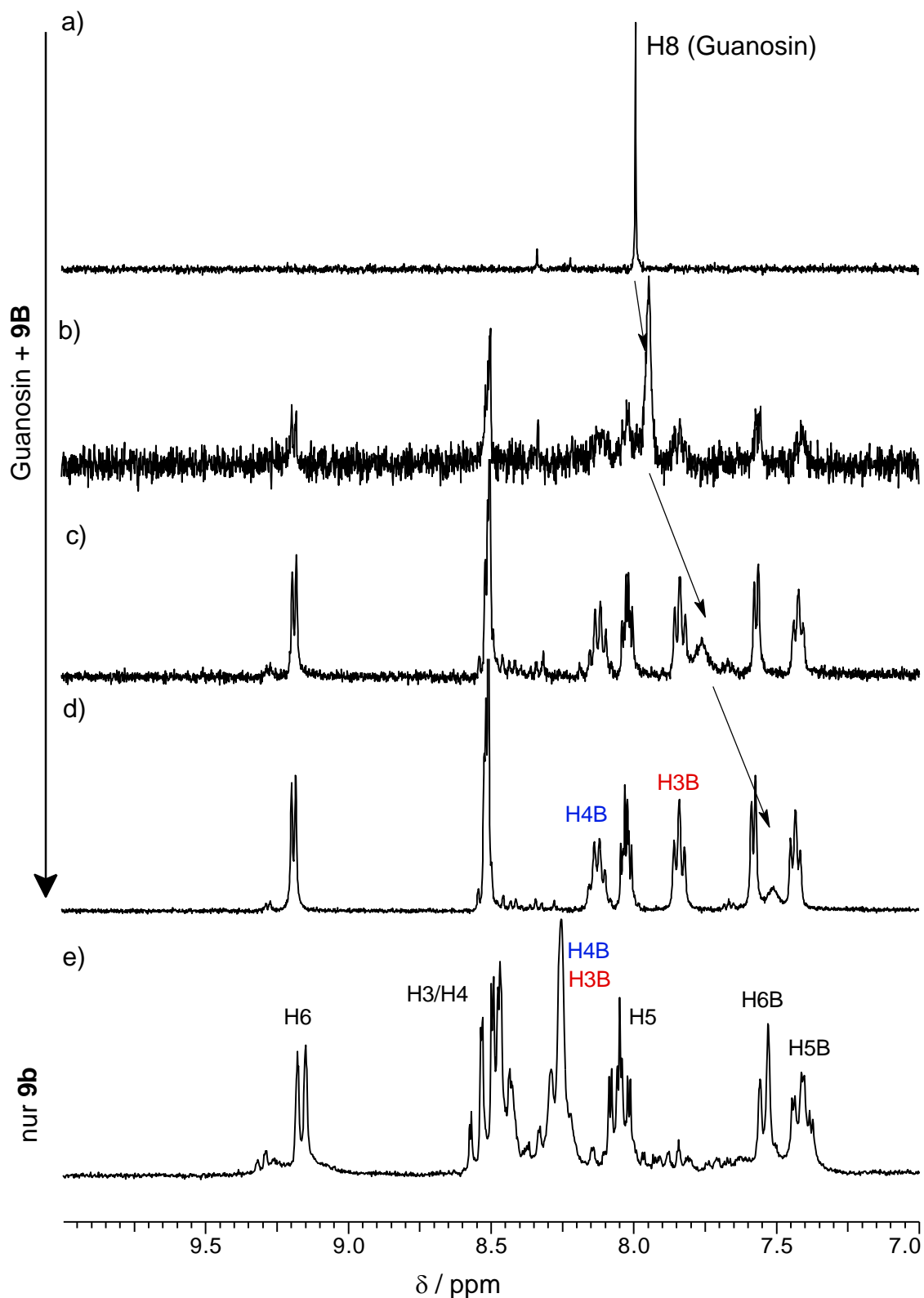


Abb. 5.49: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Guanosin mit unterschiedlichen Mengen an **9B**. Gezeigt sind die Resonanzen von **9B** und das H8-Signal der Nucleobase. a) 20 μmol Nucleosid in 650 μl D_2O , Standard TSP. b) Zugabe von 0.1 μmol **9B**. c) Zugabe von 0.4 μmol **9B**. d) Zugabe von 1 μmol **9B**. 400 MHz, pD 6.6 – 7.3. In allen Probelösungen ist ungelöster Feststoff vorhanden. e) Nur **9B** in D_2O , Standard TSP, pD = 7.5, 200 MHz.

Auch das H8-Signal der Nukleobase erfährt mit steigender Menge an molekularem U eine Verschiebung zum Hochfeld (Abb. 5.49). Zusätzlich tritt eine Verbreiterung des Signals auf.

Die Signale von **9B** werden durch die Wechselwirkung mit dem Nukleosid unterschiedlich stark verschoben. Für die tppz-Protonen wird keine Änderung der chemischen Verschiebung festgestellt, einzig das H6-Proton ist um 0.03 ppm zum Hochfeld-verschoben. Auch die Bipyridin-Protonen H5B und H6B werden durch das Nukleosid wenig beeinflusst (Die Nummerierung entspricht Abb. 5.36).

Hingegen wird für die H4B- und H3B-Protonen eine deutliche Hochfeldverschiebung festgestellt. In dem freien molekularen U liegen die Signale in Form eines breiten Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 8.2 bis 8.4 ppm. In Gegenwart von Guanosin wird das H4B-Signal bei 8.14 ppm und das H3B-Signal bei 7.85 ppm detektiert.

Weiterhin ist auch eine Verdoppelung dieser Signale zu beobachten. Die H4B-Resonanzen liegen als quartett-ähnliches Signal, die H3B-Resonanzen als triplett-ähnliches Signal vor. Diese Signalstrukturen entstehen durch eine Verdopplung der H3B- und H4B-Signale. Das Dublett von H3B wird zu dem beobachteten triplett-ähnlichen Signal, das Multiplett des H4B-Protons, das durch die 3J -Kopplungen zu H5B und H3B als Dublett vom Dublett beschrieben werden kann zu dem quartett-ähnlichem Signal. (Abb. 5.50 b).

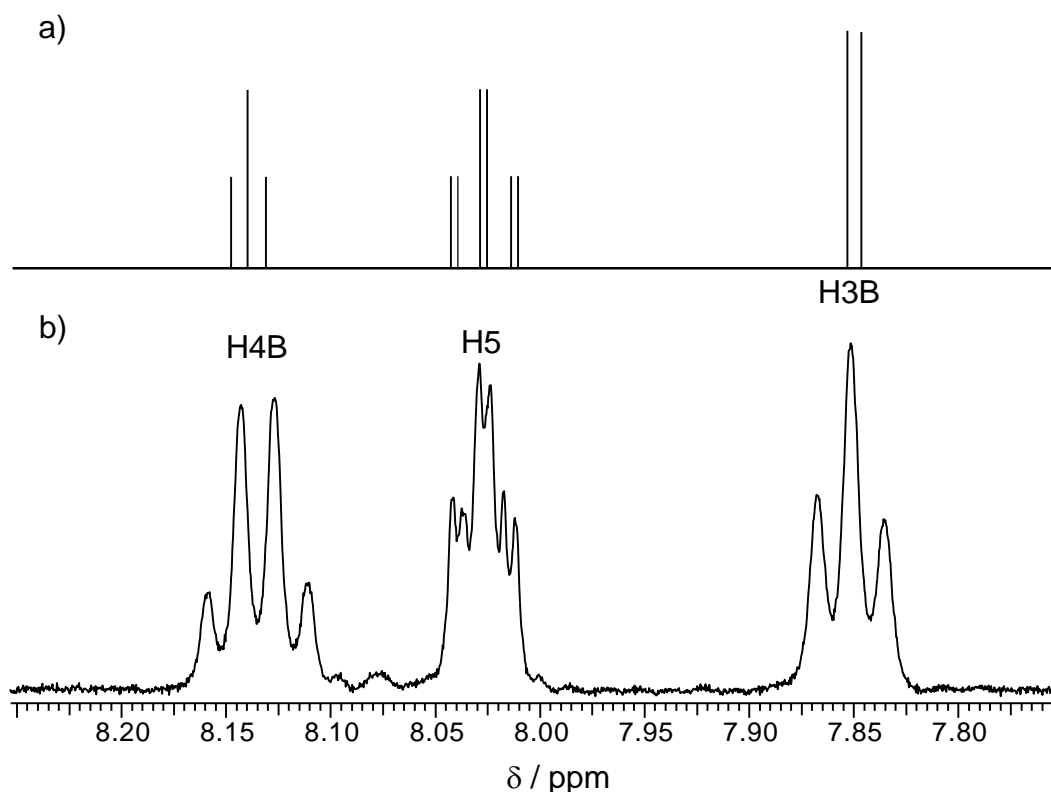


Abb. 5.50: a) Theoretisch erwartetes Spektrum eines symmetrischen Wirt-Gast-Komplexes mit dem molekularen U **9**. Gezeigt sind die H4B-, H3B- und H5-Resonanzen. b) Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **9B** in Gegenwart von Guanosin in D_2O , Standard TSP, $\text{pD} = 7.3$, 500 MHz.

Die NMR-spektroskopischen Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass das Nucleosid durch das molekulare **U 9** erkannt wird und in Lösung ein Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin] gebildet wird (Abb. 5.51). Die Tatsache, dass das H8-Proton der Nucleobase und das H1'-Proton des anomeren Kohlenstoffs am stärksten beeinflusst werden, während für die anderen Zucker-Protonen keine Änderung festgestellt wird, lässt Rückschlüsse auf die Struktur des Komplexes zu. Demnach wird nur die Nucleobase von dem molekularen **U 9** erkannt, während der Zucker-Ring außerhalb des Komplexes liegt. Durch π - π -Stapelwechselwirkungen wird die Nucleobase gebunden, was die Hochfeldverschiebung des H8-Signals erklärt.

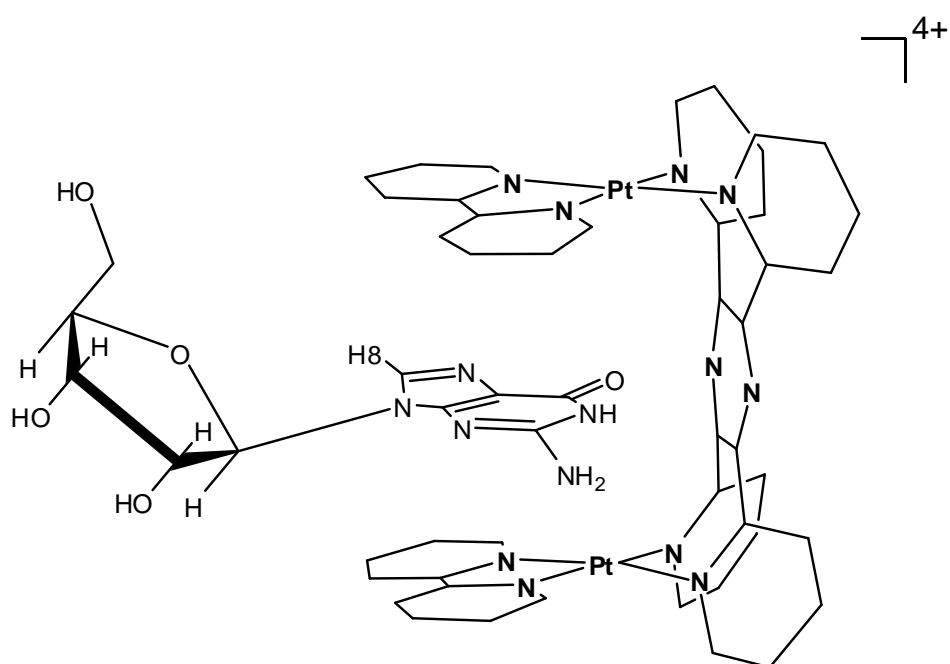


Abb. 5.51: Vorgeschlagene Struktur von [U·Guanosin]. Die Struktur des molekularen **U 9** ist vereinfacht dargestellt.

Nur die Bipyridin-Protonen-Signale H3B und H4B von **9** werden durch Guanosin beeinflusst, für die anderen sechs Signale von **9** ist nur eine sehr geringe Änderung der chemischen Verschiebung festzustellen. Die Verdoppelung der H3B- und H4B-Signale (Abb. 5.50) kann damit erklärt werden, dass der aus dem molekularen **U** ragende Zuckerrest des Nucleosids die chemischen Eigenschaften der in der Nähe befindlichen Pyridin-Protonen beeinflusst.

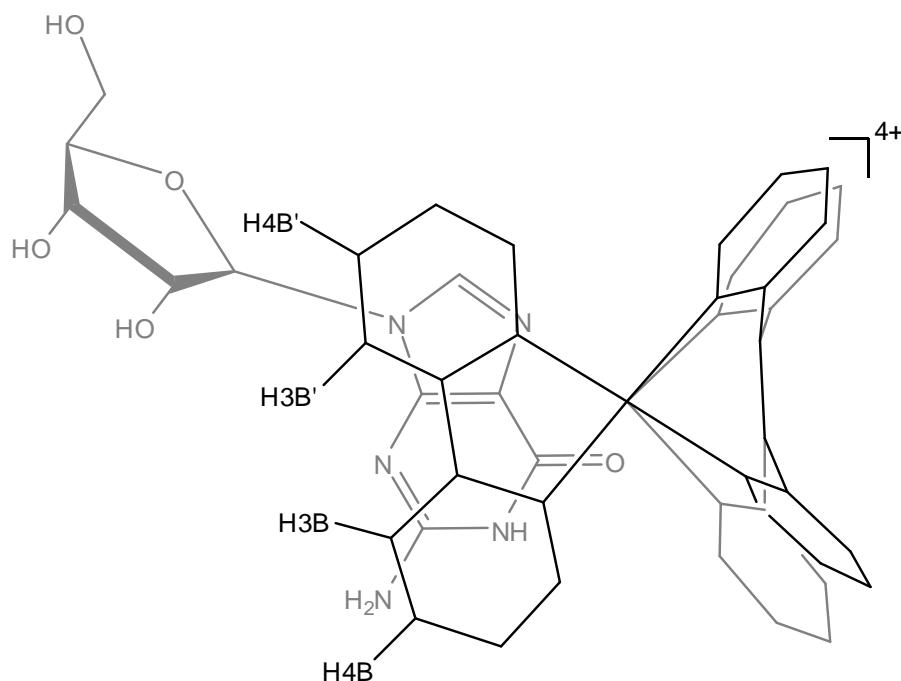


Abb. 5.52: Vorgeschlagene Position des Zuckerrestes von Guanosin in dem Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin]. Die H3B- und H3B'- sowie die H4B- und H4B'-Protonen sind in dieser Struktur chemisch nicht äquivalent. Sicht entlang der Pt-Pt-Achse. Der zweite Bipyridin-Ligand ist nicht gezeigt.

Dadurch kommt es zu einem Symmetriebruch. Die Pyridinringe der Bipyridin-Liganden liegen räumlich entweder in der Nähe des Zuckers oder von diesem weiter entfernt (Abb. 5.52). Die Protonen der beiden Pyridinringe von bpy unterscheiden sich damit und weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf, deutlich wird dies bei Betrachtung der H4B/H4B'- und H3B/H3B'-Signale. Aus den beobachteten Signalen (Abb. 5.50) kann abgeschätzt werden, dass sich die Verschiebungen von H4B und H4B' sowie H3B und H3B' um einen Betrag unterscheidet, der in der Größenordnung der Kopplungskonstanten der Signale liegt (ca. 7 Hz = 0.015 ppm). Für die H5B/H5B'- und H6B/H6B'-Signale wird kein Unterschied detektiert.

Eine quantitative Untersuchung der Wirt-Gast-Chemie des molekularen U **9B** mit Guanosin wurde nicht durchgeführt, da sowohl das Nukleosid wie auch **9B** in Wasser nicht löslich genug sind. In den hier diskutierten NMR-Proben ist ungelöster Feststoff vorhanden was zeigt, dass eine quantitative Untersuchung in den hier gewählten und für NMR-Massstäbe üblichen Konzentrationen nicht durchführbar ist.

Wird das molekulare S *trans*-[Pt(bpy)₂(μ-tppz)]⁴⁺ **8** in Form des Perchlorat-Salzes **8B** zu Guanosin gegeben, so wird kein Effekt auf die NMR-Signale des Nucleosids oder Komplexes beobachtet (Abb. 5.53 a). Es wird jedoch im zeitlichen Verlauf die Isomerisierung des Komplexes festgestellt. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur ist das molekulare S vollständig in die *cis*-Konformation überführt und es werden nur noch die Signale des Wirt-Gast-Komplexes [U·Guanosin] beobachtet (Abb. 5.53 b).

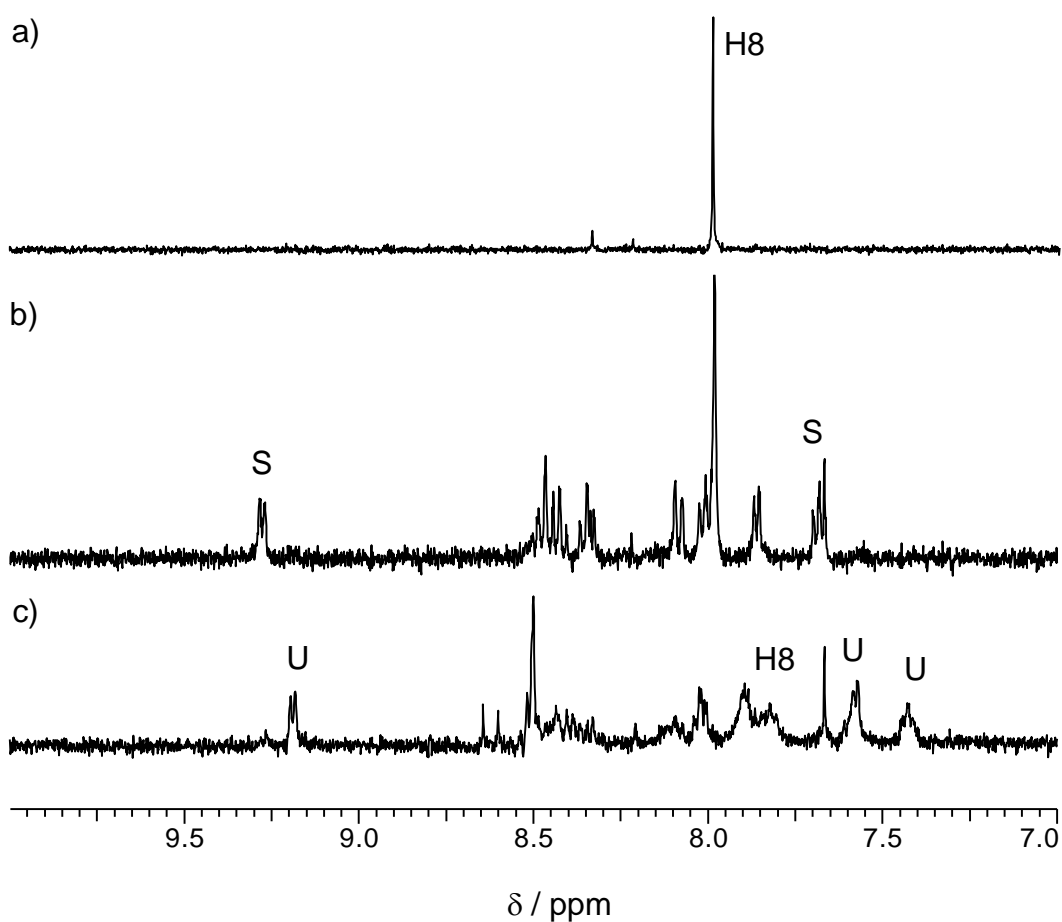


Abb. 5.53: Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren von Guanosin in Gegenwart des molekularen S **8** in D₂O, Standard TSP, pD = 6.7, 400 MHz. a) nur Guanosin, b) direkt nach Zusammengabe, c) nach fünf Tagen. S bezeichnet charakteristische Signale des molekularen S, U Signale des molekularen U in dem Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin]. Mit H8 ist das H8-Signal von Guanosin bezeichnet (Abb. 5.47).

5.6 Wechselwirkungen des molekularen U und S mit G-Quadruplex-DNA

Die Wechselwirkungen zwischen dem molekularen U $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** bzw. molekularen S $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **8** und G-Quadruplex DNA werden mit zwei verschiedenen Methoden untersucht. Die Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. R. Vilar von K. Suntharalingam am Imperial College, London, durchgeführt.

5.6.1 Verwendete Methoden

5.6.1.1 CD-Spektroskopie

Die CD-Spektroskopie^[109] bzw. der zugrunde liegende Circular dichroismus beruht auf dem Effekt, dass die Feldvektoren elektromagnetischer Strahlung circular polarisiert werden können und daraufhin Unterschiede in der Wechselwirkung des Lichts mit einer untersuchten Substanz möglich sind. Die circular Polarisation von Licht bewirkt, dass die Vektoren des elektrischen und magnetischen Feldes in Form einer Helix in Ausbreitungsrichtung vorliegen, die je nach Polarisation links- oder rechtsgängig ist (Abb. 5.54).

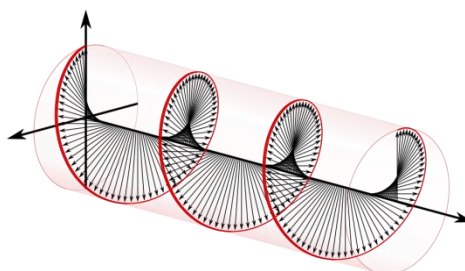


Abb. 5.54: Circular polarisiertes Licht. Dargestellt sind die Feldvektoren des elektrischen Feldes, die in Ausbreitungsrichtung eine linksgängige Helix bilden.

Ein achirales Molekül absorbiert links- wie rechts-circular polarisiertes Licht gleichermaßen, während ein chirales Molekül Licht einer Polarisierungsrichtung stärker absorbiert als das der anderen Richtung. Die Differenz zwischen der Absorption des rechts- und des linkspolarisierten Lichtes ist die entscheidende Messgröße, die bei der Aufnahme eines CD-Spektrums betrachtet wird.

Die Nukleobasen eines DNA-Stranges sind einzeln betrachtet keine optisch aktiven Moleküle, durch die anomere Bindung an die Desoxyribose wird jedoch an C1' des Zuckers ein Chiralitätszentrum generiert. Die in einem Bereich von 200 bis 300 nm absorbierenden Nukleobasen werden dadurch zu CD-empfindlichen Gruppen, da durch die räumliche Nähe zu dem chiralen C1'-Atom chiroptische Eigenschaften der Nukleobasen induziert werden. Weiterhin beeinflusst die Struktur der DNA die CD-Absorptionseigenschaften der Nukleobasen, sodass eine Strukturänderung direkt in einem CD-Spektrum detektiert werden kann (z.B. für Quadruplex-DNA^[110]).

5.6.1.2 Fluorescent Intercalator Displacement Assay

Der *Fluorescent Intercalator Displacement Assay*, FID^[111] dient dazu, die Bindungsfähigkeit einer Substanz an DNA-Strukturen zu bewerten. Das Vorgehen dabei ist, dass ein interkalierender Farbstoff, der bekannte Bindungseigenschaften besitzt, von der Testsubstanz verdrängt und ersetzt wird. Typischerweise wird ein Fluoreszenz-Farbstoff wie Ethidiumbromid^[112] eingesetzt, der erst bei Interkalation stark fluoreszent ist. Wird dieser nun durch die Testsubstanz verdrängt, wird eine Abnahme der Fluoreszenz beobachtet.

Auf diese Weise kann die Farbstoff-Verdrängung gegen die Konzentration der Testsubstanz aufgetragen werden und ein DC₅₀-Wert ermittelt werden. Dieser gibt an, bei welcher Konzentration 50% des interkalierenden Farbstoffes ausgetauscht werden.

Für die FID Tests des molekularen U und S werden die Farbstoffe Thiazol-Orange (TO)^[113] und Hoechst 33258 (Hoechst)^[114] verwendet. Mit Hoechst 33258 wird nur die Wechselwirkung der molekularen Architekturen mit Duplex-DNA untersucht, während mit Thiazol-Orange auch die Bindung an verschiedene G-Quadruplex-Sequenzen getestet wird.

5.6.2 Einfluss des molekularen S auf G-Quadruplex-DNA

Für die DNA-Bindungsuntersuchungen wird das Hexafluorophosphat-Salz des molekularen S **8A** verwendet.

Die CD-spektroskopischen Untersuchungen der humanen Telomerasequenz HTelo^[115] mit **8A** zeigen, dass das molekulare S keinen Einfluss auf eine bestehende G-Quadruplex-Struktur in Lösung hat (Daten nicht gezeigt).

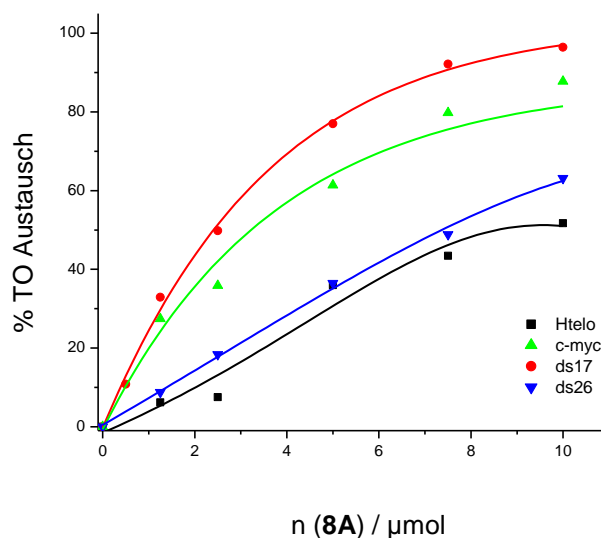


Abb. 5.55: FID-Assay von **8A** mit verschiedenen DNA-Sequenzen.

Die FID-Tests zeigen ebenfalls, dass das molekulare S schwach an DNA bindet (Abb. 5.55). Neben der oben genannten Quadruplex-Sequenz HTelo werden auch

die Quadruplex-Sequenz der Promotorregion des Onkogens c-myc^[116] und zwei Duplex-Sequenzen getestet. Abhängig von der betrachteten Sequenz werden DC₅₀-Werte im Bereich von 2 bis 8 µM gefunden (Tabelle 5.23). Mit dem Farbstoff Hoechst werden ähnliche Ergebnisse erhalten, der DC₅₀-Wert für Duplex-DNA liegt bei 3.92 µM.

Tabelle 5.23: DC₅₀-Werte für die FID-Tests von **8A** mit verschiedenen Sequenzen.

DNA-Sequenz (Farbstoff)	DC ₅₀ / µM
c-myc (TO)	3.21
HTelo (TO)	8.50
ds17 (TO)	2.40
ds26 (TO)	7.46
ds26 (Hoechst)	3.92

Wird das molekulare S mit Guanosin für sieben Tage inkubiert, so dass der Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin] (Kap. 5.5.2) gebildet wird, werden geringfügig bessere DNA-Bindungseigenschaften beobachtet.

Die CD-spektroskopische Titration (Abb. 5.56) zeigt, dass durch Zugabe des Wirt-Gast-Komplexes zu einer HTelo-Lösung eine Änderung der Struktur der G-Quadruplex stattfindet.

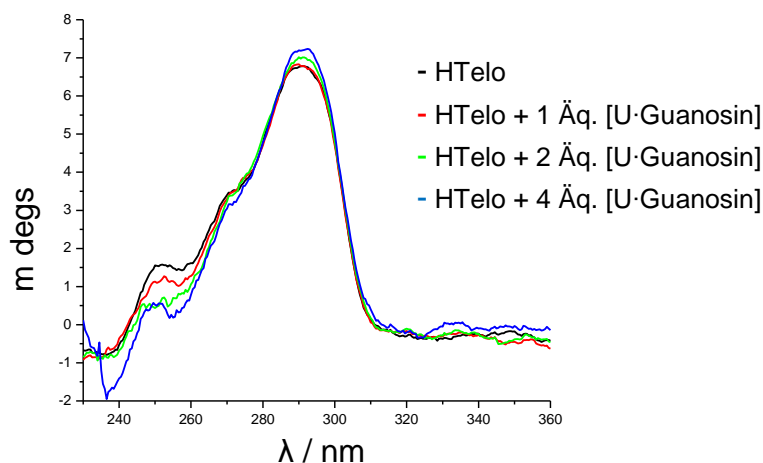


Abb. 5.56: CD-Titration von HTelo mit [U·Guanosin].

In einer Lösung die Kalium-Ionen enthält, liegt HTelo als G-Quadruplex in einer hybriden Struktur^[117,118] vor (Abb. 5.57). Diese Struktur ist durch ein positives CD-Signal bei 250 nm und 295 nm gekennzeichnet^[59,119].

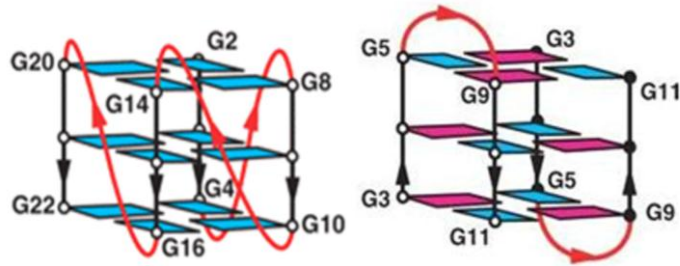


Abb. 5.57: a) Hybrid-Form der Htelo-G-Quadruplex. b) Anti-parallele Form von Htelo^[118].

Bei der Zugabe von [U-Guanosin] ist eine Verstärkung des CD-Signals bei 295 nm zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die CD-Bande bei 250 nm ab. Dies deutet darauf hin, dass die G-Quadruplex-Struktur durch den Wirt-Gast-Komplex [U-Guanosin] geändert wird. Die beobachteten Änderungen im CD-Spektrum sprechen für eine Stabilisierung einer anti-parallelen Form von Htelo (Abb. 5.57)^[115].

Die FID-Tests des Wirt-Gast-Komplexes [U-Guanosin] (Abb. 5.58) zeigen eine etwas stärkere Bindungsfähigkeit des Komplexes an DNA als das molekulare S. Die DC₅₀-Werte (Tabelle 5.24) sind etwas niedriger als die vom Komplex **8A**.

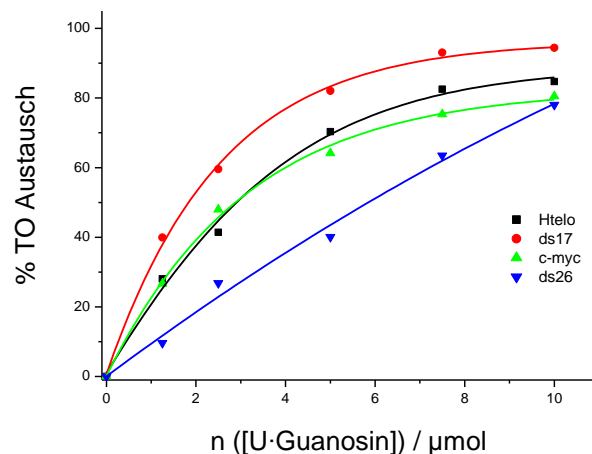


Abb. 5.58: FID-Assay des Wirt-Gast Komplexes [U Guanosin] mit verschiedenen DNA-Sequenzen.

Tabelle 5.24: DC₅₀-Werte für die FID-Tests des Wirt-Gast-Komplexes [U-Guanosin] mit verschiedenen Sequenzen.

DNA-Sequenz (Farbstoff)	DC ₅₀ / μM
c-myc (TO)	2.77
HTelo (TO)	2.86
ds17 (TO)	1.81
ds26 (TO)	5.83
ds26 (Hoechst)	3.26

5.6.3 Einfluss des molekularen U auf G-Quadruplex-DNA

Die CD-spektroskopische Titration von HTelo mit dem molekularen U cis - $[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ **9** zeigt, wie schon der Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin], einen Einfluss des Komplexes auf die Struktur der G-Quadruplex (Abb. 5.59).

Die Zugabe des Hexafluorophosphat-Salzes **9A** zu einer HTelo-Lösung führt zu einer Verstärkung des CD-Signals bei 295 nm und einer Schwächung des Signals bei 250 nm. Dies zeigt, dass auch das molekulare U ohne den Gast Guanosin die anti-parallele Form von Htelo stabilisiert (Abb. 5.57).

Zusätzlich wird eine induzierte CD-Bande bei 340 nm beobachtet. Bei dieser Wellenlänge besitzt **9A** ein Absorptionsmaximum. Das Auftreten einer induzierten CD-Bande deutet darauf hin, dass der Komplex an die chirale G-Quadruplex bindet.

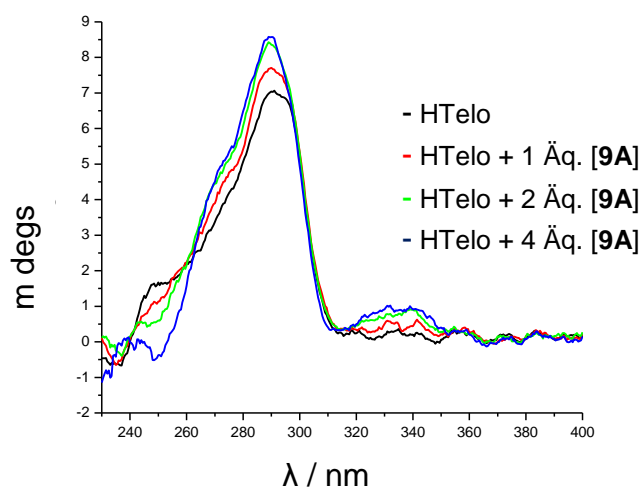


Abb. 5.59: CD-Titration von Htelo mit **9A**.

Die FID-Tests von **9A** mit verschiedenen DNA-Sequenzen (Abb. 5.60) zeigen, dass der Komplex effektiver als das molekulare S Interkalatoren in der DNA-Struktur ersetzt. In Duplex DNA und in der G-Quadruplex-Struktur von HTelo wird der Farbstoff zu beinahe 100% ersetzt, in der Struktur der Sequenz c-myc nur zu ca. 70%.

Die erhaltenen DC_{50} -Werte (Tabelle 5.25) sind um eine Zehnerpotenz niedriger als die für das molekulare S **8A** oder den Wirt-Gast-Komplex [U·Guanosin].

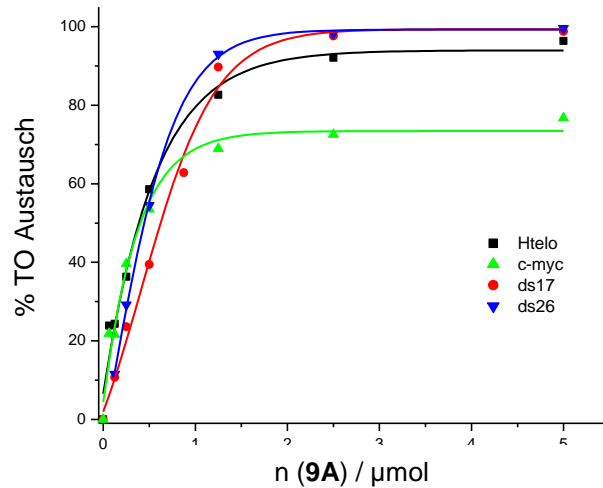


Abb. 5.60: FID-Assay von **9A** mit verschiedenen DNA-Sequenzen.

Tabelle 5.25: DC_{50} -Werte für die FID-Tests von **9A** mit verschiedenen Sequenzen.

DNA-Sequenz (Farbstoff)	DC_{50} / μM
c-myc (TO)	0.40
HTelo (TO)	0.38
ds17 (TO)	0.64
ds26 (TO)	0.45
ds26 (Hoechst)	0.46

5.7 Zusammenfassung

Die Reaktion von Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz, mit zwei Äquivalenten $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ in Wasser führt zu der Bildung eines dinuklearen Platin-Komplexes. Wie bei dem molekularen L $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})]^{2+}$ **7**, (Kap. 4) erfolgt die Koordination ausschließlich über die Pyridin-Stickstoffatome des Brückenliganden.

Abhängig von der Reaktionstemperatur wird der Komplex $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})]^{4+}$ in zwei verschiedenen Konformationen erhalten. In der *trans*-Konformation, ein molekulares S, liegen die Metallzentren auf unterschiedlichen Seiten der Pyrazin-Ebene, während sie bei der *cis*-Konformation auf der gleichen Seite liegen, ein molekulares U. Beide Konformere können durch verschiedene Anionen ausgefällt werden. Von den Hexafluorophosphat-Salzen *trans*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **8A** und *cis*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **9A** kann die Kristallstruktur gelöst werden (Abb. 5.61).

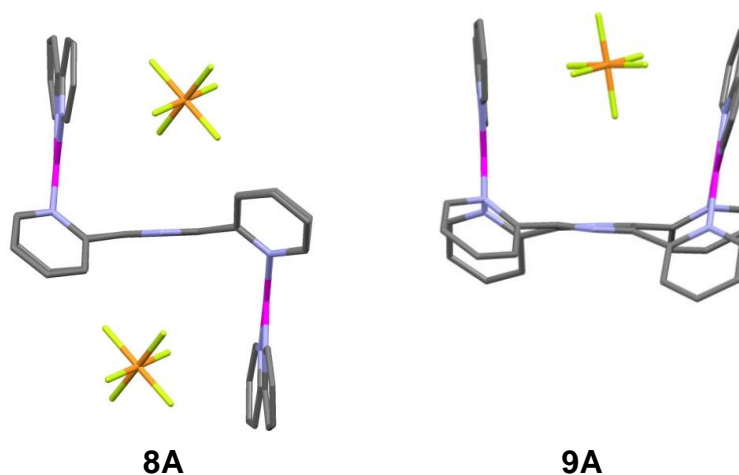


Abb. 5.61: Kristallstruktur des molekularen S, *trans*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **8A** und des molekularen U, *cis*- $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})](\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **9A**.

Die temperaturabhängige Bildung der Konformere deutet darauf hin, dass die S-Form das kinetische begünstigte Produkt ist und die U-Form das thermodynamische. Diese Vermutung wird durch molekular-dynamische Rechnungen bestätigt, wonach bei Anwesenheit eines stabilisierenden Anions das molekulare U die energetisch günstigere Struktur besitzt.

Das molekulare U kann als Wirt für Anionen beschrieben werden, da ein Anion in der Kristallstruktur durch mehrere, nicht-kovalente Bindungen aufgenommen wird. Auch neutral geladene, aromatische Verbindungen wechselwirken mit dem molekularen U. Die Kristallstruktur des Wirt-Gast-Komplexes $\{\text{cis}-[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-tppz})][\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}(\text{BF}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ **10A** konnte aufgeklärt werden und NMR-spektroskopische Experimente weisen darauf hin, dass das molekulare U **9** die Nukleobase des Nukleosids Guanosin als Gast aufnimmt.

Studien an G-Quadruplex-bildenden Oligonukleotiden zeigen, dass das molekulare U stark an DNA bindet, das molekulare S hingegen nur schwach.

6 Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

6.1 Einleitung

Die Untersuchung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit circular-polarisiertem Licht durch CD-Spektroskopie wurde bereits in Kapitel 5.6.1.1 beschrieben.

Eine andere Art der Lichtpolarisation ist die lineare Polarisation^[109]. Dabei liegen die elektromagnetischen Feldvektoren jeweils in einer Ebene parallel zu der Ausbreitungsrichtung des Lichts. Zwei Extremwerte der Polarisationsrichtung sind möglich. Stellt man sich die Lichtausbreitung in Z-Richtung vor, so kann sich der elektrische Feldvektor in der XZ-Ebene oder "um 90° gedreht" in der YZ-Ebene befinden. Wird nun eine der anderen Achsen als Referenz gewählt, z. B. die X-Achse, so wird das Licht, dessen Feldvektor in der XZ-Ebene liegt, als parallel-orientiert bezeichnet, das Andere, mit dem Vektor in der YZ-Ebene, als senkrecht-orientiertes Licht (Abb. 6.1).

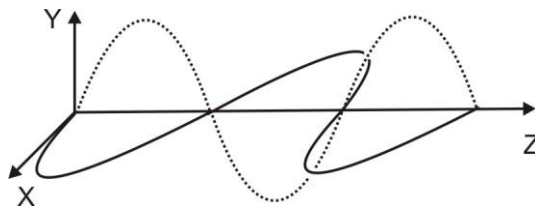


Abb. 6.1: Darstellung von linear polarisiertem Licht. Bezogen auf die XZ-Ebene ist das Licht parallel-orientiert (-) und senkrecht-orientiert (···).

Ein chirales Molekül wird linear polarisiertes Licht, egal welcher Orientierung, gleich stark absorbieren. Somit ist die LD-Spektroskopie nicht geeignet, die chiroptischen Eigenschaften eines Moleküls zu charakterisieren. Stattdessen kann es durch Orientierung der Moleküle, z.B. durch Rotation, dazu kommen, dass eine Polarisationsrichtung bevorzugt wird, und Licht dieser Polarisation stärker absorbiert wird. Dazu müssen sich die Absorptionseigenschaften des orientierten Moleküls in verschiedenen Richtungen unterscheiden, was vor Allem bei gestreckten Molekülen und Polymeren (wie Anthracen oder DNA) vorkommt.

Werden die Stränge einer DNA-Probe orientiert, kann die Probe auch mit Hilfe von LD-Spektroskopie untersucht werden. Eine Abnahme des LD-Signals kann darauf hindeuten, dass die lineare Helixstruktur gestört wird und ein Abknicken oder Zusammenknäulen der DNA stattfindet. Das Auftreten zusätzlicher Signale im Bereich der Absorption eines möglichen DNA-Liganden zeigt an, dass dieser an die DNA bindet und dadurch ebenfalls orientiert wird.

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen und Einflüsse verschiedener oligonuklearer Metallkomplexe auf DNA mit Hilfe der CD- und LD-Spektroskopie untersucht.

6.1.1 Tri- und tetranukleare Metallkomplexe in verschiedenen supramolekularen Architekturen

In der Literatur sind einige Beispiele beschrieben, in denen supramolekulare Architekturen verschiedenster Gestalt bestimmte DNA-Struktur motive erkennen und selektiv stabilisieren können.

Dabei hat sich gezeigt, dass aus der Struktur eines supramolekularen Komplexes nicht immer erkennbar ist, ob und welche DNA-Strukturen erkannt werden. Von Hannon et al. wurde ein dinuklearer Eisen-Komplex vorgestellt, der durch drei verbrückende Liganden die Form eines Zylinders annimmt^[120]. Dieser Zylinder stabilisiert selektiv Triplex-DNA, die in Form sogenannter "three-way-junctions" drei DNA-Stränge enthält. Dieser Zylinder und ein Ruthenium-Analogon^[121] können auch die große Furche von B-DNA erkennen und in diese binden.

Im Arbeitskreis Lippert wurden AFM-Studien durchgeführt, bei denen der Effekt eines molekularen Dreiecks, **11** (Abb. 6.2 a) auf DNA untersucht wurde^[122]. Auf dem Trägermaterial wird dabei eine Aggregation der DNA-Stränge beobachtet.

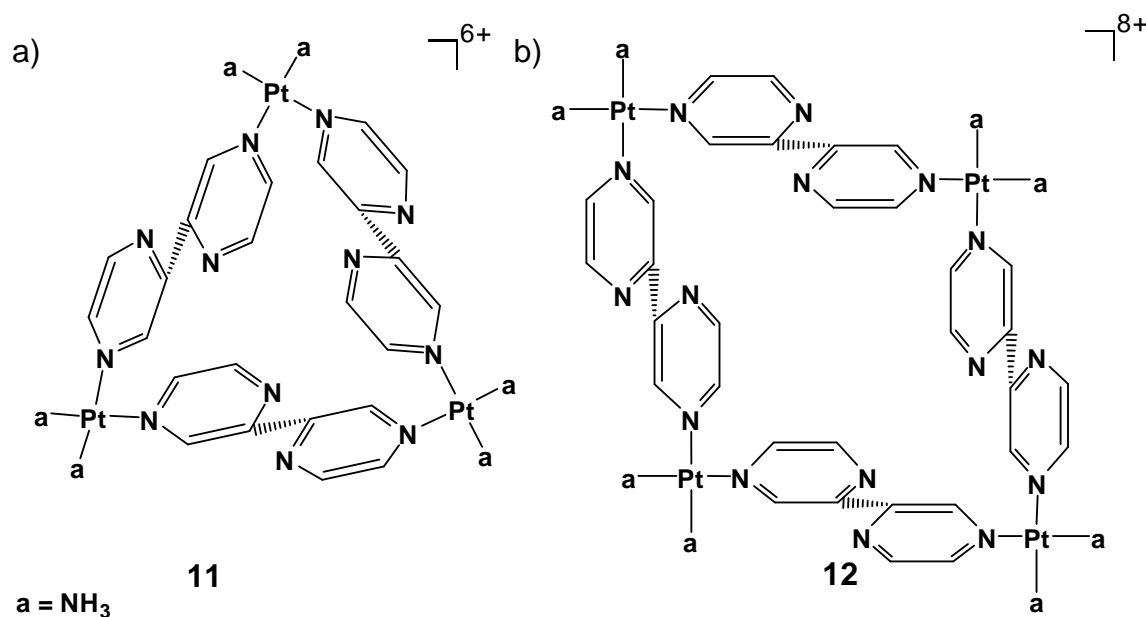


Abb. 6.2: a) molekulares Dreieck $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(2,2'\text{-bpz})\}_3](\text{NO}_3)_6$, **11**^[122] und b) molekulares Viereck $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(2,2'\text{-bpz})\}_4](\text{SO}_4)_4$, **12**^[123]. 2,2'bpz = 2,2'-Bipyrazin. Die Anionen sind nicht dargestellt.

Der Einfluss eines solchen molekularen Dreiecks **11**, sowie eines molekularen Vierecks^[123], **12**, (Abb. 6.2 b) auf DNA in Lösung soll in dieser Arbeit untersucht werden. Die beiden Komplexe nehmen eine dreidimensionale Struktur im Festkörper ein.

Von V. Moreno und Mitarbeitern wurde ein molekulares Viereck mit den linearen Liganden 4,4'-Bipyridin und Platin-Zentren als Ecken untersucht^[124]. Im Gegensatz zu dem molekularen Dreieck **11** und Viereck **12** wird für das Viereck von V. Moreno

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

eine flachere Struktur angenommen. Die Autoren stellen für das von ihnen untersuchte molekulare Viereck einen starken Einfluss auf DNA fest.

Welchen Einfluss **11** und **12** auf die Struktur von DNA besitzen, soll hier mit spektroskopischen Methoden untersucht werden.

Eine andere Architektur wird mit dem Liganden 5,5'-Bismethyluracil-Methan bMeUMe^[125] und quadratisch-planaren Metallzentren erhalten. Das Strukturmotiv der über eine Methylengruppe an C5 verknüpften Uracil Modellnucleobasen, findet sich auch innerhalb der klassischen Calix[n]Arene^[126] (Abb. 6.3).

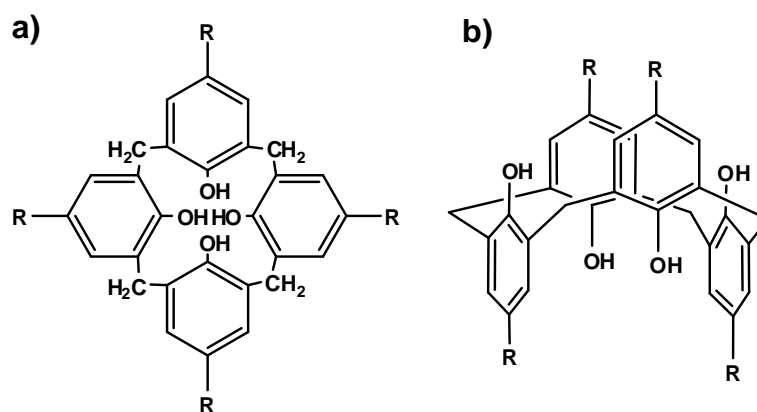


Abb. 6.3: Beispiel für ein Calix[4]Aren. a) Schemazeichnung, b) 1,3-Alternierende Konformation. R = tert-Butyl.

Durch Koordination von Metallionen über die N3-Positionen von zwei Liganden entsteht ein gemischt-klassisch/metallverbrücktes Calix[4]Aren mit den vier aromatischen Ringen der Uracil-Fragmente und vier Verbindungsecken (zwei Methylengruppen, zwei Metallzentren). Bei der Reaktion mit quadratisch-planaren Metallkomplexen, die den sterisch anspruchsvollen Liganden 2,2'-Bipyridin enthalten, kommt es nicht zur Ausbildung eines Komplexes mit einer Calix-n-Aren-Struktur. Stattdessen werden zwei Liganden durch insgesamt vier Metallzentren verbrückt (Abb. 6.4).

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

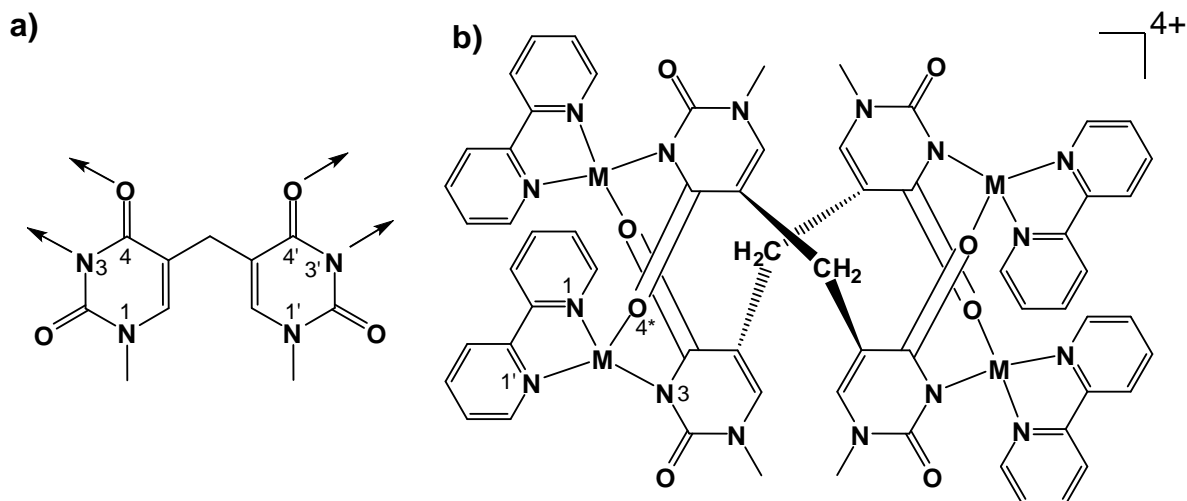


Abb. 6.4: a) 5,5'-Bismethyluracil-Methan, bMeUme, die Pfeile geben die Koordinationsstellen in den Komplexen **13** und **14** an. b) Struktur der helical-chiralen Komplexe. **13**: M = Pt, **14**: M = Pd^[125]. Die Anionen sind nicht dargestellt. Für ein Metallzentrum sind die Bezeichnungen der Ligandenatome angegeben.

Jedes Metallzentrum ist dabei N3,O4*-koordiniert. Jeweils zwei Bipyridin-Liganden sind parallel übereinander angeordnet, so dass es zu π - π -Wechselwirkungen kommt. Die Komplexe sind helical-chiral.

Von A. Khutia konnte der Komplex $[\{Pt(bpy)\}_2(N3,O4'-bMeUme)_2](NO_3)_4$ **13**, dargestellt und charakterisiert werden, während W. Z. Shen den Palladium-Komplex $[\{Pd(bpy)\}_2(N3,O4'-bMeUme)_2](NO_3)_4$ **14**, untersucht hat. Die Kristallstrukturanalyse von **13** und **14** (Abb. 6.5) zeigt, dass jeweils verschiedene Enantiomere kristallisiert wurden. Die strukturellen Daten der Verbindungen sind jedoch weitgehend identisch. Der Metall-Metall-Abstand der beiden stapelnden Bipyridin-Metall-Einheiten ist 2.858 Å für **13** und 2.865 Å für **14**. Die Metallkoordinations sphären weichen kaum voneinander ab (Tabelle 6.1).

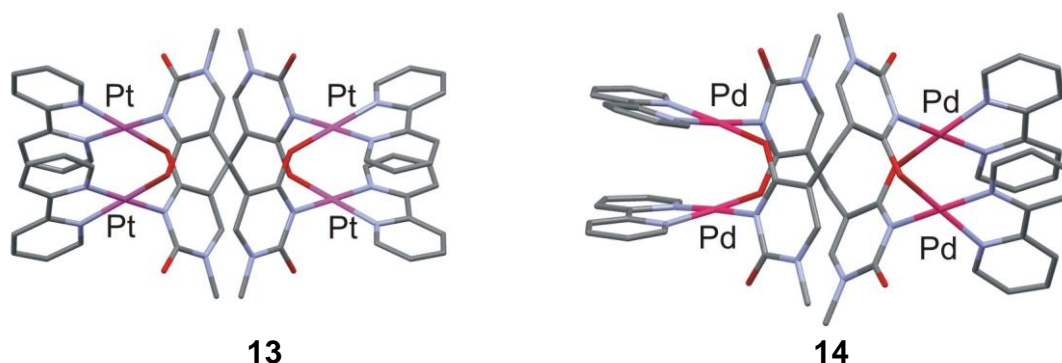


Abb. 6.5: Kristallstrukturen von **13** und **14**. Die Anionen und Wassermoleküle sind nicht gezeigt. Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Tabelle 6.1: Bindungsabstände und Winkel von **13** und **14**. Angegeben sind Mittelwerte.
L = bMeUMe.

13		14	
Bindungsabstand / Å		Bindungsabstand / Å	
Pt-N1(bpy, <i>trans</i> N3)	2.011	Pd-N1(bpy, <i>trans</i> N3)	2.093
Pt-N1'(bpy, <i>cis</i> N3)	1.991	Pd-N1'(bpy, <i>cis</i> N3)	2.062
Pt-N3(L)	2.061	Pd-N3(L)	2.110
Pt-O4*(L)	2.025	Pd-O4*(L)	2.065
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / °	
N1'(bpy)-Pt-N1(bpy)	80.64	N1'(bpy)-Pd-N1(bpy)	82.34
O4*(L)-Pt-N3(L)	86.15	O4*(L)-Pd-N3(L)	89.95

Von metallverbrückten Calix[n]Arenen ist bekannt, dass sie nicht nur selektiv kleine Moleküle als Gäste aufnehmen wie die rein organischen Calix[n]Arene, sondern auch interessante Effekte auf DNA-Strukturen zeigen^[127]. Hier soll die Frage im Vordergrund stehen, ob auch die Verbindungen **13** und **14**, die keine Calix[n]Aren-Struktur haben, an DNA binden können. Dies soll mit CD- und LD-spektroskopischen Experimenten untersucht werden. Da sich **13** und **14** strukturell ähneln und sich nur durch die Metallzentren Pt und Pd unterscheiden, bieten die Systeme auch die Möglichkeit, den Einfluss der koordinativ gesättigten Metallzentren zu bewerten.

6.2 Einfluss des molekularen Dreiecks **11** und Vierecks **12** auf ctDNA

Der Einfluss des molekularen Dreiecks **11** und Vierecks **12** auf die Struktur von DNA wird in wässriger Lösung bei Raumtemperatur untersucht. Es wird Kalbsthymus-DNA, ctDNA, verwendet, von der die spektroskopischen Eigenschaften gut untersucht sind^[128]. Bei der Titration werden die Mengenverhältnisse von Komplex zu DNA in Komplexmenge pro Basenpaare angegeben.

6.2.1 CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit **11**

Bei der Zugabe von **11** zu ctDNA wird zunächst beobachtet, dass die Lage der CD-Banden nicht beeinflusst werden (Abb. 6.6). Die für B-DNA typischen CD-Signale^[129],^[130], ein breites Maximum bei 260 bis 290 nm, ein Minimum bei 240 bis 250 nm sowie, weniger ausgeprägt, ein Maximum bei 220 nm und ein weiteres Minimum bei 210 nm, bleiben bis zu einem Verhältnis von einem Komplexmolekül zu acht Basenpaaren (1:8) erhalten. Zwei der Banden werden in ihrer Intensität verstärkt, die CD-Bande bei 210 nm und die bei 260 bis 290 nm.

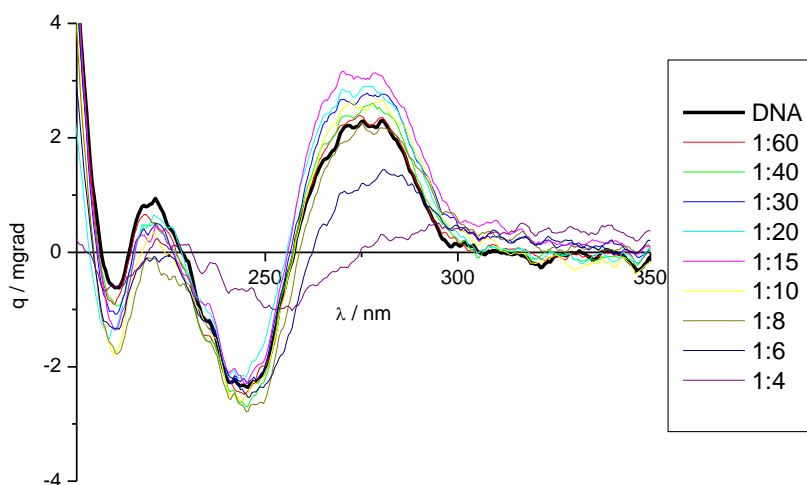


Abb. 6.6: CD-Spektren der Titration von ctDNA mit **11**.

Dies kann damit erklärt werden, dass ein induziertes CD-Signal von **11** beobachtet wird. Im Bereich dieser Wellenlängen befinden sich die UV-Absorptionsbanden von **11**. Durch eine Wechselwirkung werden chiroptische Eigenschaften auch an **11** generiert. Dieses Phänomen wird *Induzierter Chiraler Dichroismus*, ICD, genannt. Anhand der Stärke der ICD-Banden kann auf bestimmte Wechselwirkungen geschlossen werden. Eine starke, positive ICD-Bande deutet auf eine Bindung des Komplexes in einer der Furchen der DNA hin^[131], während schwächere, positive oder negative Signale eher auf eine Interkalation hinweisen^[132]. Gegen eine Interkalation des molekularen Dreiecks spricht die räumliche Struktur des Komplexes^[122], da dieser eine nicht-flache Form besitzt.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Hier fallen die ICD-Banden von **11** mit zwei CD-Banden der B-DNA-Struktur überein. Im Vergleich zum CD-Spektrum der reinen ctDNA ist nur eine vergleichsweise geringe Verstärkung der Signal zu beobachten, sodass eine Interkalation von **11** in die DNA-Duplex angenommen werden kann.

Bei höheren Konzentrationen von **11** nehmen die CD-Signale an Intensität ab. Der Grund ist eine beginnende Präzipitation der DNA, die UV-Vis-spektroskopisch verfolgt (Abb. 6.7) und mit dem Auge beobachtet werden kann.

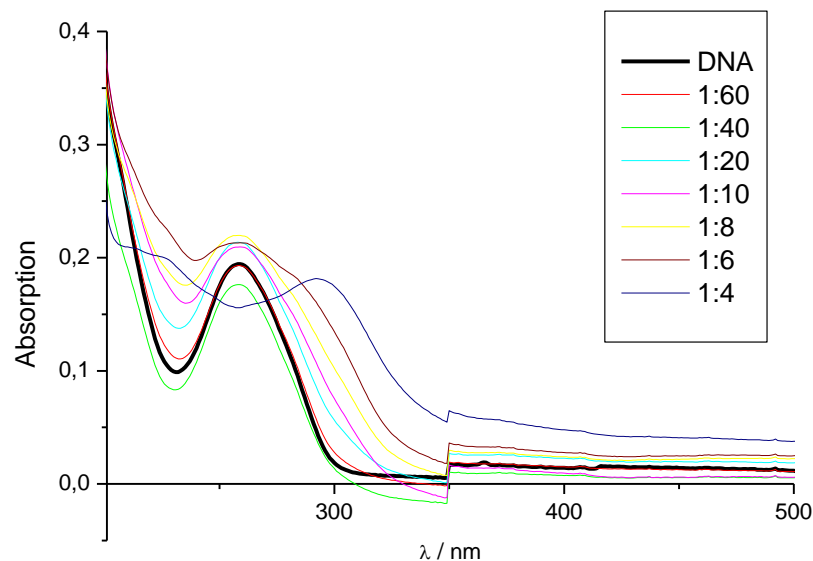


Abb. 6.7: UV-Vis-Spektren der Titration von ctDNA mit **11**.

Das molekulare Dreieck **11** zeigt somit erst bei sehr hohen Konzentrationen einen Effekt auf DNA in Form von Präzipitation der DNA-Stränge. Ein Einfluss auf die Struktur von B-DNA kann in einem Konzentrationsbereich von 1:60 bis 1:8 Basenpaaren nicht festgestellt werden. Die in der Folge auftretenden Änderungen des CD-Spektrums sind eher auf die Präzipitation der DNA als auf eine Strukturänderung zurück zu führen.

Die Zugabe von **11** in hohen Konzentrationen zu ctDNA bewirkt eine Störung der linearen Struktur der DNA-Stränge, wie man es sehr gut in den LD-Spektren der Titration verfolgen kann (Abb. 6.8). Bei geringen Mengen an **11** werden die für ctDNA typischen LD-Banden bei 259 nm und 215 nm beobachtet.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

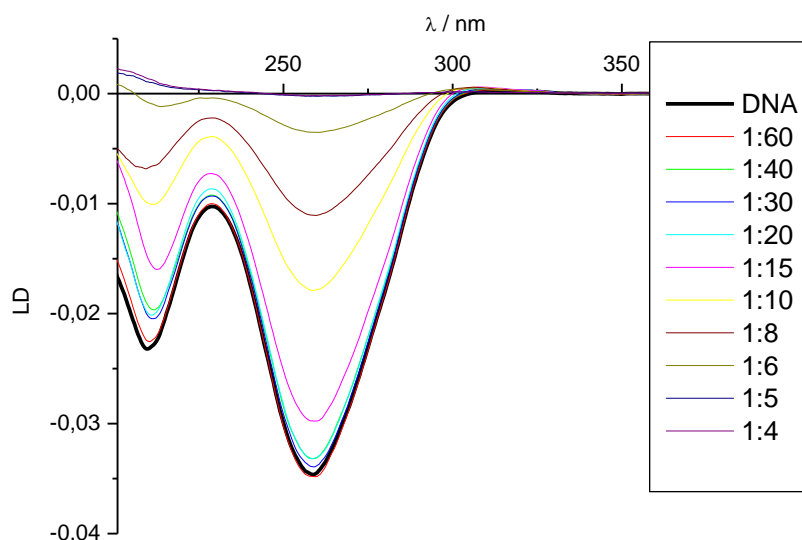


Abb. 6.8: LD-Spektren der Titration von ctDNA mit **11**.

Erst bei der Zugabe von **11** bis zu einer Konzentration von 1:15 Basenpaaren ist eine Abnahme der LD-Signale zu beobachten. Mit weiter ansteigender Menge von **11** nimmt die Orientierung weiter ab, was durch ein Verknäueln der DNA erklärt werden kann. Die in AFM-Experimenten beobachtete Verknäuelung von DNA auf festem Trägermaterial^[122] steht mit den Ergebnissen der Titration in Einklang.

6.2.2 CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit **12**

Bei der Titration von DNA mit dem molekularen Viereck **12** (Abb. 6.9) ist bereits bei einem Verhältnis von 1:40 Basenpaaren eine Änderung des CD-Spektrums von ctDNA zu beobachten. Während die CD-Banden bei 280 nm und 240 nm an Intensität verlieren, erfährt die Bande bei 220 nm eine Verstärkung.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

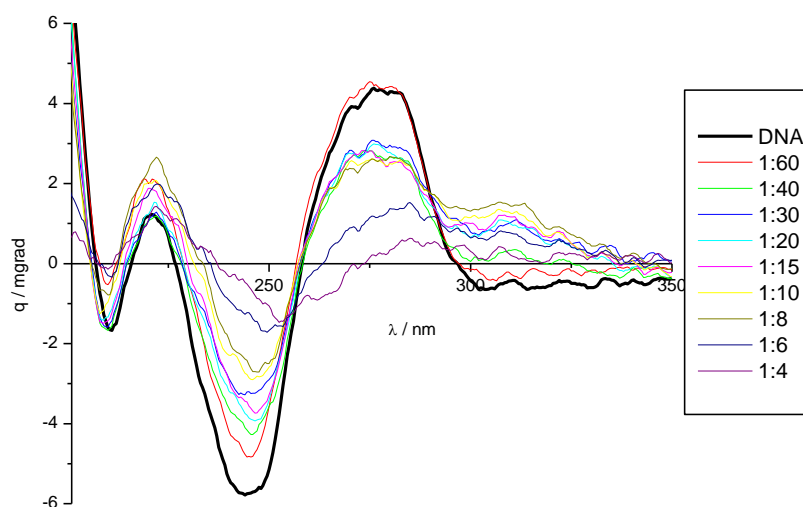


Abb. 6.9: CD-Spektren der Titration von ctDNA mit **12**.

Interessant ist, dass die CD-Bande bei 280 nm bei einer Zugabe von einem Komplexkation **12** auf 40 Basenpaare abnimmt, die weitere Zugabe von **12** bis zu einem Verhältnis von 1:8 jedoch keinen weiteren Effekt hat. Bei höheren Wellenlängen ist eine weitere CD-Bande zu beobachten, die nicht von den DNA-Nukleobasen oder dem Zucker-Phosphat-Rückgrat stammt. Besonders deutlich ist diese Bande bei 308 nm zu erkennen, wenn die Schichtdicke der Probelösung von 1 mm auf 1 cm erhöht wird (Abb. 6.10).

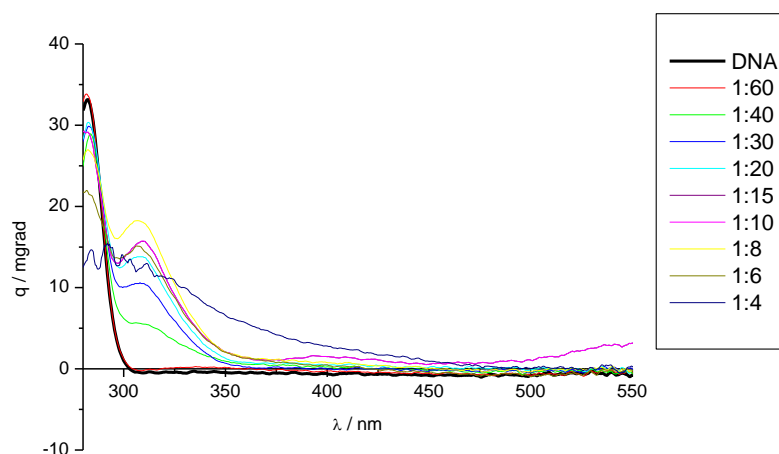


Abb. 6.10: CD-Spektren der Titration von ctDNA mit **12**. Die Schichtdicke der Lösung ist 1 cm.

Diese CD-Bande liegt in der Nähe einer Absorptionsbande von **12**, was darauf hindeutet, dass ein induzierter Circular dichroismus (ICD)^[131] von **12** vorliegt. Wie für das molekulare Dreieck **11** ist auch hier die Intensität der induzierten CD-Bande gering im Vergleich zu den Signalen der DNA, sodass wiederum eine Interkalation von **12** in die Duplex-DNA angenommen werden kann.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Ab einer Konzentration von 1:6 Basenpaaren setzt wie bei **11** Präzipitation der DNA ein, dies ist UV-Vis-spektroskopisch beobachtbar (Abb. 6.11). Die charakteristische Absorptionsbande von DNA bei 260 nm nimmt stark ab. Stattdessen wird nur noch die Absorption von **12** gemessen.

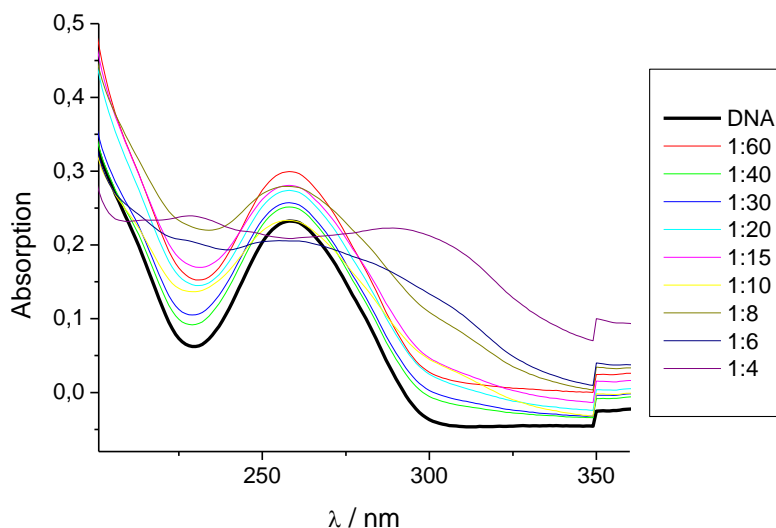


Abb. 6.11: UV-Vis-Spektren der Titration von ctDNA mit **12**.

Wie bei **11** führt auch die Zugabe von **12** zu einem Verlust der Orientierung von DNA, wie die LD-spektroskopische Titration von ctDNA zeigt (Abb. 6.12). Die LD-Signale von DNA nehmen mit zunehmender Menge an **12** ab, und bei einer Konzentration von 1:8 Basenpaaren werden keine Signale mehr detektiert. Dieser Orientierungsverlust der DNA, der schon bei geringen Mengen von **12** beobachtet wird zeigt, dass das molekulare Viereck **12** die DNA effektiv krümmt und aufwickelt.

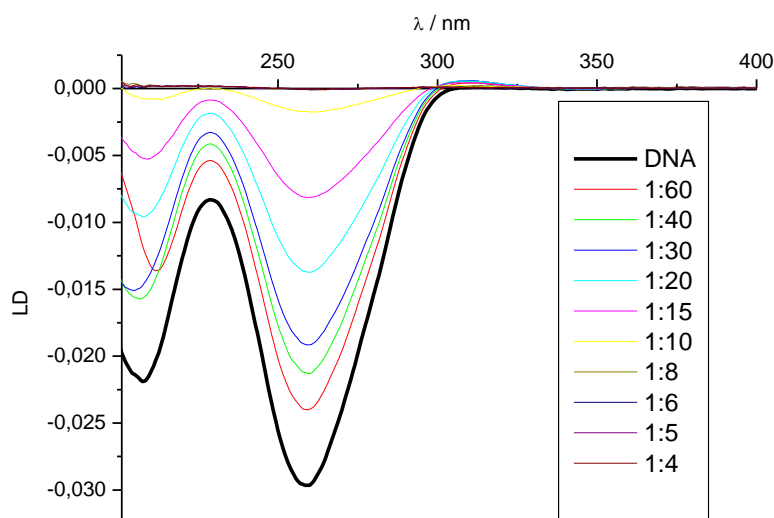


Abb. 6.12: LD-Spektren der Titration von ctDNA mit **12**.

6.3 Einfluss der Bismethyluracilato-Methan-Komplexe **13** und **14** auf ctDNA

Da von **13** und **14** unterschiedliche Enantiomere kristallisiert werden, werden zuerst die Komplexe in Wasser CD-spektroskopisch untersucht. Da keine CD-Signale gemessen werden zeigt sich, dass in Lösung jeweils eine racemische Mischung von **13** und **14** vorliegt (Abb. 6.13).

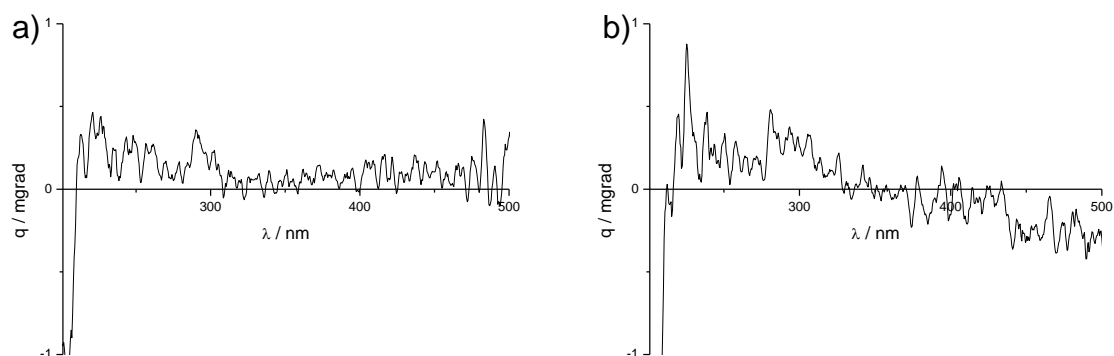


Abb. 6.13: CD-Spektrum von a) **13** und b) **14** in Wasser, $c = 0.45 \cdot 10^{-4}$ M (Schichtdicke 1 mm).

Damit ist sichergestellt, dass der Einfluss beider Enantiomere von **13** bzw. **14** mit DNA untersucht wird und nicht der Fehler gemacht wird, dass z.B. nur der Einfluss des M-Isomers von **13** mit dem des P-Isomer von **14** verglichen wird.

6.3.1 CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit **13**

Die Titration von ctDNA mit dem Komplex $[\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2(\text{N3}, \text{O4}'\text{-bMeUMe})_2](\text{NO}_3)_4$ **13**, zeigt, dass die B-DNA-Struktur durch den Komplex nicht gestört wird. Für die charakteristischen Signale wird mit steigender Konzentration von **13** eine gleichmäßige Intensitätsabnahme festgestellt (Abb. 6.14). Diese Intensitätsabnahme ist mit Präzipitation der DNA erklärbar. Bei einem Verhältnis von 1:8 (stöchiometrische Menge des Komplexes im Verhältnis zu Anzahl der Basenpaare) sind rote Fasern in der Küvette zu sehen, woraufhin die Titration abgebrochen wird.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

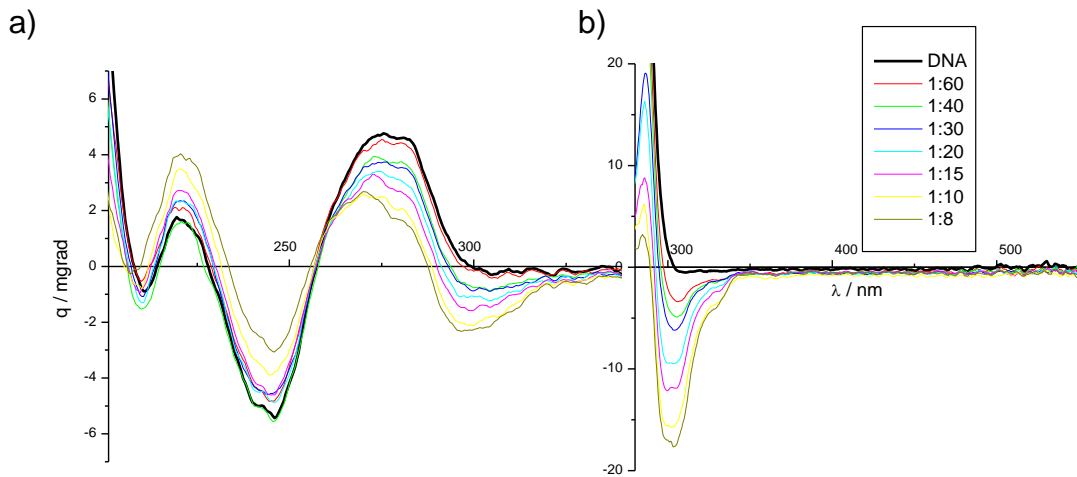


Abb. 6.14: CD-Spektren der Titration von ctDNA mit **13** im Bereich von a) 200 bis 350 nm (Schichtdicke 1 mm) und b) 280 nm bis 550 nm (Schichtdicke 1 cm).

Ein zusätzliches negatives CD-Signal bei 290 nm wird im Verlauf der Titration beobachtet. Diese Bande liegt in der Nähe der Absorptionswellenlänge von **13** und nimmt mit steigender Menge des Komplexes an Intensität zu (Abb. 6.14). Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass auch hier ein induzierter Dichroismus vorliegt. Die Intensität des ICD-Signals ist im Vergleich zu den DNA-CD-Banden gering und deutet damit auf eine Interkalation von **13** in den Doppelstrang hin. Die CD-Titration zeigt also, dass **13** an DNA bindet (ICD-Bande bei 300nm) und ohne Strukturänderung (die Verhältnisse der CD-Signale von DNA ändern sich nicht) eine Präzipitation hervorruft.

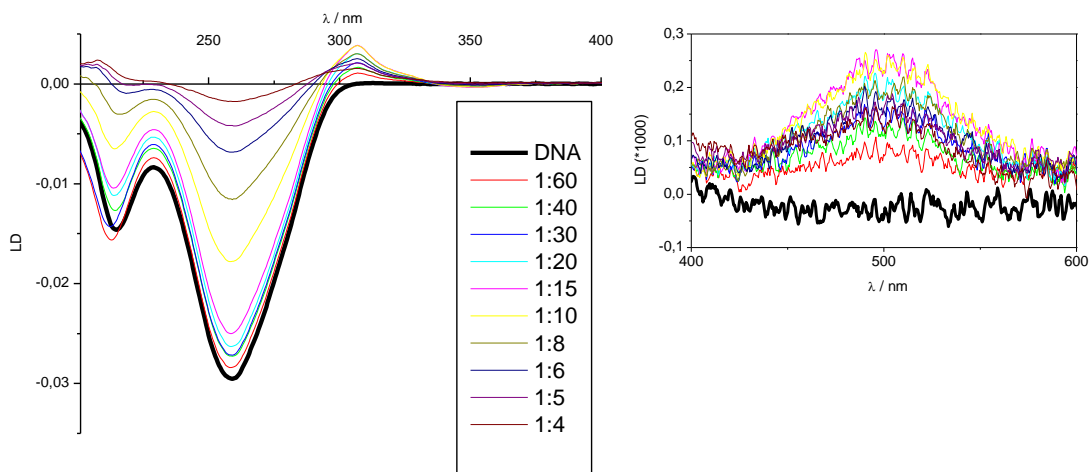


Abb. 6.15: LD-Spektren der Titration von ctDNA mit **13**. Der Ausschnitt zeigt in Vergrößerung das induzierte Signal von **13** im Bereich um 500 nm.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Dies wird durch die LD-spektroskopische Titration bestätigt. Die LD-Signale der DNA nehmen mit steigender Menge **13** an Intensität ab (Abb. 6.15). Gleichzeitig treten neue Signale im Wellenlängenbereich über 300 nm auf. Diese LD-Banden stammen von Komplex **13**, der durch die Bindung an DNA orientiert wird.

Zusätzlich wird bei ca. 500 nm eine weitere LD-Bande detektiert, die mit zunehmender Menge **13** an Intensität gewinnt. Diese Bande liegt im Bereich der Absorptionswellenlänge der MLCT-Bande von **13** und zeigt wiederum die Orientierung durch Bindung an DNA an.

6.3.2 CD- und LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit **14**

Die zu **13** strukturanaloge Verbindung **14** mit den labileren Palladium-Zentren führt ebenfalls zur Präzipitation der DNA während der CD-Titration (Abb. 6.16). Die CD-Spektren zeigen ab einem Verhältnis von 1:15 Basenpaaren eine kontinuierliche Abnahme der Intensität der DNA Banden, ohne dass eine ICD-Bande von **14** beobachtet wird.

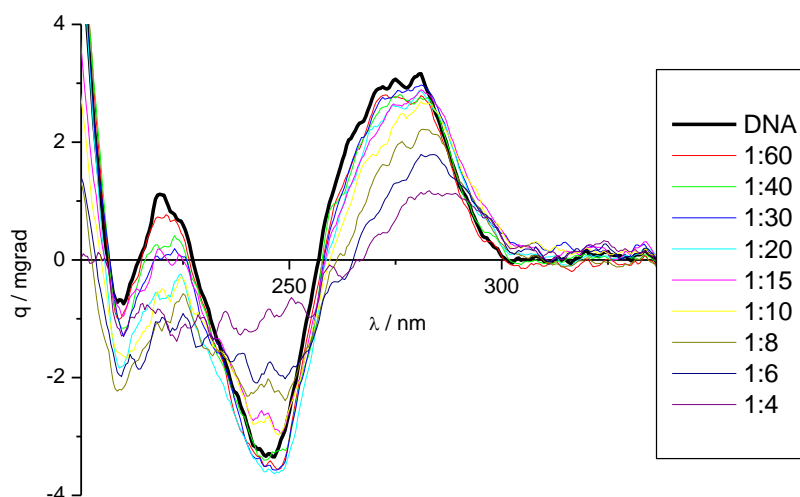


Abb. 6.16: CD-Spektren der Titration von ctDNA mit **14** im Bereich von 200 bis 350 nm (Schichtdicke 1 mm).

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

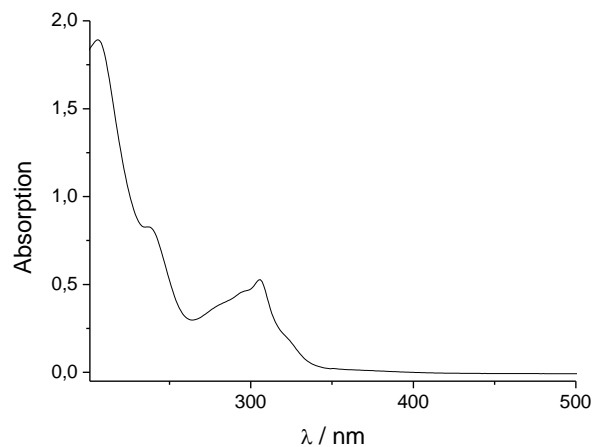


Abb. 6.17: UV-Vis-Spektrum von **14** in wässriger Lösung.

Das UV-Vis-Spektrum von **14** (Abb. 6.17) in wässriger Lösung zeigt eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 306 nm, an die sich zu kleineren Wellenlängen eine breite Schulter anschließt. Weitere UV-Banden liegen bei ca. 260 nm und 215 nm, sie werden jedoch durch die Absorption des Puffers teilweise überdeckt. Bei einer nicht-kovalenten Bindung an DNA wäre zumindest eine ICD-Bande bei über 300 nm zu erwarten. Da diese nicht beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass **14** nicht spezifisch an die DNA-Struktur bindet, sondern durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem geladenen Zucker-Phosphat-Rückgrat interagiert. Dies führt zur Fällung der DNA.

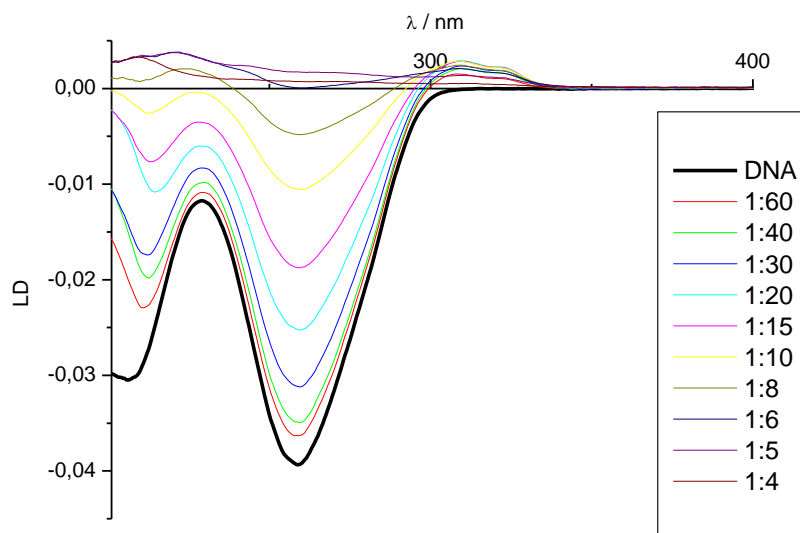


Abb. 6.18: LD-Spektren der Titration von ctDNA mit **14** im Bereich von 200 bis 400 nm.

Die LD-spektroskopische Titration von ctDNA mit **14** (Abb. 6.18) zeigt, dass die lineare Struktur der DNA bei geringen Konzentrationen von Komplex **14** gestört wird. Ab einem Verhältnis von einem Komplexmolekül zu fünf Basenpaaren sind die LD-

180

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Signale der DNA vollständig verschwunden. Oberhalb von 300 nm wird ein LD-Signal des durch die DNA orientierten Komplexes gemessen. Auch dieses nimmt bei einer Konzentration von 1:5 ab und verschwindet. Dies ist im Einklang damit, dass **14** zur Präzipitation der DNA führt und in hohen Konzentrationen mit der DNA aus der Lösung ausfällt.

Ein Unterschied des Einflusses von **13** oder **14** auf DNA kann nicht festgestellt werden. Beide Komplexe führen zur Präzipitation der DNA, ohne dass eine Strukturänderung der DNA in den CD-Spektren festgestellt wird. Im Gegensatz zu **14** wird jedoch für **13** ein ICD-Signal beobachtet, was auf eine Interkalation hindeutet. Aus den vorliegenden Ergebnissen ist eine Erklärung dieses Unterschiedes nicht ersichtlich.

6.4 Zellbiologische Untersuchungen von **11**, **12**, **13** und **14**

Die CD- und LD-Titrations der supramolekularen Komplexe **11**, **12**, **13** und **14** zeigen, dass in vitro eine nicht kovalente Bindung an DNA stattfindet und die lineare Struktur der DNA Doppelhelix beeinflusst wird. Ob diese Effekte auch in vivo auftreten und einen Einfluss auf Zellen haben, wird in Zellstudien mit verschiedenen Krebszelllinien untersucht. Diese zellbiologischen Studien wurden von Victoria Sadovnikova an der University of Birmingham durchgeführt.

Es werden drei humane Krebszelllinien verwendet, die zum Vergleich auch mit *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] behandelt werden. Die Zelllinien A2780cis^[133] und SK-OV-3^[134] sind Gebärmutterkrebszellen, wobei die Zelllinie A2780cis eine besondere Resistenz gegen *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] besitzt. MDA-MB-231^[135] entstammt Brustkrebszellgewebe. Die Wirkung der Verbindungen wird als mittlere inhibitorische Konzentration IC₅₀ angegeben^[136] und mit dem IC₅₀-Wert von *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] verglichen.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

Tabelle 6.2: IC₅₀-Werte der Behandlung von A2780cis-Zellen mit **11**, **12**, **13** und **14** sowie *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in μM.

<i>cis</i> [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	
	6 ± 2
11	18 ± 1
12	13 ± 3
13	23 ± 8
14	18 ± 3

Tabelle 6.3: IC₅₀-Werte der Behandlung von MDA-MB-231-Zellen mit **11**, **12**, **13** und **14** sowie *cis*[Pt(NH₃)₂Cl₂] in μM.

<i>cis</i> [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	
	23 ± 5
11	> 100
12	> 100
13	> 100
14	14 ± 5

Tabelle 6.4: IC₅₀-Werte der Behandlung von SK-OV-3-Zellen mit **11**, **12**, **13** und **14** sowie *cis*[Pt(NH₃)₂Cl₂] in μM.

<i>cis</i> [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]	
	10 ± 3
11	> 100
12	79
13	> 100
14	17 ± 4

Auf A2780cis Zellen wirken alle vier Komplexe etwa gleich stark. Verglichen mit *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] jedoch zwei- bis viermal schwächer (Tabelle 6.2). Die vergleichsweise stärkste Wirkung zeigt das molekulare Viereck **12** auf die A2780cis Zellen.

Abweichende Ergebnisse zeigen sich bei den Untersuchungen der beiden anderen Zelllinien (Tabelle 6.2). Die IC₅₀-Werte des molekularen Dreiecks **11** und Vierecks **12** sind deutlich größer als der IC₅₀-Wert für *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], was zeigt, dass eine geringe Wirkung dieser Architekturen auf lebende Zellen vorliegt. Auch der Bismethyluracilato-Methan-Platin-Komplex **13** zeigt eine vergleichsweise geringe Wirkung auf die Zellen. Im Gegensatz dazu hat das Palladium-Analogon **14** einen vergleichbaren Einfluss wie *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], im Falle der Zelllinie MDA-MB-231 sogar eine etwas stärkere Wirkung (Tabelle 6.3).

Dies zeigt, dass nicht die molekulare Architektur die inhibitorische Wirkung von **14** verursacht, da in diesem Fall auch **13** eine vergleichbare Wirkung haben sollte. Bereits bei der CD- und LD-Titration von ctDNA mit **13** (Kapitel 6.3.1) und mit **14** (Kapitel 6.3.2) wurde beobachtet, dass eine unspezifische Bindung an DNA stattfindet.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von vier Metallkomplexen auf DNA untersucht. Die Metallkomplexe besitzen verschiedene molekulare Architekturen, die durch verbrückende Liganden und quadratisch-planare Metallzentren aufgebaut sind. Das molekulare Dreieck **11** und molekulare Viereck **12** führen zu einer Präzipitation von DNA in Lösung. Wie AFM-Experimente gezeigt haben^[122], ist für **11** bekannt, dass dieser Komplex zur Verknäuelung von DNA führt. Hier konnte durch CD- und LD-Spektroskopie gezeigt werden, dass auch in Lösung eine Änderung der linearen Struktur von DNA stattfindet, bevor diese ausfällt.

Weiterhin erlauben die CD-Spektren Rückschlüsse darauf, dass **11** nicht durch Furchenbindung an DNA bindet, sondern vermutlich durch partielle Interkalation, was die schwachen ICD-Banden nahe legen. Das molekulare Viereck **12** zeigt ähnliche Ergebnisse wie **11** mit isolierter DNA in Lösung.

Die helical-chiralen Verbindungen **13** und **14**, die strukturell identisch sind und sich nur durch die verwendeten Metallzentren unterscheiden, haben eine ähnliche Wirkung auf DNA. Sie führen ebenfalls zur Fällung von DNA in Lösung. Für den tetranuklearen Platin-Komplex **13** wird eine ICD-Bande bei 290 nm im CD-Spektrum beobachtet, im LD-Spektrum sind ebenfalls induzierte Absorptionsbanden des Komplexes vorhanden, die zeigen, dass **13** an die DNA-Doppelhelix bindet und dadurch orientiert wird. Aufgrund der geringen Intensität der induzierten Banden kann eine Interkalation von **13** angenommen werden, obwohl die Kristallstruktur des Komplexes einer Interkalation entgegen spricht.

Der tetranukleare Palladiumkomplex **14**, der analog zu **13** aufgebaut ist, zeigt bei der Titration mit ctDNA keine ICD-Banden in den CD-Spektren. Bei der LD-Titration wird **14** in geringen bis mittleren Konzentrationen von der DNA orientiert, jedoch ist bei hohen Konzentrationen des Komplexes diese Orientierung nicht mehr zu beobachten.

Die zellbiologischen Studien zeigen, dass **14** drei verschiedene Zelllinien effektiv inhibiert. Die IC₅₀-Werten sind vergleichbar mit denen von *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Die Komplexe **11**, **12** und **13** sind weniger aktiv und zeigen nur bei einer Zelllinie (A2780cis) Wirkung.

Kapitel 6: Charakterisierung von DNA-Metallkomplex-Wechselwirkungen mit Hilfe von CD- und LD-Spektroskopie

7 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit estrogengekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

7.1 Einleitung

7.1.1 Estrogen-gekoppelte Metallkomplexe

Estrogene sind natürlich vorkommende weibliche Sexualhormone aus der Gruppe der Steroidhormone^[2]. Sie bewirken maßgeblich die Ausbildung der primären und sekundären weiblichen Geschlechtsmerkmale. Ein Vertreter der Estrogene ist 17 β -Estradiol (Abb. 7.1). In der Kristallstruktur ist die flache Struktur des Hormons zu sehen, die beiden Seiten des Moleküls werden als α - und β -Seite bezeichnet. Die biologisch aktiven Strukturen, die die Wechselwirkungen mit körpereigenen Rezeptoren vermitteln, sind die auf der β -Seite befindlichen 1- und 17-Hydroxy-Substituenten^[137].

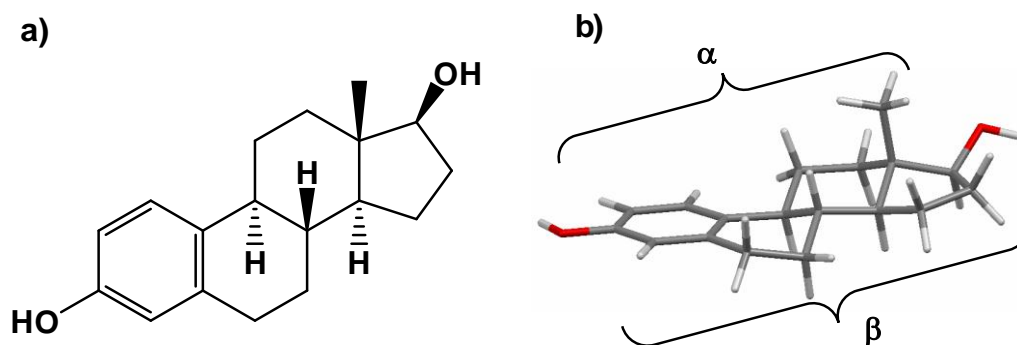


Abb. 7.1: a) 17 β -Estradiol, b) Kristallstruktur von Estradiol^[138].

Die α -Seite des Hormongerüsts ist für die biologische Funktion des Hormons nicht relevant, sodass an dieser Seite eine Kopplung von Molekülen möglich ist.

Estradiol und Steroidhormone im Allgemeinen wirken als Transkriptionsfaktoren auf den Zellmetabolismus.

Der Transport durch die Blutbahn zu einer Zielzelle geschieht zunächst durch Hormon-Transportproteine, die das hydrophobe Hormon binden^[139]. In die Zelle gelangt Estradiol durch aktiven Transport durch membrangebundene Proteine^[140]. Im Zellinneren bindet ein spezifischer Estrogenrezeptor, der frei im Cytoplasma vorliegt, an das Hormon und der Hormon-Rezeptor-Komplex wird in den Zellkern transportiert. Dort bindet der Komplex an die DNA und wirkt mit Koaktivatoren als Transkriptionsfaktor und aktiviert die Genexpression.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

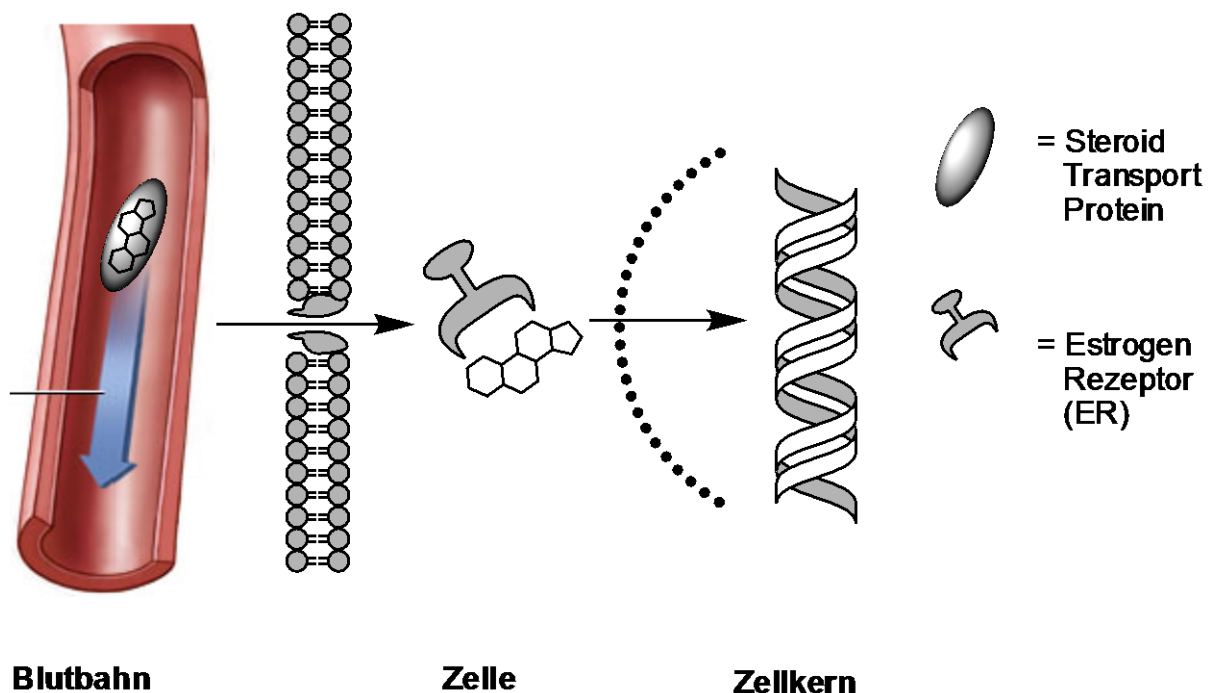


Abb. 7.2: Transport von Estradiol im menschlichen Körper.

Eine Überexpression des Estrogenrezeptors wird in einigen Brustkrebszelllinien beobachtet^[141]. Diese Beobachtung eröffnet die Möglichkeit, mit Hilfe von Estradiol als Vektor, den spezifischen Krebszellen gezielt Übergangsmetall-Komplexverbindungen zu zuführen. Ein Ligand der Übergangskomplexe wird durch eine kovalente Bindung an das Hormon gekoppelt, in den meisten Studien über die 17 α -Position. Die so hergestellten Estrogen-gekoppelten Komplexe können als Cytostatika oder molekulare Sonden eingesetzt werden. Entsprechende Studien wurden von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt^[37,38,142].

M. Hannon und Mitarbeiter haben einen Platin-Terpyridin-Komplex mit dem Hormon gekoppelt und den Einfluss auf MCF7 Zellen untersucht^[38]. Der hierbei verwendete Komplex $[\text{Pt}(\text{EEtpy})\text{Cl}]^+$, $\text{EEtpy} = 17\alpha\text{-(Ethynyl-2,2':6',2''-terpyridin)-17}\beta\text{-Estradiol}$, (Abb. 7.3) konnte röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abb. 7.3 b), und es zeigt sich, dass die Terpyridin-Platin-Einheit vollständig auf der α -Seite des Hormons liegt. Nach Hydrolyse der Platin-Chlorido-Bindung verfügt der Komplex über eine freie Bindungsstelle am Metallzentrum und kann somit eine kovalente Bindung zur DNA ausbilden.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

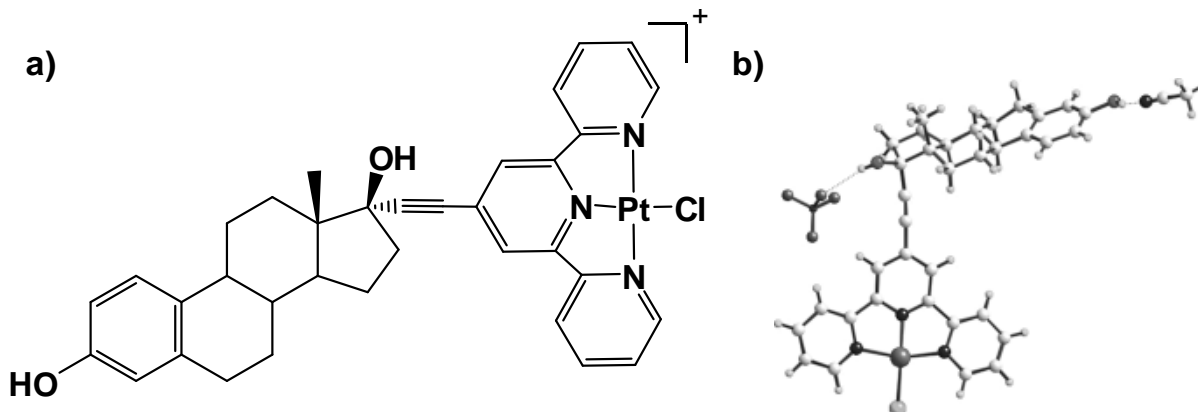


Abb. 7.3: a) $[\text{Pt}(\text{EEtpy})\text{Cl}]^+$. b) Kristallstruktur von $[\text{Pt}(\text{EEtpy})\text{Cl}](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, EEtpy = 17 α -(Ethinyl-2,2':6',2''-terpyridin)-17 β -Estradiol^[38].

Der Wirkmechanismus von Platin-Cytostatika, wie *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, impliziert, dass zwei Nukleobasen des DNA-Stranges kovalent gebunden werden und ein Abknicken des DNA-Stranges induziert wird (siehe Kap. 1.2). Obwohl der Komplex von Hannon et al. nur eine labile Platin-Chlorido-Bindung aufweist und angenommen wird, dass auch nur eine kovalente Platin-DNA-Bindung gebildet wird, kann mit diesem System dennoch die Praktikabilität des Estradiols als Vektor für Cytostatika demonstriert werden. In der gleichen Studie wurde mit Hilfe von massenspektrometrischen und spektroskopischen Methoden die Bindung des Komplexes an DNA und an das Protein BSA genauer untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass der Komplex sowohl an DNA als auch an Proteine bindet, wie es für andere Platin-Komplexe ebenfalls beobachtet wird.

7.1.2 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe

Mit dem lumineszenten Liganden 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, biptpy, wurden bereits homoleptische Metallkomplexe der Übergangsmetallkationen Fe^{II} , Ru^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Cu^{II} und Ni^{II} dargestellt und charakterisiert^[51]. Die Metallkationen sind in den untersuchten Komplexen oktaedrisch koordiniert (Abb. 7.4 a), die Liganden sind meridional angeordnet. Eine quadratisch-planare Koordination (Abb. 7.4 b) von Kupfer oder Nickel als heteroleptischer Komplex mit einem monodentaten Coliganden wird nicht beobachtet.

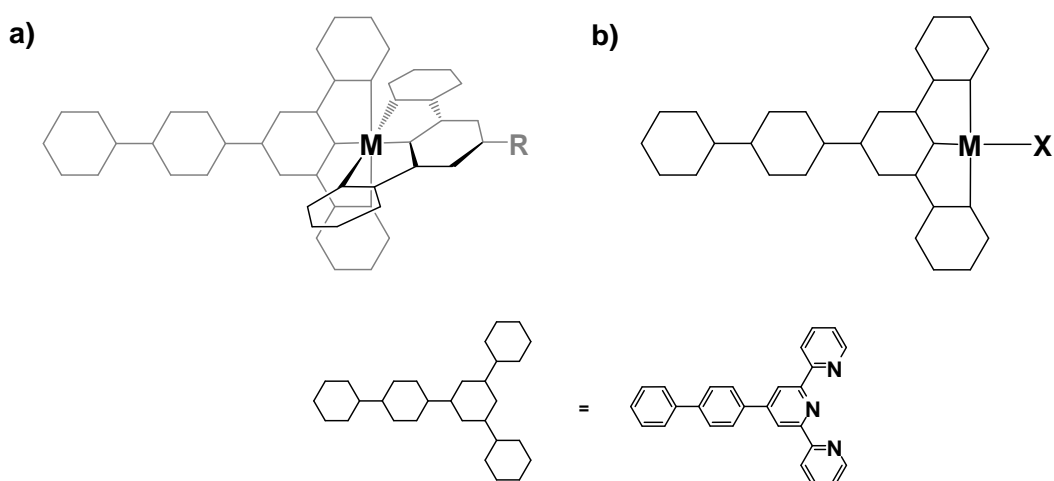


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der a) oktaedrischen Koordination eines Metallzentrums durch biptpy und einen weiteren Terpyridin-Liganden. b) Quadratisch-planare Koordination durch biptpy. X bezeichnet einen monodentaten Liganden.

Die lumineszenten Eigenschaften, die für diese Metallkomplexe und den freien Liganden beobachtet werden, machen Systeme mit biptpy zu geeigneten Sonden zur Untersuchung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen mit DNA. Der flache 4'-Biphenyl-Substituent sollte durch Interkalation eine nicht-kovalente Bindung mit der DNA-Doppelhelix ausbilden. Durch die π - π -Stapelwechselwirkung in Folge der Interkalation sollte eine deutliche Änderung der spektroskopischen Eigenschaften des Metallkomplexes stattfinden, ähnlich wie bei der Stapelung der Nucleobasen im DNA-Doppelstrang^[143] im Vergleich zum Einzelstrang^[144]. Somit kann freier, nicht an DNA gebundener Komplex von interkalierendem unterschieden werden. Da ein Metallkomplex mit 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin lumineszente Eigenschaften auch ohne Bindung an die DNA aufweist, kann mit einem solchen System der Weg einer Verbindung von der Zellaufnahme bis zum Zeitpunkt der DNA-Wechselwirkung durch Fluoreszenz-Mikroskopie *in vivo* verfolgt werden.

Die Synthese zweier Metallkomplexe, die den Liganden 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin aufweisen, sollen im Folgenden näher untersucht werden (Abb. 7.5). Es ist beabsichtigt, zusätzlich zu biptpy einen Estrogen-haltigen Liganden einzuführen, um die Vorteile der beiden Ligandensysteme zu kombinieren. Durch den Estradiol-Liganden wird die Selektivität der Metallkomplexe definiert, durch 4'-(Biphenyl)-

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

2,2':6',2''-terpyridin wird die Beobachtung des Komplexes innerhalb einer Zelle zu jedem Zeitpunkt ermöglicht.

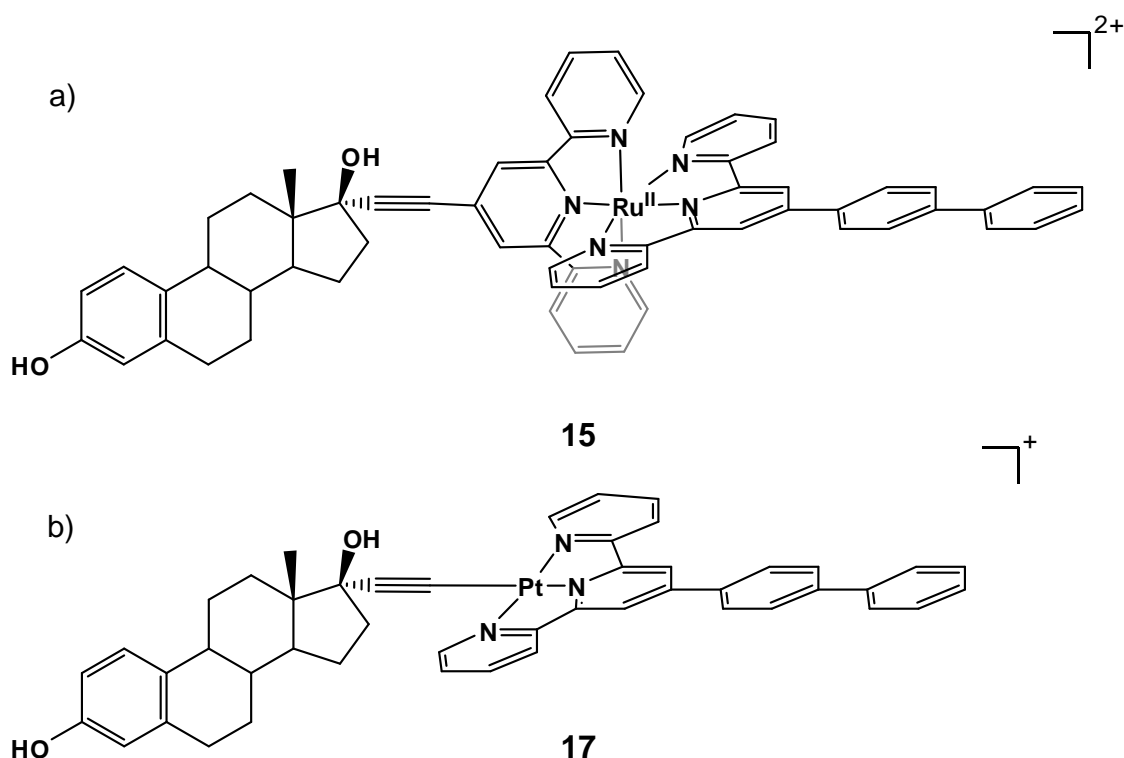


Abb. 7.5: Angestrebte Komplexverbindungen mit Estrogen-Liganden und 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, biptpy. a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{biptpy})]^{2+}$, **15**. EEtpy = 17 α -Ethinyl-4'-((2,2':6',2'')-terpyridin)-17 β -Estradiol, b) $[\text{Pt}(\text{EE})(\text{biptpy})]^+$, **17**. EE = 17 α -Ethinyl-17 β -Estradiol.

Als Vertreter oktaedrischer Metallkomplexe wird der Ruthenium-Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(17\alpha\text{-Ethinyl-4'-}((2,2':6',2'')\text{-terpyridin})\text{-17}\beta\text{-Estradiol})(4'\text{-}(\text{Biphenyl})\text{-2,2':6',2''-terpyridin})]^{2+}$ **15**, synthetisiert (Abb. 7.5 a). Die sechs Koordinationsstellen des Metallzentrums werden durch die Terpyridin-Stickstoffe der beiden Liganden vollständig besetzt. Estrogen-gekoppelte Ruthenium(II)-Komplexe wurden bereits 2008 als molekulare Sonden untersucht^[37]. In den damals untersuchten Komplexen wurden jedoch Bipyridin-Liganden anstelle von Terpyridine verwendet. Die starke rote Lumineszenz von Bipyridin-Ruthenium(II)-Komplexen erlaubte fluoreszenz-mikroskopische Untersuchungen der Zellaufnahme und des Transports innerhalb der Zelle.

In einem quadratisch-planaren Platin-Komplex (Abb. 7.5 b) steht dagegen nur eine verbleibende Koordinationsstelle zur Verfügung, über die das Steroidhormon gekoppelt werden kann. Ma et al.^[145] haben gezeigt, dass eine Platin-Alkin-Bindung unter einfachen Reaktionsbedingungen aufgebaut werden kann. Damit eignet sich der kommerziell zugängliche Steroidligand 17 α -Ethinyl-17 β -Estradiol ideal zur Kopplung an die $[\text{Pt}(4'\text{-}(\text{Biphenyl})\text{-2,2':6',2''-terpyridin})]$ Einheit. Als Eduktkomplex für diese Kopplungsreaktion wird $[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}]^+$ benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Synthese von $[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}]^+$ untersucht und diese Verbindung charakterisiert werden.

7.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{biptpy})]^{2+}$ **15**

Die Synthese des heteroleptischen Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{biptpy})]^{2+}$ **15** kann analog der Synthese des homoleptischen Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[51] gestaltet werden. Bei Einsatz äquimolarer Mengen der Edukte biptpy und RuCl_3 wird die ausschließliche Bildung des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{biptpy})\text{Cl}_3]$ beobachtet. Wird dieser Komplex mit einem weiteren Äquivalent biptpy unter reduzierenden Bedingungen umgesetzt, so wird $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2]^{2+}$ mit den beiden tridentat-bindenden Terpyridin Einheiten erhalten. Dieser schrittweise Aufbau des Bis(biptpy)-Komplexes zeigt, dass es auch möglich sein sollte, definiert zwei unterschiedlich substituierte Terpyridin-Liganden am Ruthenium-Zentrum zu koordinieren. Die Synthese von **15** kann somit auf zwei Arten durchgeführt werden.

Ausgehend von Ruthenium(III)chlorid als Edukt kann zunächst der Komplex $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{biptpy})\text{Cl}_3]$ synthetisiert werden, der dann in einem zweiten Schritt mit dem steroid-gekoppelten Terpyridin, EEtpy, verknüpft wird und zum Ruthenium(II)-Komplex reduziert wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass zuerst $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{EEtpy})\text{Cl}_3]$ dargestellt wird und dann durch Reaktion mit biptpy und anschließender Reduktion der heteroleptische Komplex **15** synthetisiert wird.

Ausreichende Mengen des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})\text{Cl}_3]$ wurden von C. Sanchez Cano zur Verfügung gestellt, sodass der zweite vorgestellte Reaktionsweg verfolgt wird. Die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{EEtpy})\text{Cl}_3]$ wird von C. Sanchez Cano^[146] und P. Barker^[147] durchgeführt und beschrieben.

Der zweite Schritt der Synthese, bei dem biptpy an die $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})]$ -Einheit koordiniert, wird in Methanol unter Rückfluss durchgeführt (Abb. 7.6). Wie bei der Synthese des Komplexes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2](\text{PF}_6)_2$ wird als Reduktionsmittel 4-Ethylmorpholin zugesetzt, um Ruthenium(III) zum Ruthenium(II) zu reduzieren.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

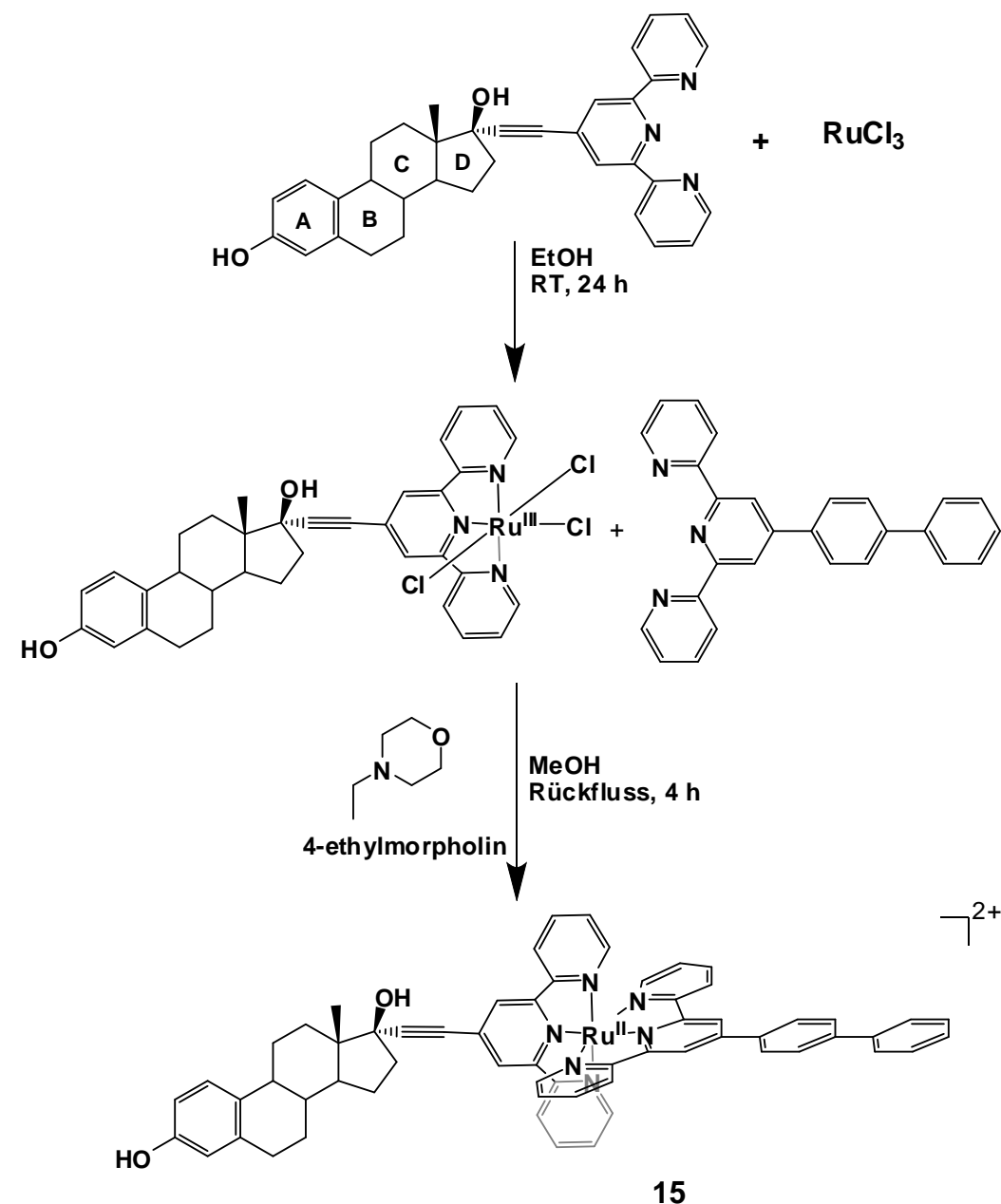


Abb. 7.6: Synthese von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{bipty})]\text{Cl}_2$, **15**.

Nach vier Stunden wird durch Zusatz einer methanolischen Lithiumchlorid-Lösung ein roter Feststoff ausgefällt. Langsames Umfällen aus reinem Methanol führt zur Präzipitation von **15** mit einigen Verunreinigungen. Eine Kristallisation des Komplexes wurde nicht erreicht.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **15** in deuteriertem Methanol (Abb. 7.7 und Abb. 7.8) zeigt die nicht-aromatischen Steroid-Protonensignale im Bereich von 1 bis 3 ppm und die Signale der aromatischen Protonen im Bereich von 6.5 bis 9.3 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen stammen von den drei Protonen des Steroidrings A, von dem Terpyridin-System, welches an das Steroid gekoppelt ist und von dem Liganden biptypy. Eine vollständige Zuordnung wird nicht durchgeführt, weil die Löslichkeit des

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Komplexes in Methanol zu gering ist, um zweidimensionale NMR-Spektren, die für die Zuordnung nötig sind, aufzunehmen.

Die beiden Terpyridin-Systeme zeigen jeweils ein Singulett für die chemisch äquivalenten $H3^{bipyty}/H5^{bipyty}$ - und $H3^{EEtpy}/H5^{EEtpy}$ -Protonen bei 9.35 und 9.01 ppm (Abb. 7.7). Da die beiden einzigen Singulets in diesem Bereich gleiche Intensitäten aufweisen, zeigt dies, dass genau ein Ligand bipyty neben einem Liganden EEtpy in **15** vorliegt.

Die anderen Terpyridin-Signale, zusammen mit den Signalen des Aryl-Substituenten von bipyty, sind bei höherem Feld zu finden. Bei 8.95 ppm, 8.79 ppm, 8.45 ppm und 7.81 ppm werden Dubletts beobachtet, die ein Integral von jeweils 2.0 besitzen (bezogen auf das Signal bei 9.3 ppm, das von zwei Protonen stammt). Die Kopplungskonstanten der Signale zeigen, dass keines der vier Signale mit einem der Anderen koppelt ($J(^1H, ^1H) = 7.70$ Hz; 8.07 Hz; 8.44 Hz; 7.34 Hz; Tabelle 7.1).

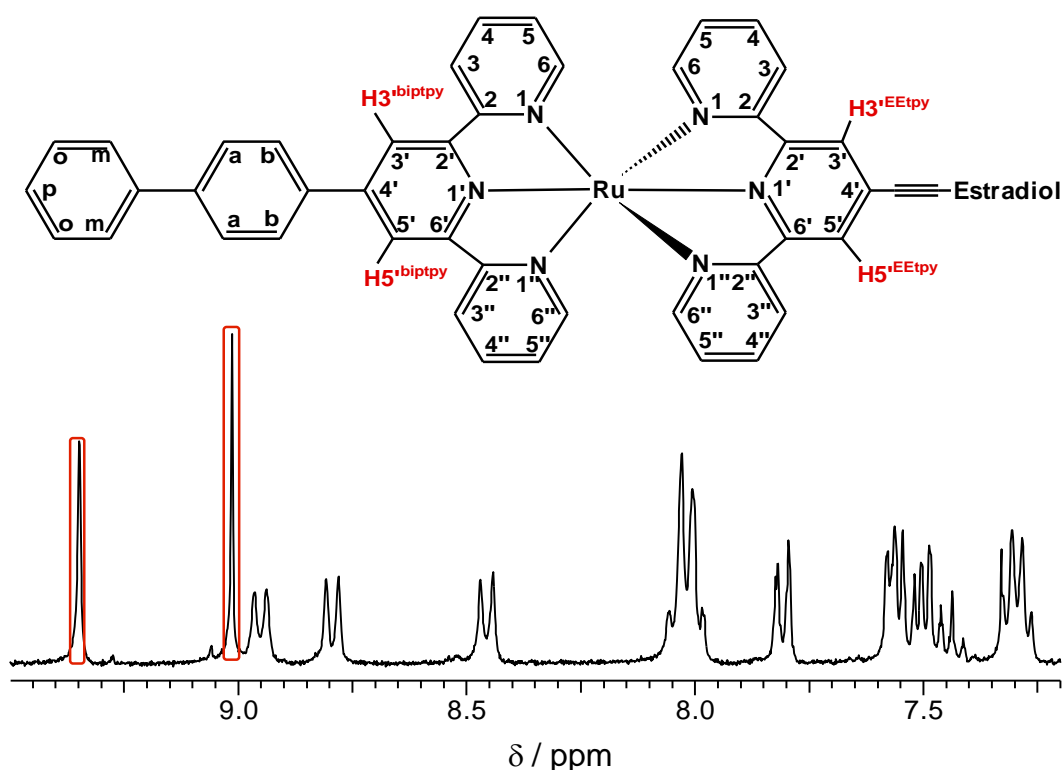


Abb. 7.7: Ausschnitt des 1H -NMR-Spektrums von **15** im Bereich 7.2 bis 9.5 ppm, MeOH- d_4 , 300 MHz. Die Signale stammen von den Terpyridin Systemen und dem Biphenylsubstituenten von **15** (über dem Spektrum gezeigt).

Weiterhin zeigt jedes der Signale einen für AB-Systeme charakteristischen Dacheffekt, der in Hochfeld-Richtung weist. Bei diesen Systemen kann es sich um die $H3/H3''$ - und $H6/H6''$ -Signale der Terpyridin-Einheiten oder um die H_a/H_b -Protonensignale des Biphenyl-Substituenten handeln, die jeweils mit nur einem Kern koppeln und somit ein Dublett ergeben. Von den sechs erwarteten Dubletts ($H3^{bipyty}/H3''^{bipyty}$, $H6^{bipyty}/H6''^{bipyty}$, $H3^{EEtpy}/H3''^{EEtpy}$ und $H6^{EEtpy}/H6''^{EEtpy}$ sowie H_a^{bipyty}

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

und $\text{Hb}^{\text{bip}^{\text{tpy}}}$) werden also nur vier Signale beobachtet. Die anderen Dubletts sind von den Signalen der weiteren Pyridin- und Phenylprotonen überlagert. Es werden im Spektrum drei Multipletts dieser überlagerten Signale beobachtet. Bei 7.95 - 8.1 ppm werden drei überlagerte Signale von insgesamt sechs Protonen detektiert, bei 7.4 - 7.65 ppm sind es vier Signale von sieben Protonen (das $\text{H}^{\text{bip}^{\text{tpy}}}$ liegt auf der Hauptsymmetrieachse des Liganden und hat demnach keinen chemisch äquivalenten Kern, vgl. Kap 2.2) und bei 7.26 - 7.34 ppm zwei Signale von vier Protonen.

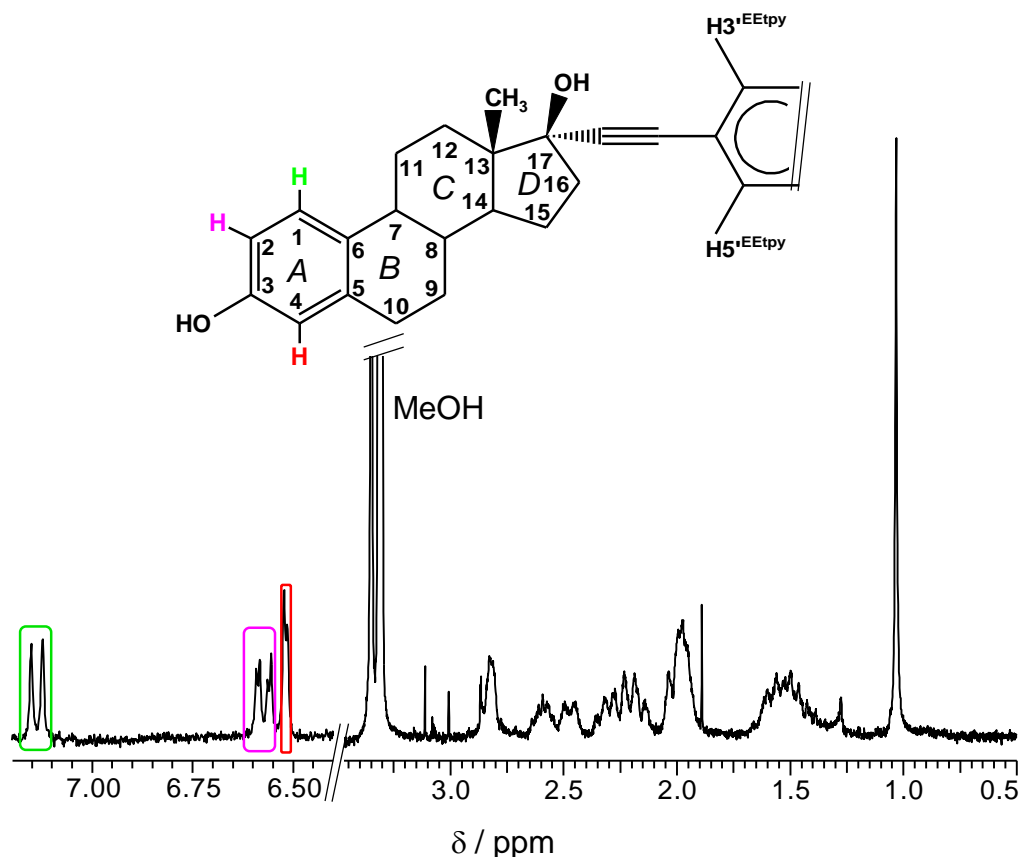


Abb. 7.8: Ausschnitte des ^1H -NMR-Spektrums von **15** im Bereich 0.5 bis 3.5 ppm sowie 6.4 bis 7.2 ppm, MeOH-d_4 , 300 MHz. Die Signale stammen von den Protonen des Estrogens.

Die drei am weitesten Hochfeld-verschobenen aromatischen Protonensignale sind drei Signale bei 7.14 ppm, 6.57 ppm und 6.52 ppm. Die Integrale dieser Protonensignale sind halb so groß wie die der Singulettts der H^3/H^5 -Protonen der beiden Terpyridin-Liganden. Das bedeutet, dass diese Signale den Protonen des aromatischen Ringes des Steroidhormons (A) zugeordnet werden können (Abb. 7.8). Das Dublett bei 6.52 ppm hat eine sehr kleine Kopplungskonstante von $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.2$ Hz und kann dem $\text{H}^4_{\text{Estrogen}}$ -Proton zugeordnet werden, das nur über eine 4J -Kopplung zu $\text{H}^2_{\text{Estrogen}}$ verfügt. Das Signal bei 6.57 ppm ist ein Dublett vom Dublett mit den Kopplungskonstanten $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.44$ Hz und $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.57$ Hz.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Die Kopplungen zum H4^{Estrogen}-Proton und die stärkere Kopplung zu einem benachbarten Kern zeigen, dass dieses Signal von H2^{Estrogen} stammt. Aus diesen Überlegungen folgt, dass das Signal bei 7.14 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.44 \text{ Hz}$ dem H1^{Estrogen} zugeordnet werden kann.

Die nicht-aromatischen Protonensignale der Steroid-Einheit sind als Multipletts im Bereich von 1 bis 3 ppm enthalten. Durch die Vielzahl an auftretender Kopplungen und die teilweise ähnlichen chemischen Verschiebungen kommt es zu der Überlagerung der Signale. Einzig die Protonen der Methylgruppe an C13^{Estrogen} können durch Vergleich der Integrale dem Singulett bei 1.05 ppm zugeordnet werden.

Tabelle 7.1: Chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten und Integration der Protonensignale von **15** in MeOH-d₄, 300 MHz.

δ / ppm	$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz	Integration
Biptpy- und Terpyridin-Protonen von EEtpy		
9.3	-	2
9.0	-	2
8.95	7.70	2
8.79	8.07	2
8.45	8.44	2
7.95-8.1	-	6
7.81	7.34	2
7.6-7.4	-	7
7.34-7.26	-	4
Estrogen-Protonen		
7.14	8.44	1
6.57	8.44; 2.57	1
6.52	2.20	1
3.0 – 1.1	-	15
1.05	-	3

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, vor allem gestützt auf die beobachteten Integrale, dass ein EEtpy-Ligand über Ruthenium(II) mit einem biptpy-Liganden verknüpft ist. Die Tatsache, dass die Signale, so sie nicht miteinander überlagern, eine schmale Signalbreite haben, legt nahe, dass die Reduktion des Metallzentrums zum diamagnetischen Ruthenium(II) erfolgreich war.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Die massenspektrometrische Analyse von **15** in Acetonitril zeigt, dass neben niedermolekularen Ionen nur das Kation von **15** als zweifach positives Ionen bei $m/z = 507.7$ ($m/z_{\text{theor.}} [\mathbf{15}]^{2+} = 507.16$) und zusammen mit Chlorid als einfach positives Addukt bei $m/z = 1049.7$ ($m/z_{\text{theor.}} [\mathbf{15}\text{-Cl}]^+ = 1049.29$) vorliegt. Dies bestätigt die NMR-spektroskopischen Schlussfolgerungen zum Erfolg der Synthese von **15**.

Da beabsichtigt ist, vor Allem die lumineszenten Eigenschaften des Komplexes zu nutzen und **15** als Fluoreszenz-Sonde in Zellstudien einzusetzen, werden die spektroskopischen Eigenschaften des Komplexes genauer betrachtet. **15** wird UV-Vis-spektroskopisch charakterisiert und die Fluoreszenz-Eigenschaften des Komplexes in Methanol bei Raumtemperatur werden ermittelt (Abb. 7.9)

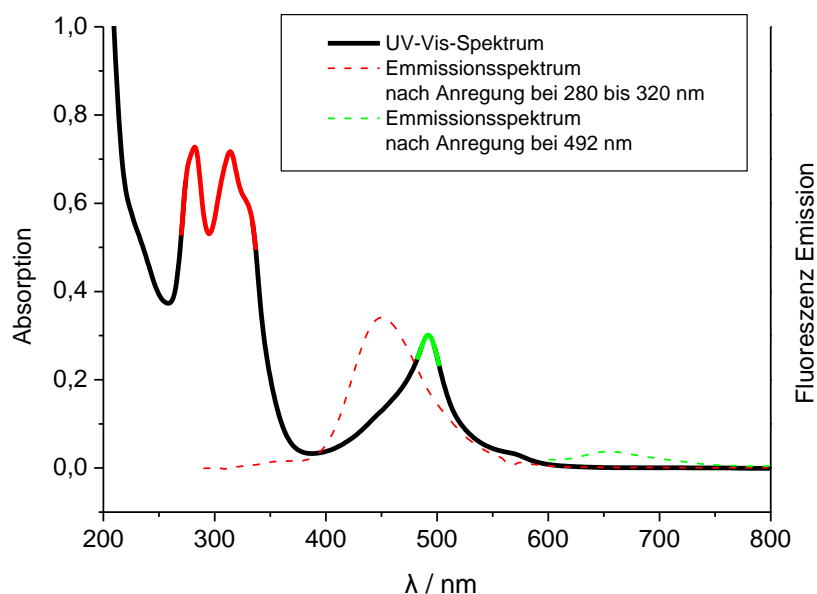


Abb. 7.9: UV-Vis-Spektrum und Fluoreszenz-Spektren von **15** in MeOH. Das UV-Vis-Spektrum ist entspricht der durchgezogenen Linie. Die gepunkteten, farbigen Linien zeigen die Fluoreszenz-Emissionsspektren, die farbige markierten Banden des UV-Vis-Spektrums geben die Anregungswellenlängen für die entsprechenden Fluoreszenz-Emissionsspektren an. Die Fluoreszenz-Spektren sind nicht maßstabsgerecht angegeben.

Das UV-Vis-Spektrum von **15** zeigt zwei starke Absorptionsbanden im UV-Bereich und eine schwächer ausgeprägte Bande im sichtbaren Bereich bei 492 nm. Ab einer Wellenlänge von 250 nm wird eine Absorptionsbande von der Absorption des Lösungsmittels überlagert und ist nur als Schulter bei ca. 230 nm zuerkennen. Die UV-Banden bei 282 nm und 314 nm entstehen durch $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Terpyridin-Liganden. Die Bande bei 314 nm zeigt eine Schulter zu höheren Wellenlängen, die Lage dieser Schulter ist bei ca. 330 nm. Verglichen mit dem Spektrum des freien Liganden biptpy in MeOH^[51] sind die Absorptionsbanden in Folge der Metallkoordination zu höheren Wellenlängen verschoben.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Auch die sehr ähnliche Intensität der beiden π - π^* -Banden von **15** weicht von den Beobachtungen für den freien Liganden ab. Die Absorptionsbande bei 253 nm für biptpy ist fünf bis sechsmal stärker als bei höheren Wellenlängen. Durch die Komplexierung eines Metallzentrums in **15**, wie auch in den homoleptischen Komplexen $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2](\text{PF}_6)_2$, wird eine Verstärkung der höher gelegenen Bande beobachtet^[51].

Da **15** zwei verschiedene koordinierende Terpyridin-Liganden aufweist (das Estrogen gebundene Terpyridin und biptpy), sollten zwei ausgeprägte MLCT-Banden im Absorptionsbereich des sichtbaren Licht beobachtbar sein. Es zeigt sich, dass nur eine sehr breite Bande beobachtet wird, was zum Einen an der Verbreiterung der Banden liegt und zum Anderen an dem vermutlich sehr geringen Abstand der beiden MLCT-Banden, sodass nur die Überlagerung der Banden im Spektrum detektiert wird.

Abhängig von der verwendeten Wellenlänge emittiert **15** im Bereich von blauem oder rotem Licht. Wird eine Anregungswellenlänge gewählt, die im Bereich der π - π^* -Absorptionsbanden liegt, so wird eine Emissionsbande bei einer Wellenlänge von 450 nm beobachtet. Dabei wird sowohl durch Anregung bei 282 nm als auch bei 314 nm dieselbe Emissionsbande detektiert. Dies befindet sich im Einklang mit den Beobachtungen für den freien Liganden. Eine methanolische Lösung von biptpy emittiert Licht bei einer Wellenlänge von 390 nm, unabhängig davon ob die Absorptionsbande bei 253 nm oder 284 nm angeregt wird. Durch die Metallkoordination in **15** wird die Emissionsbande des biptpy und des steroidgebundenen Terpyridins um ca. 60 nm zu höheren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{\text{em}}(\text{biptpy}) = 390 \text{ nm}$ ^[51], $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{15}) = 450 \text{ nm}$).

Anregung im Bereich der MLCT-Bande führt zu einer sehr schwachen Emission von rotem Licht. Die sehr schwache Emission der MLCT-Banden ist auch für andere Ruthenium-Terpyridin Komplexe beschrieben worden^[148]. Für den Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) wird die schwache Emission damit erklärt, dass der ³MLCT-Übergangszustand durch einen sehr niedrigen ³MC-Zustand gequencht wird. Das Resultat für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ ist, dass bei Raumtemperatur in Lösung keine Emission detektiert wird. Erst bei tiefen Temperaturen oder im Festkörper wird eine starke Emission von rotem Licht beobachtet. Auch der homoleptische Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})_2]^{2+}$ zeigt in Methanol oder Acetonitril nur eine sehr schwache rote Lumineszenz, ähnlich wie **15**. Durch Interkalation des Biphenyl-Substituenten in die DNA-Duplex sollte dieser Effekt aufgehoben werden, und eine starke rote Lumineszenz markiert die nicht-kovalente Bindung an DNA.

7.3 Synthese von [Pt(biptpy)Cl][Pt(MeCN)Cl₃] **16**

Auf dem Weg zu einem Platin-Komplex, der sowohl den lumineszenten Liganden biptpy als auch eine Estrogen-Einheit aufweist, wird zuerst das biptpy an Platin koordiniert. Die Reaktion sollte zu einem definierten 1:1 Komplex führen, ohne dass höhermolekulare Aggregate entstehen. Diese sehr gezielte Komplexierung ist möglich, da biptpy als tridentater Ligand drei von vier Koordinationsstellen des Platins belegt. Die Bildung eines 2:1 Komplexes mit zwei biptpy Liganden an einem Platin-Zentrum ist aus diesem Grund wenig wahrscheinlich.

Die Synthese von Platin-Komplexen mit tridentaten 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden wurde von R. Büchner et al.^[149] untersucht, und die Autoren haben generelle Synthesebedingungen erarbeitet um entsprechende [Pt(Terpyridin)X]ⁿ⁺ Komplexe darzustellen. X bezeichnet einen monodentaten Liganden.

Neben dem Terpyridin-Liganden wird ein Dinitril-Platin-Komplex in der Synthese eingesetzt. Die Edukte werden in Acetonitril gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach ausreichender Reaktionszeit (in Abhängigkeit vom System zwischen 4 und 24 Stunden) kann das Produkt als Feststoff abgetrennt und aufgereinigt werden. Durch diese Syntheseroute wird der kationische Komplex [Pt(biptpy)Cl]⁺ (Abb. 7.10) erhalten.

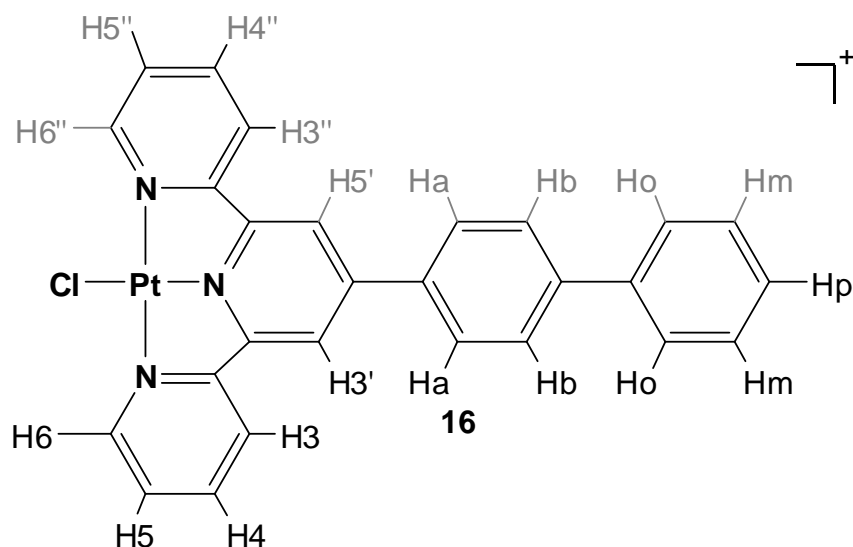


Abb. 7.10: Der kationische Komplex [Pt(biptpy)Cl]⁺ von **16**. Das Anion von **16**, [Pt(MeCN)Cl₃]⁻ ist nicht dargestellt. In der Struktur sind die chemisch äquivalenten Protonen grau markiert.

Als Eduktkomplex wird [Pt(PhCN)₂Cl₂] (PhCN = Benzonitril) eingesetzt, und es wird eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt. Der entstandene gelbe Feststoff wird mit Chloroform gewaschen und als [Pt(biptpy)Cl][Pt(MeCN)Cl₃]-**16** identifiziert. Durch Umkristallisieren des Feststoffes aus einer DMF-Lösung können Kristalle von **16** mit einem DMF-Solvensmolekül erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden. Weiterhin wird **16** elementaranalytisch, massenspektrometrisch, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

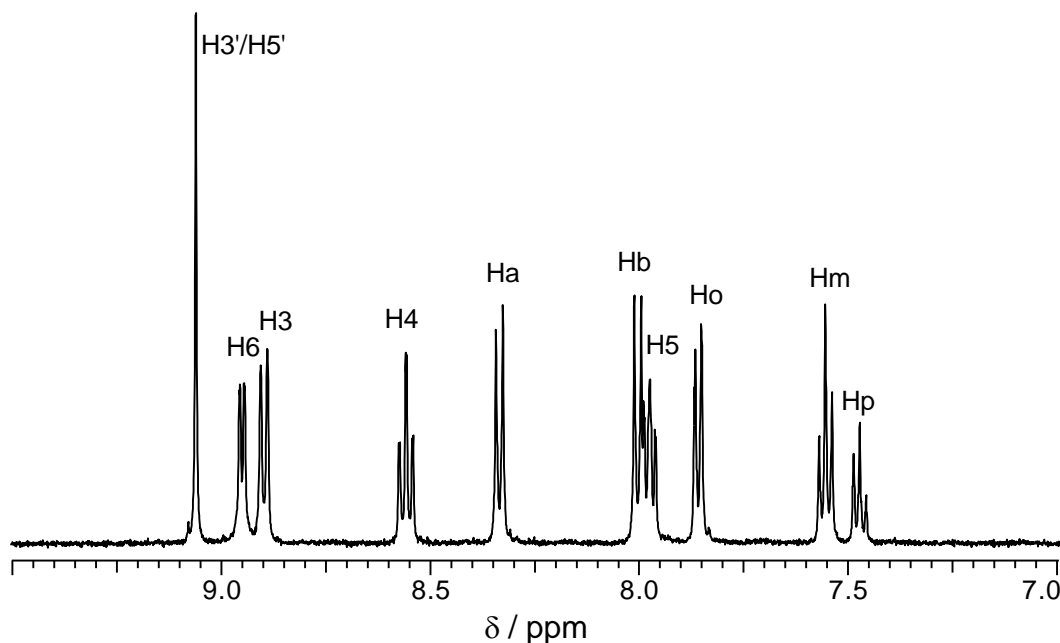


Abb. 7.11: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Pt}(\text{bipty})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]\cdot\mathbf{16}$ in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz. Bezeichnung der Protonen nach Abb. 7.10.

16 ist nicht in Wasser oder Chloroform löslich, in Methanol ist eine geringe Löslichkeit vorhanden. Deutlich besser löslich ist **16** in DMSO, weshalb die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in $\text{DMSO-}d_6$ durchgeführt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **16** in $\text{DMSO-}d_6$ zeigt zehn Signale im Bereich von 7.4 ppm bis 9 ppm (Abb. 7.11). Das Triplett bei 7.47 ppm hat, verglichen mit den anderen Signalen, einen um die Hälfte kleineren Integralwert. Dies entspricht somit genau einem Proton und kann damit dem Hp-Proton zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante dieses Triplets ist $^3J(^1\text{Hp}, ^1\text{Hm}) = 7.46$ Hz. Diese Kopplung ist auch bei dem Signal bei 7.55 ppm zu finden, dem Signal des Hm-Protons.

Darüber hinaus koppeln die Hm-Protonen mit den Ho-Protonen. Die Kopplungskonstante zwischen dem Hm- und Ho-Signal ist genau so groß wie zwischen Hm und Hp, weshalb das Signal von Hm, das theoretisch ein Dublett vom Dublett ist, als "Triplett" zu erkennen ist. Das Signal der Ho-Protonen bei 7.78 ppm ist als Dublett vorhanden.

Die beiden Resonanzen der Protonen des mittleren Phenylrings, Ha und Hb, können den Dubletts bei 8.00 ppm und 8.33 ppm zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten der beiden Signale sind identisch, $^3J(^1\text{Ha}, ^1\text{Hb}) = ^3J(^1\text{Hb}, ^1\text{Ha}) = 8.41$ Hz. Der Dacheffekt für dieses AB-System ist an dem Signal von Ha gut zu erkennen, das Signal von Hb wird von einem Pyridin-Protonen-Signal überlagert, sodass Aussagen über den Dacheffekt an diesem Signal nicht möglich sind.

Das Multiplett des H5/H5"-Signals bei 7.97 ppm ist teilweise überlagert mit dem Signal von Hb. Die Kopplungskonstanten sind $^3J(^1\text{H5}, ^1\text{H4}) = 6.88$ Hz, $^3J(^1\text{H5}, ^1\text{H6}) = 5.74$ Hz und $^4J(^1\text{H5}, ^1\text{H3}) = 1.15$ Hz. Bei einer chemischen Verschiebung von 8.56 ppm ist das H4/H4"-Signal zu erkennen. Die Dubletts der H3/H3"- und H6/H6"-

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Protonen liegen sehr nahe beieinander, das H3/H3''-Signal bei etwas höherem Feld ($\delta(\text{H3/H3''}) = 8.90$ ppm) als das H6/H6''-Signal ($\delta(\text{H6/H6''}) = 8.95$ ppm). Die höchste chemische Verschiebung erfahren die Resonanzen der H3'- und H5'-Protonen, die als ein Singulett bei $\delta = 9.06$ ppm detektiert werden.

Die Zuordnung der Signale wurde durch $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektren unterstützt und bestätigt (Spektren in Anhang C gezeigt). Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und die Signalzuordnungen von **16** sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **16** in DMSO- d_6 , 500 MHz.

Signal	δ / ppm	Integration	$J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ / Hz
H3'/H5'	9.06	2	-
H6/H6''	8.95	2	5.74; 0.77
H3/H3''	8.90	2	7.65
H4/H4''	8.56	2	7.65; 7.65; 1.53
Ha	8.33	2	8.41
Hb	8.00	2	8.41
H5/H5''	7.97	2	6.88; 5.74; 1.15
Ho	7.86	2	7.64
Hm	7.55	2	7.46, 7.46
Hp	7.47	1	7.46, 7.46

Im Vergleich zu den NMR-Signalen des freien Liganden biptpy in DMSO- d_6 (Tabelle 2.8) erfahren die Pyridin-Resonanzen von **16** eine starke Tieffeldverschiebung (von 0.3 ppm für H3'/H5' bis 0.9 ppm für H3/H3''). Eine Ausnahme stellt das H4/H4''-Protonen-Signal dar, das um ca. 0.2 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Die Biphenyl-Resonanzen werden durch die Koordination des Platin-Zentrums in **16** kaum beeinflusst ($\Delta\delta = 0.05$ ppm), nur das Ha-Proton erfährt aufgrund der räumlichen Nähe zu dem koordinierenden Terpyridin eine Verschiebung von 0.3 ppm.

Das ESI-Massenspektrum von **16** in DMSO zeigt einen Massenpeak bei $m/z = 616.1$, der dem einfach protonierten Kation von **16** entspricht ($m/z_{\text{theor}} (\{[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}]\text{H}\}^+) = 615.99$). Weitere, einfach geladene Massenpeaks werden unterhalb von $m/z = 300$ detektiert und sind Salzaddukte des Lösungsmittels.

7.3.1 Kristallstruktur von [Pt(bipty)Cl][Pt(MeCN)Cl₃]-DMF 16·DMF

Durch Umkristallisieren des gelben Feststoffes der Reaktion von bipty mit [Pt^{II}(PhCN)₂Cl₂] aus DMF können orangefarbene Kristalle von **16**·DMF erhalten werden. Das Komplexsalz kokristallisiert mit einem Molekül DMF im triklinen System mit der Punktgruppe P-1. Die Elementarzelle enthält je zwei Kationen und Anionen sowie zwei Moleküle Lösungsmittel.

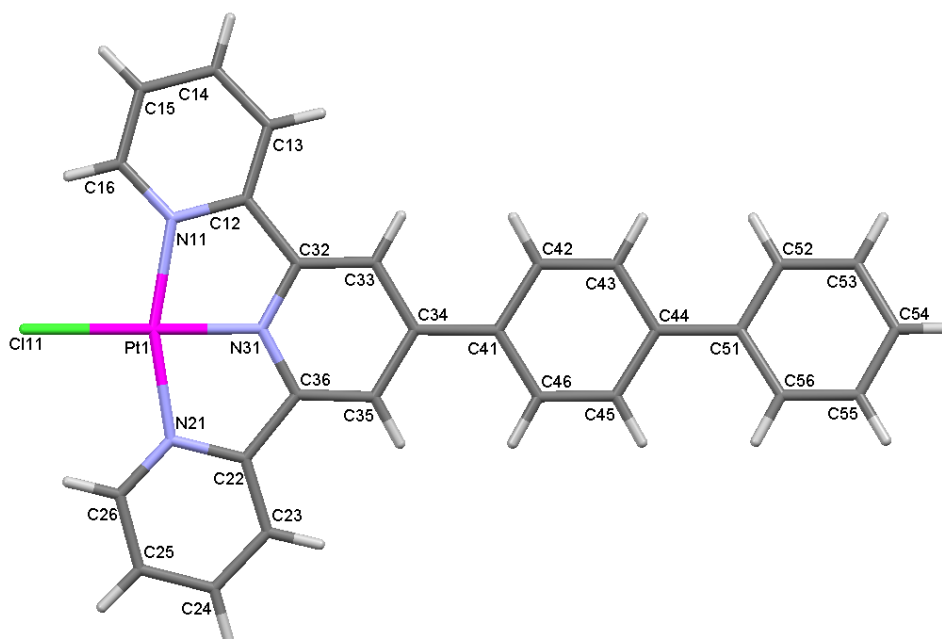


Abb. 7.12: Kristallstruktur des Komplexkations von **16**, Sicht auf die Komplexebene.



Abb. 7.13: Kristallstruktur des Komplexkations von **16**, Sicht entlang der Koordinationsebene.

Das Platin-Zentrum im Komplexkation von **16** ist infolge der beiden gebildeten Chelatringe nicht ideal quadratisch-planar koordiniert (Abb. 7.12). Die Winkel am Metall sind geringer als 90° (N21-Pt1-N31 = 81.14° und N11-Pt1-N31 = 80.49°). Der Chlorido-Ligand liegt genau gegenüber dem N31-Stickstoffatom (N31-Pt1-Cl11 = 179.76°), was der quadratisch planaren Koordination des Platins entspricht. Die Bindungsabstände zwischen Platin, den Pyridin-Stickstoffen und dem Chlorido-Liganden (Tabelle 7.3) entsprechen den gefundenen Werten für ähnliche Platin-Terpyridin-Systeme^[149]. Beim Blick parallel zur Koordinationsebene (Abb. 7.13) ist zu erkennen, dass der mittlere Phenylring des Biphenylsubstituenten koplanar mit den Pyridinringen und der Platin-Koordinationsebene ist. Der endständige Phenylring ist hingegen um 11.69° aus der Koordinationsebene gedreht.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Tabelle 7.3: Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in der Kristallstruktur von **16**.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å)			
Pt1-N31	1.926(3)	C12-C32	1.473(5)
Pt1-N11	2.002(3)	C22-C36	1.467(5)
Pt1-N21	2.009(3)	C34-C41	1.477(5)
Pt1-Cl11	2.3014(9)	C44-C51	1.490(5)
Ausgewählte Bindungswinkel (°)			
N31-Pt1-N11	80.49(13)	N11-C12-C32	113.8(3)
N31-Pt1-N21	81.12(13)	N21-C22-C36	114.8(3)
N11-Pt1-Cl11	99.44(9)	C33-C34-C41	121.3(3)
N21-Pt1-Cl11	98.96(9)	C43-C44-C51	121.5(4)
Ausgewählte Torsionswinkel (°)			
N11-C12-C32-N31	1.0(5)	C35-C34-C41-C46	0.6(6)
N21-C22-C36-N31	1.3(5)	C45-C44-C51-C56	12.6(7)

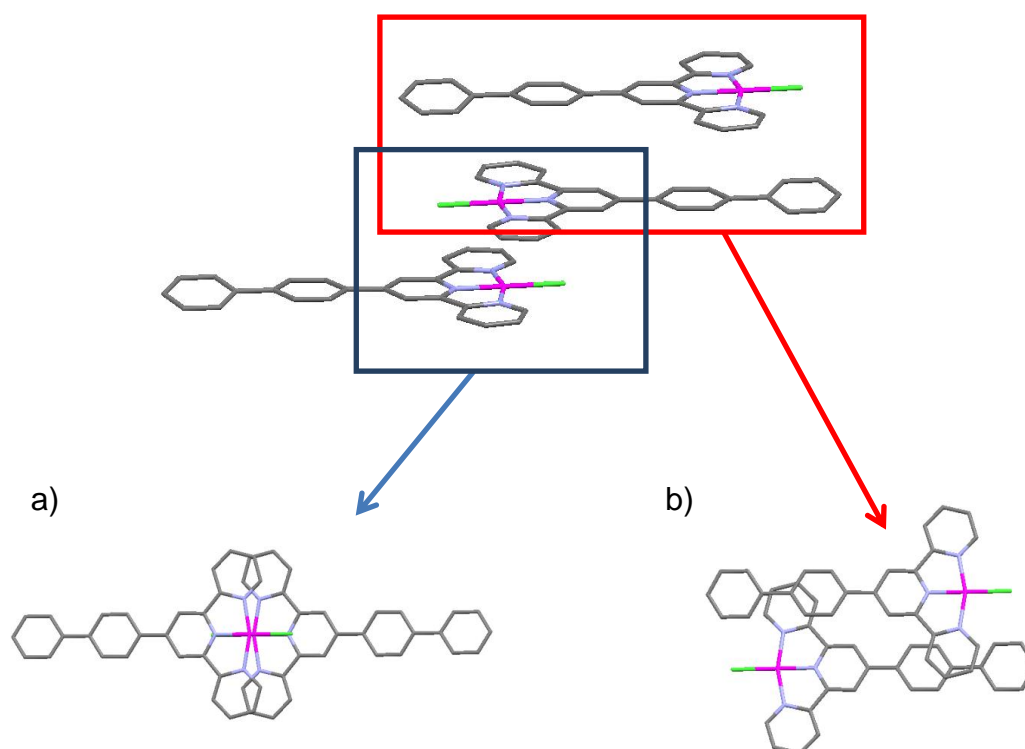


Abb. 7.14: Wechselwirkungen zwischen den Komplexkationen in der Kristallstruktur von **16-DMF**. a) Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen einem Komplexpaar. b) π - π -Wechselwirkung zwischen den Liganden ohne zusätzlichen Metall-Metall-Kontakt.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Die Komplexkationen liegen parallel übereinander angeordnet vor, wobei es zu zwei unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Kationen kommt (Abb. 7.14).

Es wird ein Platin-Platin-Kontakt in einem Komplexpaar beobachtet. Der Abstand zwischen den beiden Metallzentren beträgt 3.362 Å und ist vergleichbar mit den Platin-Platin-Abständen die in ähnlichen Systemen gefunden werden^[150]. Die Platin-Chlorido-Bindung des einen Komplexes liegt parallel zu der Platin-N31-Bindung des anderen Kations. Die Biphenylsubstituenten weisen in entgegengesetzte Richtungen, sodass es kaum zu einer Überlappung der π -aromatischen Liganden kommt.

Diese Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen zwei Komplexkationen mit biptpy als Ligand wurde bereits für andere Metallkomplexe des Liganden diskutiert (Abb. 7.15 b)^[51].

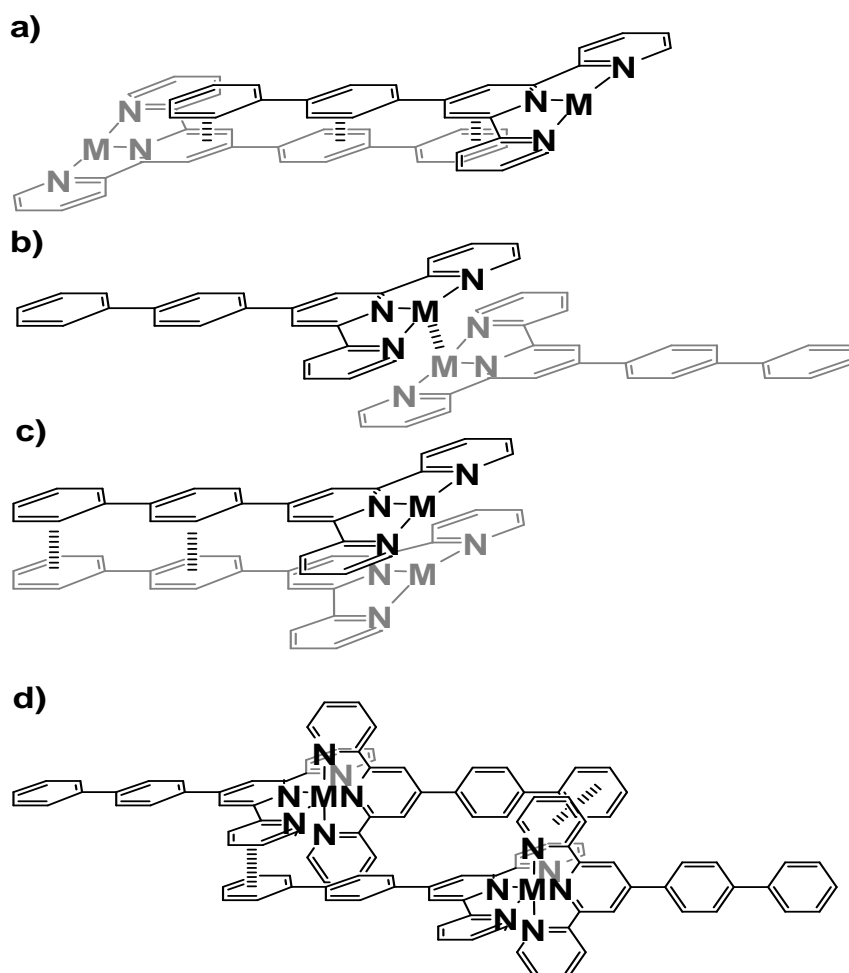


Abb. 7.15: Mögliche Komplex-Komplex-Wechselwirkungen von biptpy enthaltenden Metallkomplexen: a) nur π - π -Stapelwechselwirkung der Liganden, b) nur Metall-Metall-Wechselwirkung, c) π - π -Stapelung und Metall-Metall-Wechselwirkung, d) partielle π - π -Stapelung zwischen oktaedrischen Komplexen.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

Eine Stapelung des 4'-Biphenyl-Substituenten, wie in Abb. 7.15 a) oder c) dargestellt, wird bei **16** nicht beobachtet. Stattdessen ähnelt die zweite Wechselwirkung zwischen den Kationen einer teilweisen π - π -Stapelung des Liganden, wie sie für oktaedrische Komplexe vorgeschlagen wird (Abb. 7.15 d). Es kommt zu einer Stapelung eines Pyridinringes mit dem mittleren Phenylring (Abb. 7.14 b).

Die 4'-Biphenyl-Substituenten der beiden Komplexe in den stapelnden Komplexpaaren liegen dabei, im Gegensatz zu den Platin-Platin-verbrückten Komplexpaaren, versetzt zueinander.

Dies führt dazu, dass in zwei Raumrichtungen eine stufenartige Abfolge der Komplexe in der Kristallpackung von **16·DMF** beobachtet wird (Abb. 7.16 a und b).

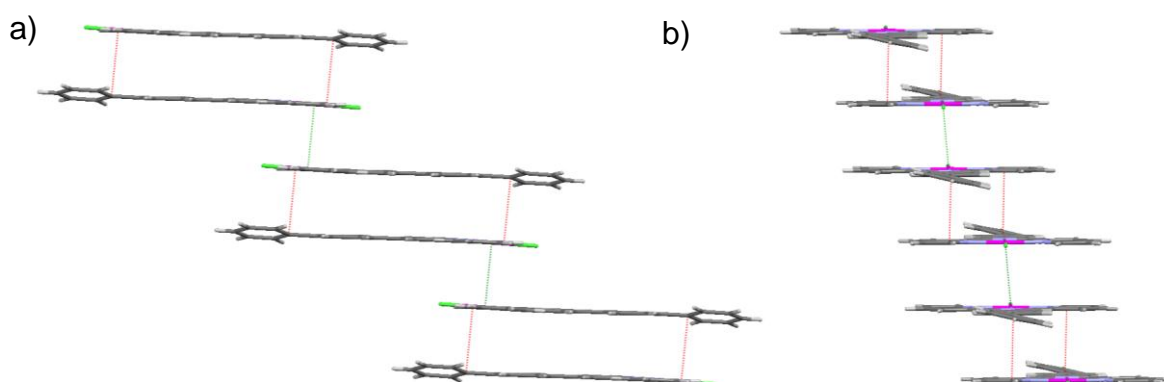


Abb. 7.16: Stufenstruktur der miteinander wechselwirkenden Kationen in der Kristallstruktur von **16·DMF**. a) Blick 90° zur Hauptsymmetrieachse des Komplexkations, b) Blick entlang der Hauptsymmetrieachse.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

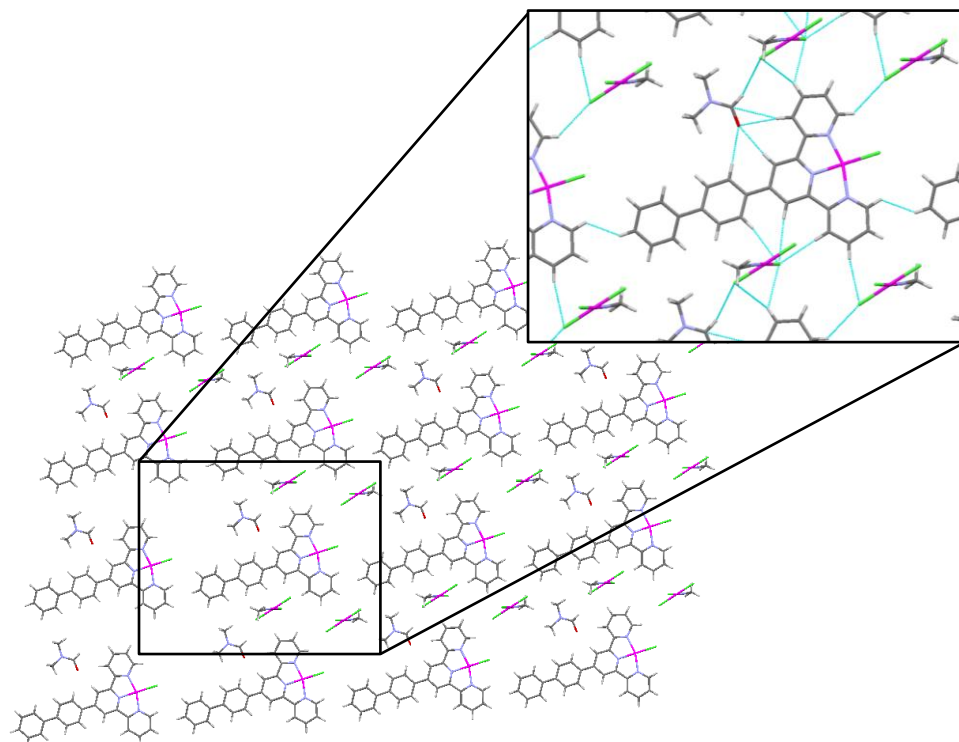


Abb. 7.17: Wechselwirkungen der Kationen in einer Schicht der Kristallstruktur von **16**. Blick auf die Koordinationsebene.

Dadurch werden Schichten gebildet, in denen die Kationen parallel angeordnet vorliegen. Innerhalb einer Schicht sind die Kationen von den DMF-Molekülen und den $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]^-$ -Anionen umgeben (Abb. 7.17). Die DMF-Moleküle liegen innerhalb einer Schicht, während die Komplexanionen $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]^-$ aus der Schicht hinausragen und in der jeweils darüber liegenden wie auch der darunterliegenden Schicht Kontakt zu Komplexkationen haben (Abb. 7.18).

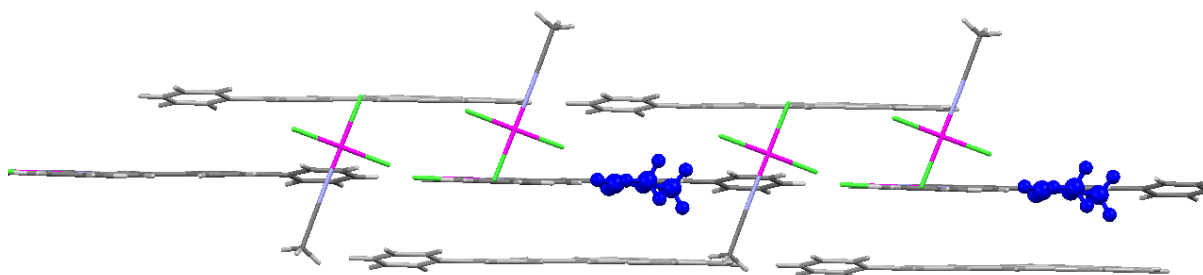


Abb. 7.18: Position der DMF-Moleküle und der $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]^-$ -Anionen in Bezug auf die Kationenschichten in der Kristallstruktur von **16**·DMF. In Blau dargestellt sind die DMF-Moleküle, die obere und untere Kationenschicht ist einfarbig grau dargestellt. Blick entlang der Koordinationsebene.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Komplexe vorgestellt, die neben dem tridentaten Liganden biptpy einen Steroid-gekoppelten-Liganden enthalten. Durch das Design des Steroid-Liganden wird die biologische Funktion des Hormons nicht beeinträchtigt, sodass es möglich sein sollte, die extrazellulären und intrazellulären Hormon-Transport-Proteine auszunutzen, um die Komplexe gezielt in Zellen mit entsprechenden Estrogenrezeptoren zu schleusen.

Für den Komplex $[\text{Pt}(\text{EEtpy})\text{Cl}]^{+38}$ wurde bereits von der Arbeitsgruppe um M. Hannon gezeigt, dass diese Strategie des Transports von Platin-Wirkstoffen in Zellen funktioniert.

Hier konnte der Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{EEtpy})(\text{biptpy})]^{2+}$ **15**, erfolgreich synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert werden. Es hat sich gezeigt, dass die Liganden-Lumineszenz erhalten bleibt und zusätzlich Metall-Ligand-Ladungstransfer-Lumineszenz auftritt. Diese ist jedoch in den verwendeten Lösungsmitteln nur sehr schwach ausgeprägt, sollte jedoch durch die Interkalation mit DNA verstärkt werden.

Auf dem Weg zu einem Platin-Komplex der den biptpy-Liganden und einen Steroid-Liganden vereint, konnte der Komplex $[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}]^{+}$ synthetisiert werden. Bei der Synthese entsteht als Anion der Komplex $[\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]^{-}$, und die Kristallstruktur des Komplexsalzes $[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]\cdot\text{DMF}$ **16·DMF** konnte aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass der Ligand biptpy im kationischen Komplex seine flache Struktur beibehält. Alleine der endständige Phenylring ist um etwa 11° verdreht. Dass ein flacher Komplex erhalten wird, ist wichtig, da damit die Voraussetzung gegeben ist, dass der Platin-Komplex nach Kopplung an den Estrogen-Liganden in die DNA-Doppelhelix interkalieren kann.

Kapitel 7: 4'-(Biphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin-Metallkomplexe mit Estrogen gekoppelten Liganden als selektive DNA-Sonden

8 Zusammenfassung

8.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Metallkomplexe, vor allem Platin-Komplexverbindungen, mit unterschiedlichen N-heterozyklischen Liganden dargestellt und charakterisiert. Dabei wurden die Liganden so gewählt, dass unterschiedliche molekulare Architekturen realisiert wurden. Die DNA-Bindungseigenschaften einiger dieser Verbindungen sowie weiterer vier Komplexverbindungen, die in der Arbeitsgruppe Lippert synthetisiert wurden, wurden untersucht.

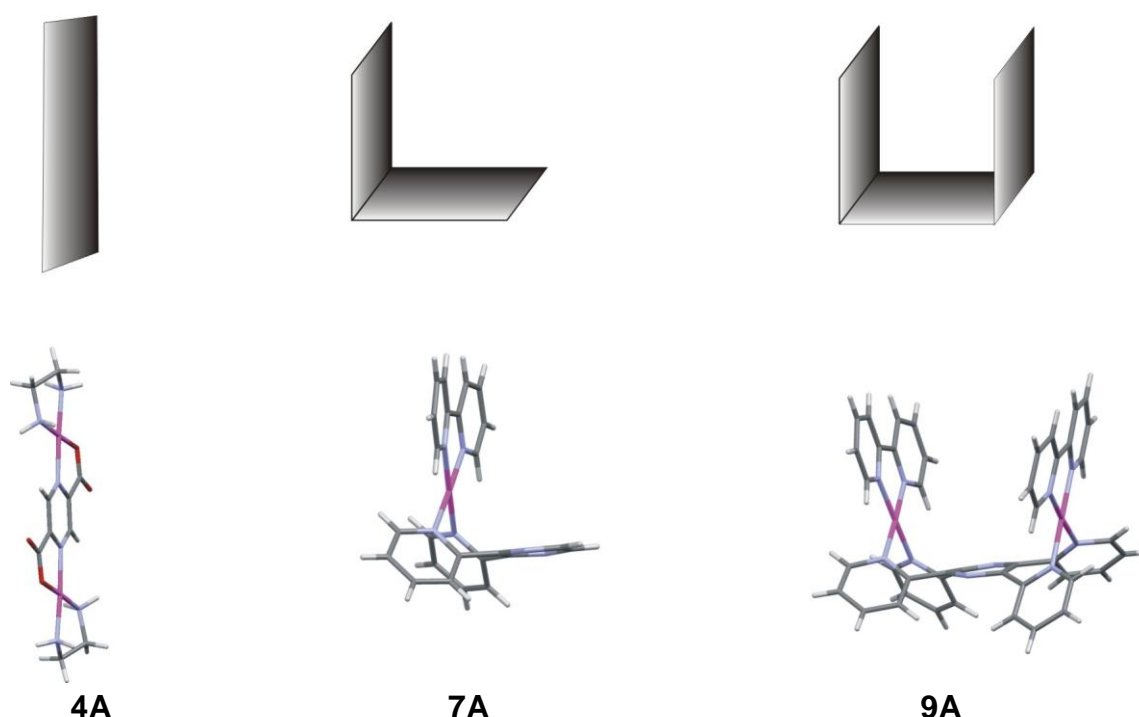


Abb. 8.1: Schematische Darstellung molekularer, flächiger Architekturen und einige Kristallstrukturen der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe.

In Kapitel 3 wird erörtert, in wie weit sich einige ausgewählte Liganden dazu eignen, flache, dinukleare Platin-Komplexe zu bilden. Mit den Liganden Pyrimidin-4,6-dicarboxylat, pmdc, und Pyrazin-2,5-dicarboxylat, pzdc, gelingt die Synthese von solchen Platin-Komplexen. Von $[\{Pt(NH_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](NO_3)_2 \cdot H_2O$ **1A** und von $[\{Pt(en)\}_2(\mu\text{-pmdc})](NO_3)_2$ **4A** kann die Kristallstruktur bestimmt werden und es zeigt sich, dass die kationischen Komplexe auch im Festkörper eine flache Struktur einnehmen (Abb. 8.1). Mit dem Liganden 2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz, wird bei Koordination von zwei Metallzentren keine flache Architektur erhalten, stattdessen zeigt die vorläufige Kristallstruktur von $[\{Pt(en)\}_2(\mu\text{-bppz})]^{4+}$ **5** eine starke Verzerrung des Pyrazinringes von bppz. Dadurch sind die Pyridin-Substituenten des Liganden und auch die Platin-Koordinationsebenen gegeneinander verdreht. Der Grund für diese nicht-planare Struktur ist die sterische Abstoßung der H6'- und H6''-Atome des bppz (Kap. 3.4).

In Kapitel 4 und 5 werden gewinkelte, molekulare Architekturen vorgestellt und Platin-Komplexe mit entsprechenden Strukturen charakterisiert (Abb. 8.1). Dazu werden die Liganden 2,3-Bis(pyridin-2-yl)-pyrazin, bppz, und Tetrakis(pyridin-2-yl)-pyrazin, tppz, eingesetzt. Es können die Kristallstrukturen eines molekularen L, $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{bppz})](\text{PF}_6)_2$ **7A**, eines molekularen S $\text{trans}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **8A** und eines molekularen U, $\text{cis}-\{[\text{Pt}(\text{bpy})]_2(\mu\text{-tppz})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **9A** gelöst werden. Das molekulare U kann flache Moleküle als Gäste aufnehmen. Als Gäste wurden $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ und Guanosin untersucht. Die Wechselwirkung des molekularen U **9** und S **8** mit DNA wurden von K. Suntharalingam in der Arbeitsgruppe von R. Vilar untersucht. Es zeigt sich, dass das molekulare U stark an Quadruplex DNA bindet und die Quadruplex-Struktur beeinflusst. Der Mechanismus der Bindung an die Quadruplex-Struktur ist aus den durchgeführten Experimenten nicht ersichtlich.

In Kapitel 6 werden vier Metallkomplexe, die in der Arbeitsgruppe von B. Lippert synthetisiert wurden, auf ihre DNA Bindungseigenschaften untersucht (Abb. 8.2). Diese Metallkomplexe sind Vertreter unterschiedlicher molekularer Architekturen.

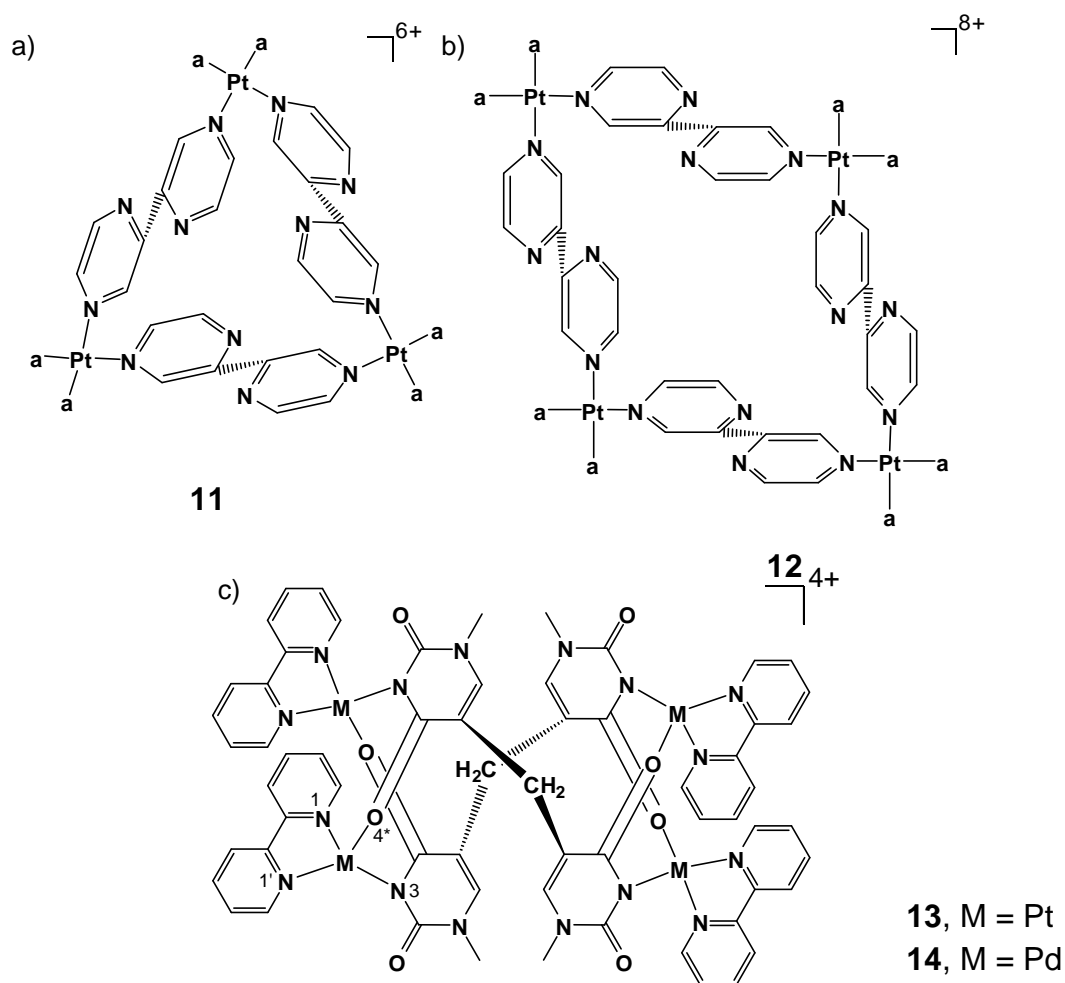


Abb. 8.2: Metallkomplexverbindungen unterschiedlicher molekularer Architekturen, die in der Arbeitsgruppe von B. Lippert synthetisiert wurden. a = NH_3 .

Kapitel 8: Zusammenfassung

Die polarisationsspektroskopischen Untersuchungen der Wechselwirkung der Verbindungen mit ctDNA zeigen, dass die lineare Struktur der DNA von allen vier Verbindungen gestört wird. Zellbiologische Studien, die von V. Sadovnikova in der Arbeitsgruppe von M. Hannon durchgeführt wurden, zeigen, dass nur der tetranukleare Palladium-Komplex **14** eine cytotoxische Wirkung, vergleichbar mit der des Wirkstoffes *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] hat.

Das Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Synthese von Steroidhormon-funktionalisierten Metallkomplexen (Abb. 8.3) als molekulare Sonden. Diese sollen gezielt bestimmte Zelltypen erkennen und durch zelleigene Transportmechanismen in den Nukleus eindringen, um dort an DNA zu binden. Durch die Lumineszenz dieser Komplexe sollte es möglich sein, die Aufnahme, den Weg in der Zelle und schließlich die DNA-Bindung mikroskopisch zu verfolgen. Die Synthese des Ruthenium-Komplexes in Lösung [Ru^{II}(EEtpy)(biptpy)]²⁺ **15** wird beschrieben und der Komplex wird NMR-spektroskopisch, UV-Vis- und Fluoreszenz-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

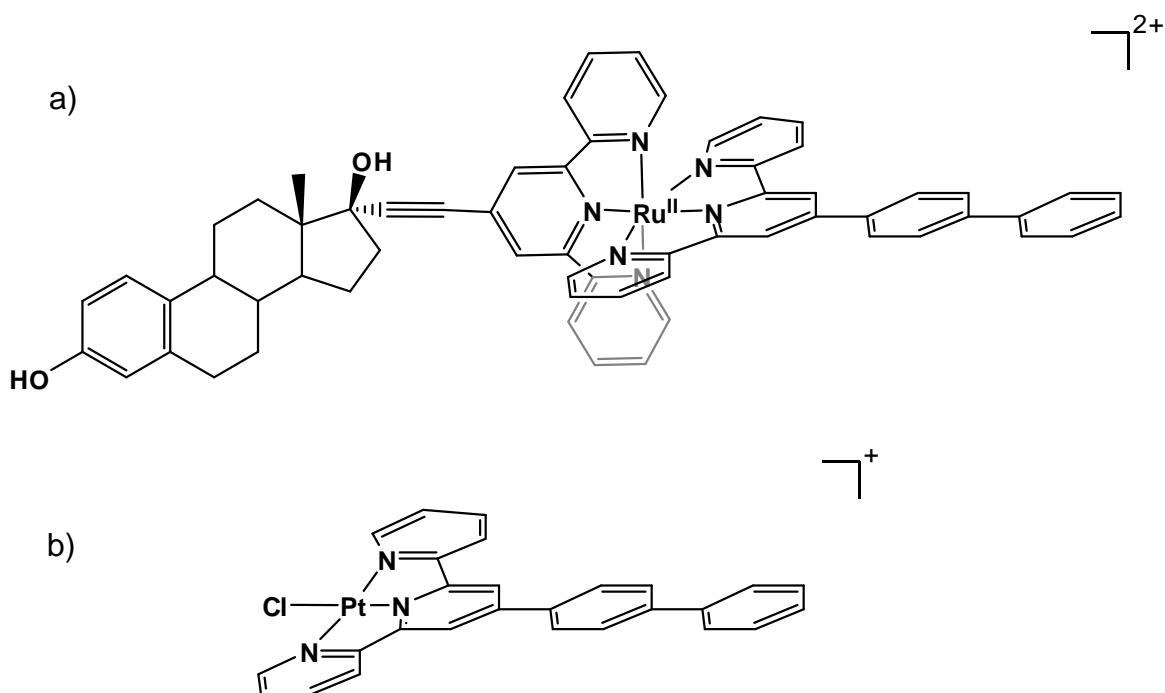


Abb. 8.3: a) [Ru^{II}(EEtpy)(biptpy)]²⁺ **15** und b) [Pt(biptpy)Cl]⁺, das Kation von [Pt^{II}(biptpy)Cl][Pt(MeCN)Cl₃]·CH₃CN **16**. Die Anionen sind nicht dargestellt.

Weiterhin wird ein Platin-Komplex mit dem lumineszenten Liganden biptpy beschrieben, der für die Synthese eines Estrogen-gekoppelten Platin-Komplexes benötigt wird. Die Komplexverbindung [Pt(biptpy)Cl][Pt(MeCN)Cl₃] **16** kann NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

9 Experimenteller Teil

9.1 Apparative Analytik

9.1.1 Bestimmung von pH-Werten

Die Bestimmung von pH-Werten wässriger Lösungen erfolgte an einem pH-Meter der Firma WTW Weilheim Typ "inoLab PH Level 1" mit einer Glaselektrode Typ "SenTix Mic". Bei Messungen in deuteriertem Wasser, D₂O, wurde der Isotopeneffekt berücksichtigt ($pD = pH^* + 0.4$)^[151].

9.1.2 Bestimmung von Aziditätskonstanten mit pH-abhängiger ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Bestimmung der Aziditätskonstanten der Liganden erfolgte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Die betreffenden Verbindungen wurden in D₂O gelöst und es wurden ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen pD-Werten aufgenommen. Die Einstellung der pD-Werte erfolgte mittels DNO₃- oder NaOD-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen wurden in einem Diagramm gegen den pD-Wert aufgetragen. Aus einer Protonierung im untersuchten pD-Bereich resultiert eine Änderung der chemischen Verschiebung der Signale. Der Kurvenverlauf kann durch eine nicht-lineare Newton-Gauss Kurvenanpassung (2) beschrieben werden^[152].

$$\delta_{\text{gef}} = \frac{\delta_{\text{NB}} + \delta_{\text{NBH}^+} \cdot 10^{(pK_{\text{NBH}^+} - pD)}}{1 + 10^{(pK_{\text{NBH}^+} - pD)}} \quad (2)$$

Hierbei sind δ_{NB} und δ_{NBH^+} die isoliert betrachteten chemischen Verschiebungen der unprotonierten und protonierten Spezies, die zusammen in Abhängigkeit des pD-Wertes die gefundene chemische Verschiebung δ_{gef} ergeben. pK_{NBH^+} ist der negative dekadische Logarithmus der Aciditätskonstanten. Die resultierenden Aciditätskonstanten können nach Gleichung 3 auf die entsprechenden Werte für nicht deuteriertes Wasser umgerechnet werden^[153].

$$pK_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{pK_{\text{D}_2\text{O}} - 0.45}{1.015} \quad (3)$$

9.1.3 NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit verschiedenen NMR-Geräten aufgenommen. Die Spektren in wurden an einem FT-NMR-Gerät Mercury 200 der Firma Varian Inc., einem DRX 300 und einem DRX 400 der Firma Bruker aufgenommen. Die zweidimensionalen ¹H,¹H- und ¹H,¹³C-NMR-Spektren sowie die eindimensionalen

^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem DRX 500 der Firma Bruker und einem Varian Unity Inova aufgenommen.

Als interner Standard der Messungen in D_2O wurde Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-sulfonat (TSP, $\delta = 0.00$ ppm) verwendet. Die Spektren in anderen Lösungsmitteln wurden auf die Signale der nicht deuterierten Lösungsmittelanteile kalibriert (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm; $\text{DMSO}-d_6$: $\delta = 2.50$ ppm; $\text{MeCN}-d_3$: $\delta = 1.94$ ppm, $\text{MeOH}-d_4$: $\delta = 3.31$ ppm).

9.1.3.1 Zweidimensionale NMR-Techniken

In einem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-NMR-Spektrum (TOCSY = *total correlated spectroscopy*) werden alle Kopplungen innerhalb eines Spinsystems detektiert. Die Kreuzsignale zeigen diese Kopplungen zu den entsprechenden Protonensignalen an. Zum Beispiel wird für einen Pyridinring auch die 5J -Kopplung zwischen den H3- und H6-Protonen angezeigt^[154].

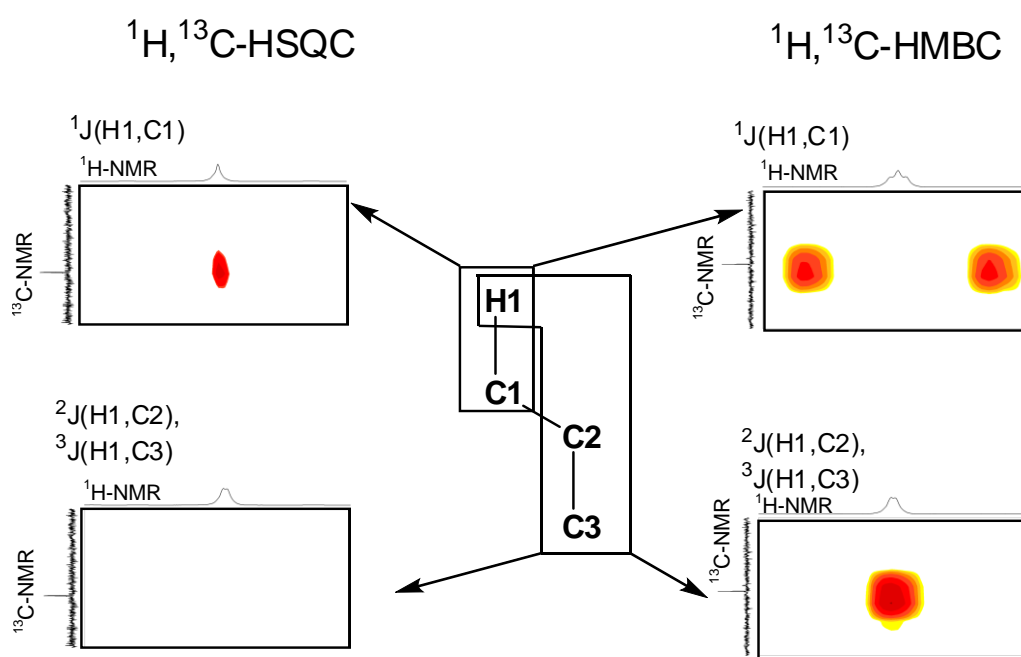


Abb. 9.1: Beobachtete Signale in zweidimensionalen $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Koherenz-Spektren.

Ein $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (HSQC = *heteronuclear single quantum coherence*) zeigt ausschließlich die 1J -Kopplung zwischen einem Proton und einem Kohlenstoffkern an (Abb. 9.1). In dem zweidimensionalen Spektrum wird ein Kreuzsignal beobachtet, dessen chemische Verschiebungen identisch sind mit der des Signals des koppelnden Protons im ^1H -NMR-Spektrum und mit der des Signals des koppelnden Kohlenstoffkerns im ^{13}C -NMR-Spektrum. Für 2J - und 3J -Kopplungen wird kein Signal beobachtet.

Ein ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR (HMBC = *heteronuclear multiple bond coherence*) zeigt neben der 1J -Kopplung zwischen einem Proton und einem Kohlenstoffkern auch die 2J - und 3J -Kopplung zu benachbarten Kohlenstoffkernen an (Abb. 9.1), unter besonders günstigen Bedingungen wird auch eine 4J -Kopplung beobachtet. In das zweidimensionale Spektrum wird für eine 1J -Kopplung ein Signal mit zwei Peaks beobachtet, das als satellitenartig beschrieben werden kann. Auf der ^{13}C -NMR-Skala ist die chemische Verschiebung identisch mit der des koppelnden Kohlenstoffkerns. Auf der ^1H -NMR-Skala ist der Mittelpunkt zwischen den beiden Peaks identisch mit der chemischen Verschiebung des koppelnden Protons.

Für die 2J - und 3J -Kopplungen wird ein Kreuzsignal beobachtet, dessen chemische Verschiebungen identisch ist mit der des Signals des koppelnden Protons im ^1H -NMR-Spektrum und mit der des Signals des koppelnden Kohlenstoffkerns im ^{13}C -NMR-Spektrum.

9.1.4 MS-Spektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden an einem TSQ-System der Firma Thermo Quest und einem LCT tof System von Micromass aufgenommen.

9.1.5 CHN-Analyse

Die Zusammensetzung der Substanzen bezüglich des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde mittels eines Elemental Analyser CHNS-932 der Firma Leco bestimmt.

9.1.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. F. Alberti und Dr. P. Sanz Miguel durchgeführt. Die Daten der Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Oxford Diffraction Xcalibur S der Firma Oxford Diffraction Ltd gemessen. Die Intensitäten der Reflexe wurden bei 150 K aufgenommen. Die Datenreduktion und Verfeinerung wurde mit den implementierten Programmen CrysAlis und CrysAlis RED^[155] durchgeführt. Die Strukturen wurden nach Standard- oder Patterson-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0 -Daten mit Hilfe der Programme SHELXTL-PLUS^[156] und SHELXL-97^[157] verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden mit Ausnahme von fehlgeordneten Atomen anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatomen wurden geometrisch berechnet und isotrop verfeinert. Atomabstände und -winkel wurden mittels PLATON^[158] berechnet und CIF-Dateien^[159] mit der Software WinGX^[160] erstellt. Die Abbildungen wurden mit dem Programm Mercury 2.4.5^[161] angefertigt.

9.1.7 CD-Spektroskopie

Die CD-Spektren in Kapitel 6 wurden an einem J-810 Spektropolarimeter der Firma Jasco aufgenommen. Die Spektren in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 350 nm wurden mit einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke aufgenommen, die Spektren im Wellenlängenbereich von 280 bis 750 nm mit einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke.

9.1.7.1 Titration von ctDNA mit Metallkomplexen

Es wurde eine Stammlösung des entsprechenden Metallkomplexes in bidest. Wasser mit einer Konzentration von 500 μM angesetzt.

Von der ctDNA wurden zwei Stammlösungen in 20 mM NaCl und 0.89 mM Natriumcacodylat-Puffer mit pH = 6.8 vorbereitet. Die Konzentration der ersten Lösung ist 300 μM , die der Zweiten 600 μM . Die Konzentrationen wurden absorptionsspektroskopisch bestimmt^[165].

Die Lösungen wurden so zusammengegeben, dass die Konzentration von ctDNA während der Messungen unverändert blieb. In Tabelle 9.1 ist angegeben, wie die Titration erfolgte.

Tabelle 9.1: CD-Titration von ctDNA mit Metallkomplexen. Angegeben sind die Volumina der verschiedenen Stammlösungen für jeden Titrationsschritt.

ctDNA-Lösung (300 μM)	ctDNA-Lösung (600 μM)	Metall Komplex Lösung (500 μM)	Verhältnis von ctDNA zu Metall Komplex
600 μl	-	-	0
-	10.2	10.2	60:1
-	5.3	5.3	40:1
-	5.3	5.3	30:1
-	11	11	20:1
-	11.6	11.6	15:1
-	24.7	24.7	10:1
-	20	20	8:1
-	60	60	5:1
-	100	100	4:1

9.1.8 LD-Spektroskopie

Die LD-Spektren in Kapitel 6 wurden an einem J-810 Spektropolarimeter der Firma Jasco aufgenommen. Das Gerät wurde für die LD-Messungen modifiziert und mit einem Couette-Strömungs-Orientierungs-System ausgestattet.

9.1.8.1 Titration von ctDNA mit Metallkomplexen

Es wurde eine Stammlösung des entsprechenden Metallkomplexes in bidest. Wasser mit einer Konzentration von 500 μM angesetzt.

Von der ctDNA wurden zwei Stammlösungen in 20 mM NaCl und 0.89 nM Natriumcacodylat-Puffer mit pH = 6.8 vorbereitet. Die Konzentration der ersten Lösung ist 300 μM , die der Zweiten 600 μM . Die Konzentrationen wurden absorptionsspektroskopisch bestimmt^[165].

Die Lösungen wurden so zusammengegeben, dass die Konzentration von ctDNA während der Messungen unverändert blieb. In Tabelle 9.2 ist angegeben, wie die Titration erfolgt.

Tabelle 9.2: LD-Titration von ctDNA mit Metallkomplexen. Angegeben sind die Volumina der verschiedenen Stammlösungen für jeden Titrationsschritt.

ctDNA-Lösung (300 μM)	ctDNA-Lösung (600 μM)	Metall Komplex Lösung (500 μM)	Verhältnis von ctDNA zu Metall Komplex
600 μl	-	-	0
-	3.6	3.6	100:1
-	2.4	2.4	60:1
-	3.1	3.1	40:1
-	3.2	3.2	30:1
-	6.6	6.6	20:1
-	7	7	15:1
-	14.8	14.8	10:1
-	12.2	12.2	8:1
-	22	22	6:1
-	20	20	5:1
-	40	40	4:1

9.1.9 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden von Prof. S. Herres-Pawlis durchgeführt. Die Geometrieoptimierung wurde aus den Kristallstrukturdaten gestartet, unter Verwendung des def2-TZVP-Basissatzes^[162], der ein effektives Kernpotential für Pd verwendet, wie es in Turbomole^[163] implementiert ist. Es wurden folgende Funktionale verwendet: B3LYP^[102], B97D^[103], Grimme-Dispersion3^[104]. B97D und Grimme-Dispersion3 sind Funktionale, die eine Dispersionskorrektur enthalten. Die Rechnungen mit diesen Funktionalen wurden mit Gaussian09^[164] durchgeführt.

9.1.10 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden an einem Cary5000 Gerät der Firma Varian Inc. aufgenommen. Es wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

9.1.11 Fluoreszenz-Messungen

Die Fluoreszenz-Messungen wurden an einem RF-5301 PC Fluorescence Spectrophotometer der Firma Shimadzu durchgeführt. Es wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet.

9.2 Präparativer Teil

9.2.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Reaktionen wurden in 1.5 ml Reaktionsgefäßen der Firma Eppendorf oder in geschlossenen Glaskolben durchgeführt. Das Einengen von Lösungen erfolgte im Vakuum an einem Rotationsverdampfer bei 40 °C oder durch Eindunsten bei Raumtemperatur. Umsetzungen unter Beteiligung von Silbersalzen wurden unter Lichtausschluss durchgeführt. Feststoffe wurden nach Abdeckung mit Filterpapier bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeuten sind jeweils auf das, bei 40 °C getrocknete Rohprodukt der Reaktion bezogen.

9.2.2 Ausgangsverbindungen

Kaliumtetrachloridoplatinat wurde von der Firma Heraeus (Hanau, Deutschland) bezogen. Die verwendeten Chemikalien und Liganden wurden von den Firmen Sigma Aldrich (St. Louis, USA) und Acros Organics (Geel, Belgien) erhalten und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH (Kastellaun, Deutschland) bezogen.

cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]^[166], [Pt(en)Cl₂]^[167], [Pt(bpy)Cl₂]^[168], pmdcH₂^[40] und biptpy^[54] wurden nach entsprechenden Literaturvorschriften hergestellt. Die Verbindungen **11** und **14** wurden freundlicherweise von W. Shen, **12** von A. Galstyan, **13** von A. Khutia und [Ru^{III}(EEtpy)Cl₃] von C. Sanchez Cano zur Verfügung gestellt.

9.3 Synthesevorschriften

9.3.1 Pyrimidin-4,6-dicarbonsäure, pmdcH₂

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 5.00 g 4,6-Dimethylpyrimidin (26.32 mmol) in 20 ml Wasser vorgelegt und zur Einstellung des pH Wertes werden 1.20 g NaOH (0.03 mol) zugesetzt. Unter Rückfluss werden 30.00 g KMnO₄ (19 mmol) in 185 ml Wasser innerhalb von 3 h zugegeben.

Es wird heiß filtriert, der Rückstand wird mit 50 ml heißem Wasser gewaschen und das Filtrat mit der Waschlösung vereinigt. Die blaue Lösung wird auf ca. 100 ml im Vakuum eingengt. Mit konz. HCl-Lösung wird der pH Wert auf 2 herabgesetzt. Der entstehende farblose Feststoff wird abgetrennt und bei 40 °C getrocknet. pmdcH₂ wird als gelb/orange-farbener Feststoff erhalten.

Die CHN-Analyse deutet auf einen Restwassergehalt hin.

Ausbeute: 5.64 g (31.8 mmol, 69% d. Theor.)

CHN-Analyse

C ₈ H ₄ N ₂ O ₄ ·H ₁ O _{0.5}	M = 177.02 g · mol ⁻¹
Ber.: C 40.67%	H 2.85% N 15.82%
Gef.: C 40.6%	H 2.6% N 15.8%

9.3.2 4'-(Biphenyl)2,2':6',2''-terpyridin, biptpy

In einem 500 ml Zweihalskolben werden 3.47 g Kalium-*tert*-butanolat (31 mmol) in 110 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es werden 3.43 g 2-Acetylpyridin (28.4 mmol) zugegeben und die Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dieser Zeit werden 2.35 g 4-Biphenylcarboxaldehyd (12.9 mmol), gelöst in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran, hinzugegeben. Die Lösung wird weitere 15 h bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt. Dabei nimmt die Lösung eine rote Farbe an. Anschließend werden 4.00 g Ammoniumacetat (51.9 mmol), gelöst in 100 ml Ethanol, zu der Reaktionslösung gegeben und es wird für 14 h unter Rückfluss erhitzt.

Das Lösungsmittel wird nach Ablauf dieser Zeit entfernt und eine zähflüssige, braune Flüssigkeit wird erhalten. Durch Zugabe von 50 ml Wasser kann ein gelber Feststoff ausgefällt werden, der durch Filtration gesammelt wird. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch aus Chloroform und Methanol umkristallisiert (1:1, 70 ml). Der Ligand fällt als amorpher Feststoff mit gelber Farbe aus der Lösung aus.

Ausbeute: 1.808 g (4.69 mmol, 36% d. Theor.)

CHN-Analyse

$C_{27}H_{19}N_3$ $M = 385.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ber.: C 84.12% H 4.97% N 10.91%

Gef.: C 84.25% H 5.00% N 11.10%

$^1\text{H-NMR}$

(CHCl_3 , 300 MHz, δ , ppm): 8.8 (s; 2H; H3'/H5'), 8.75 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4.8, 1.5, 1.07$ Hz; 2H; H6/6''), 8.69 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.1$ Hz; 2H; H3/3''), 8.01 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.4$ Hz; 2H; Ha/b), 7.89 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5, 7.5, 1.5$ Hz; 2H; H4/4''), 7.75 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.4$ Hz; 2H; Ha/b), 7.68 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.2$ Hz; 2H; Ho/m), 7.49 (dd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4, 7.4$ Hz; 2H; Ho/m), 7.40 - 7.37 (m; 3H; H5/H5'', Hp),

ESI-MS

m/z: 408.1 ($[\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_3 + \text{Na}]^+$; $m/z_{\text{theor.}} = 408.15$).

9.3.3 $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **1**

Unter Lichtausschluss werden 600 mg (2 mmol) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ und 662.5 mg (3.92 mmol) AgNO_3 in 75 ml Wasser gegeben und über Nacht bei 40°C gerührt. Die Lösung wird über eine G5-Fritte filtriert und der Filtrückstand mit 25 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und mit 168.1 mg (1 mmol) pmdCH_2 in 50 ml Wasser versetzt.

Nach einem Tag wird eine geringe Menge schwach gelber Feststoff abgetrennt und verworfen, die verbleibende Lösung wird für 15 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 340 mg NaNO_3 (4 mmol) zu der Lösung gegeben und diese im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt.

Das Nitratsalz $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pmdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1A**, fällt nach einem Tag als gelber Feststoff aus der Lösung aus.

Ausbeute: 128.7 mg (0.168 mmol, 16.8% d. Theor.)

CHN-Analyse

$\text{Pt}_2\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 766.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ber.: C 9.40% H 2.10% N 14.62%

Gef.: C 9.4% H 2.1% N 14.7%

Röntgenfähige Kristalle von **1A** werden aus der verbleibenden Lösung nach vier Tagen isoliert.

^1H -NMR

(D_2O , pD 3.5, 200 MHz, δ , ppm): 9.55 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.78 \text{ Hz}$; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 23.5 \text{ Hz}$; 1H; H2), 8.27 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.78 \text{ Hz}$; 1H; H5).

ESI-MS

m/z: 312.02 ($[\text{Pt}_2\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4]^{2+}$; $m/z_{\text{theor.}} = 312.02$).

9.3.4 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2**

Unter Lichtausschluss werden 652.2 mg (2 mmol) $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ und 662.5 mg (3.92 mmol) AgNO_3 in 75 ml Wasser gegeben und über Nacht bei 40°C gerührt. Die Lösung wird über eine G5-Fritte filtriert und der Filtrerrückstand mit 25 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und mit 168.1 mg (1 mmol) pmdcH_2 in 50 ml Wasser versetzt.

Nach einem Tag wird eine geringe Menge schwach gelber Feststoff abgetrennt und verworfen, die verbleibende Lösung wird für 15 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 340 mg NaNO_3 (4 mmol) zu der Lösung gegeben und diese im Vakuum eingeeengt.

Auf diese Weise wird ein gelber Feststoff erhalten, der neben dem Kation $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pmdc})]^{2+}$ **2**, auch unumgesetztes $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und NaNO_3 enthält.

$^1\text{H-NMR}$

(D_2O , pD 3.5, 200 MHz, δ , ppm): 9.55 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.17$ Hz; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 19.5$ Hz; 1H; H2), 8.29 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1.17$ Hz; 1H; H5), 2.71 (m; 8H; en), 2.51 (s; 12H; $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$).

ESI-MS

m/z: 338.03 ($[\text{Pt}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4]^{2+}$; $m/z_{\text{theor.}} = 338.03$).

9.3.5 $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+} \mathbf{3}$

Unter Lichtausschluss werden 600 mg (2 mmol) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ und 662.5 mg (3.92 mmol) AgNO_3 in 75 ml Wasser gegeben und über Nacht bei 40°C gerührt. Die Lösung wird über eine G5-Fritte filtriert und der Filtrückstand mit 25 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und mit 168.1 mg (1 mmol) pzdcH_2 in 50 ml Wasser versetzt.

Nach einem Tag wird eine geringe Menge schwach gelber Feststoff abgetrennt und verworfen, die verbleibende Lösung wird für 15 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 340 mg NaNO_3 (4 mmol) zu der Lösung gegeben und diese im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt.

Ein gelber Feststoff, der als $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **3A** charakterisiert wird, fällt nach einem Tag aus der Lösung aus und kann isoliert werden.

Ausbeute: 22.3 mg (0.028 mmol, 2.8% d. Theor.)

CHN-Analyse

$\text{Pt}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_6\text{O}_3$ $M = 802.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ber.: C 8.98% H 2.5% N 13.96%

Gef.: C 8.8% H 2.3% N 14.0%

^1H -NMR

(D_2O , pD 4.5, 200 MHz, δ , ppm): 9.05 (s; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 38.3 \text{ Hz}$; H3/H6).

9.3.6 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})]^{2+}$ **4**

Unter Lichtausschluss werden 652.2 mg (2 mmol) $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ und 662.5 mg (3.92 mmol) AgNO_3 in 75 ml Wasser gegeben und über Nacht bei 40°C gerührt. Die Lösung wird über eine G5-Fritte filtriert und der Filtrerrückstand mit 25 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung werden vereint und mit 168.1 mg (1 mmol) pmdcH_2 in 50 ml Wasser versetzt.

Nach einem Tag wird eine geringe Menge schwach gelber Feststoff abgetrennt und verworfen, die verbleibende Lösung wird für 15 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 340 mg NaNO_3 (4 mmol) zu der Lösung gegeben und diese im Vakuum auf die Hälfte eingeeengt.

Das Nitratsalz $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{NO}_3)_2$ **4A** fällt nach einem Tag als gelber Feststoff aus der Lösung aus. Röntgenfähige Kristalle von **4A** werden aus der verbleibenden Lösung nach vier Tagen isoliert.

Ausbeute: 148.4 mg (0.185 mmol, 18.5% d. Theor.)

CHN-Analyse

$\text{Pt}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_6$ $M = 802.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ber.: C 14.96% H 2.51% N 13.97%

Gef.: C 14.95% H 2.5% N 13.95%

^1H -NMR

(D_2O , pD 6.1, 200 MHz, δ , ppm): 9.05 (s; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 35.0 \text{ Hz}$; 2H; H3/H6), 2.73 (s; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 45.0 \text{ Hz}$; 8H; en).

ESI-MS

m/z: 338.03 ($[\text{Pt}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4]^{2+}$; $m/z_{\text{theor.}} = 338.03$).

Wird die Reaktionslösung mit 73.6 mg Kaliumhexafluorophosphat (0.4 mmol) versetzt, so werden nach mehreren Wochen gelbe Kristalle von $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-pzdc})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **4B** erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

9.3.7 $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-N1,N1':N4,N1''}\text{-bppz})]^{4+}$ **5** und $[\text{Pt}(\text{en})(\text{N1,N1'}\text{-bppz})]^{2+}$ **6**

Unter Lichtausschluss werden 321 mg (1 mmol) $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ und 331 mg (1,96 mmol) AgNO_3 in 10 ml Wasser gegeben und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Lösung wird über eine G5-Fritte filtriert. Das Filtrat wird mit 119 mg (0.5 mmol) bppz in 40 ml Wasser vereinigt und für 10 d bei 40°C gerührt.

Es wird von wenig ungelöstem Feststoff abgetrennt und die Lösung mit ca. 1 g NaClO_4 versetzt.

Ein grauer Feststoff wird abgetrennt der $[\text{Pt}(\text{en})(\text{N1,N1'}\text{-bppz})]^{2+}$ **6** enthält.

Die verbleibende Lösung wird eingeeengt und enthält neben $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-N1,N1':N4,N1''}\text{-bppz})]^{4+}$ **5**, auch Reste von NaClO_4 , welche nicht auf diese Weise von dem Produkt abtrennbar sind.

$[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2(\mu\text{-N1,N1':N4,N1''}\text{-bppz})]^{4+}$ **5**

Ausbeute: ca. 90 mg

$^1\text{H-NMR}$

(D_2O , pD 3.5, 400 MHz, δ , ppm): 8.93 (s; 2H; H5/6), 8.76 (dd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.86, 0.78$ Hz; 2H; H6'/6''), 8.61 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.21$ Hz; 2H; H3'/3''), 8.35 (dd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.21, 8.21, 1.56$ Hz; 2H; H4'/4''), 7.95 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.82, 5.86, 1.17$ Hz; 2H; H5'/5''), 2.97 (s; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 40.3$ Hz; 8H; H2).

ESI-MS

m/z: 282.2 ($[\text{Pt}_2\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{ClO}_4]^{3+}$; $m/z_{\text{theor.}} = 282.0$).

$[\text{Pt}(\text{en})(\text{N1,N1'}\text{-bppz})]^{2+}$ **6**

Ausbeute: 300 mg (mit NaClO_4 verunreinigt)

$^1\text{H-NMR}$

(D_2O , pD 3.5, 400 MHz, δ , ppm): 9.02 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.01$ Hz; 1H; H5 oder H6), 8.89 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.01$ Hz; 1H; H6 oder H5), 8.70 (m; 2H; H3' oder H6' und H4'' oder H6''), 8.24 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.53, 7.53, 1.51$ Hz; 1H; H4'), 8.01 (m; 2H; H6' oder H3' und H6'' oder H4''), 7.80 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.03, 5.02, 1.00$ Hz; 1H; H5'), 7.75 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.53, 6.01, 1.51$ Hz; 1H; H5''), 7.07 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.53$ Hz; 1H; H3''), 2.95 (s; $^3J(^1\text{H}, ^{195}\text{Pt}) = 41.8$ Hz; 4H; en).

ESI-MS

m/z: 244.0 ($[\text{PtC}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_6]^{2+}$; $m/z_{\text{theor.}} = 244.56$)
235.0 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4]^+$; $m/z_{\text{theor.}} = 235.09$)
488.2 ($[\text{PtC}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_6]^+$; $m/z_{\text{theor.}} = 488.11$).

9.3.8 [Pt(bpy)(bppz)]²⁺ 7

9.3.8.1 Isolierung als [Pt(bpy)(bppz)](PF₆)₂ 7A

Es werden 844 mg [Pt(bpy)Cl₂] (2 mmol) und 476 mg bppz (2 mmol) in 70 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird bei 50 °C für eine Woche gerührt. Nach dieser Zeit wird unreaktiver Feststoff abgetrennt und die klare Lösung mit 550 mg KPF₆ (3 mmol) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird nach 1 d abgetrennt und bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.124 g (1.265 mmol, 63.3% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus Wasser gefällten Produktes)

PtC ₂₄ H ₁₈ N ₆ ·P ₂ F ₁₂ ·H _{1,5} O _{0,75}	M = 888.56 g · mol ⁻¹
Ber.: C 32.41% H 2.21% N 9.45%	
Gef.: C 32.5% H 2.1% N 9.3%	

Die CHN-Analyse zeigt einen, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichenden Wassergehalt für **7A** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das getrocknete Rohprodukt verwendet wurde.

7A kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform erhalten werden. Röntgenfähige Einkristalle werden durch langsames Verdunsten einer Acetonitril-Lösung erhalten.

¹H-NMR

(DMSO-*d*₆, 400 MHz, δ, ppm): 9.25 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.52 Hz; 2H; H6'), 9.11 (s; 2H; H5/6), 8.73 (d; *J*(¹H,¹H) = 8.03 Hz; 2H; H3B), 8.46-8.53 (m; 4H; H4'/4"; H4B), 8.11 (d; *J*(¹H,¹H) = 7.78 Hz; 2H; H3'), 8.06 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.53, 5.77, 1.51 Hz; 2H; H5'), 7.85 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.27 Hz; 2H; H6B), 7.74 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.03, 6.27, 1.00 Hz; 2H; H5B).

ESI-MS

m/z: 292.6	([PtC ₂₄ H ₁₈ N ₆] ²⁺ ; m/z _{theor.} = 292.5)
730.1	([PtC ₂₄ H ₁₈ N ₆ PF ₆] ⁺ ; m/z _{theor.} = 730.1).

9.3.8.2 Isolierung als [Pt(bpy)(bppz)](BF₄)₂·H₂O **7B**

Es werden 422 mg [Pt(bpy)Cl₂] (1 mmol) und 238 mg bppz (1 mmol) in 70 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird bei 50 °C für eine Woche gerührt. Nach dieser Zeit wird unreaktierter Feststoff abgetrennt und die klare Lösung mit 330 mg NaBF₄ (3 mmol) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird nach 1 d abgetrennt und bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 568 mg (0.698 mmol, 69.8% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus Wasser gefällten Produktes)

PtC₂₄H₁₈N₆·B₂F₈·H₆O₃ M = 813.16 g · mol⁻¹

Ber.: C 35.42% H 2.97% N 10.33%

Gef.: C 35.2% H 2.5% N 10.2%

Die CHN-Analyse zeigt einen, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichenden Wassergehalt für **7B** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das getrocknete Rohprodukt verwendet wurde.

7B kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform erhalten werden. Röntgenfähige Einkristalle werden durch langsames Verdunsten einer Acetonitril-Lösung erhalten.

¹H-NMR

(DMSO-*d*₆, 200 MHz, δ, ppm): 9.25 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.62 Hz; 2H; H6'), 9.12 (s; 2H; H5/6), 8.73 (d; *J*(¹H,¹H) = 7.82 Hz; 2H; H3B), 8.46-8.54 (m; 4H; H4'/4"; H4B/4'B), 8.11 (d; *J*(¹H,¹H) = 7.57 Hz; 2H; H3'), 8.06 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.33, 6.11, 1.22 Hz; 2H; H5'), 7.85 (d; *J*(¹H,¹H) = 4.64 Hz; 2H; H6B), 7.74 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.09, 6.35, 0.73 Hz; 2H; H5B).

ESI-MS

m/z: 292.6 ([PtC₂₄H₁₈N₆]²⁺; m/z_{theor.} = 292.5)
672.1 ([PtC₂₄H₁₈N₆BF₄]⁺; m/z_{theor.} = 672.1).

9.3.8.3 Isolierung als [Pt(bpy)(bppz)](ClO₄)₂·H₂O **7C**

Es werden 422 mg [Pt(bpy)Cl₂] (1 mmol) und 238 mg bppz (1 mmol) in 70 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird bei 50 °C für eine Woche gerührt. Nach dieser Zeit wird unreaktierter Feststoff abgetrennt und die klare Lösung mit 422 mg NaClO₄ (3 mmol) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird nach 1 d abgetrennt und bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 705 mg (0.861 mmol, 86.1% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus Wasser gefällten Produktes)

PtC₂₄H₁₈N₆·Cl₂O₈·H₄O₂ M = 819.04 g · mol⁻¹

Ber.: C 35.13% H 2.70% N 10.24%

Gef.: C 35.1% H 2.7% N 10.1%

Die CHN-Analyse zeigt einen, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichenden Wassergehalt für **7C** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das getrocknete Rohprodukt verwendet wurde.

7C kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform erhalten werden. Röntgenfähige Einkristalle werden durch langsames Verdunsten einer Acetonitril-Lösung erhalten.

¹H-NMR

(DMSO-d₆, 200 MHz, δ, ppm): 9.25 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.86$ Hz; 2H; H6'), 9.12 (s; 2H; H5/6), 8.73 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.06$ Hz; 2H; H3B), 8.46-8.51 (m; 4H; H4', H4B), 8.11 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.09$ Hz; 2H; H3'), 8.06 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.33, 5.86, 1.47$ Hz; 2H; H5'), 7.85 (dd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5.86, 1.22$ Hz; 2H; H6B), 7.74 (ddd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.09, 5.86, 1.22$ Hz; 2H; H5B).

ESI-MS

m/z: 292.6 ([PtC₂₄H₁₈N₆]²⁺; m/z_{theor.} = 292.5)

684.1 ([PtC₂₄H₁₈N₆ClO₄]⁺; m/z_{theor.} = 684.1).

9.3.9 *trans*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)]⁴⁺ **8**

9.3.9.1 Isolierung als *trans*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)](PF₆)₄·3CHCl₃·4H₂O **8A**

Es werden 844 mg [Pt(bpy)Cl₂] (2 mmol) und 390 mg tppz (1 mmol) in 200 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird bei 40 °C für eine Woche gerührt. Nach dieser Zeit wird unreaktiver Feststoff abgetrennt und die klare Lösung mit 733 mg KPF₆ (4 mmol) versetzt. Der ausfallende Feststoff wird nach 30 min abgetrennt und bei 40 °C getrocknet. **8A** kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform gefällt werden.

Ausbeute: 0.496 g (0.277 mmol, 27.7% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus CH₃CN/CH₃Cl gefällten Produkts)

Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·P₄F₂₄·CHCl₃, M = 1788.0 g · mol⁻¹
 Ber.: C 30.2% H 1.9% N 7.8%
 Gef.: C 30.7% H 2.2% N 7.9%

Die CHN-Analyse zeigt eine, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichende Lösemittelzusammensetzung für **8A** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Kristalle beim Trocknen Lösemittel verlieren.

Röntgenfähige Einkristalle werden durch langsame Diffusion von Chloroform in eine Acetonitril-Lösung von **8A** erhalten.

¹H-NMR

(DMSO-d₆, 400 MHz, δ, ppm): 9.33 (d; J(¹H,¹H) = 5.27 Hz; 4H; H6), 8.81 (d; J(¹H,¹H) = 8.03 Hz; 4H; H3B), 8.59 (ddd; J(¹H,¹H) = 8.28, 6.78, 2.01 Hz; 4H; H4B), 8.46 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.78, 7.78, 1.25 Hz; 4H; H4), 8.12 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.53, 5.77, 1.51 Hz; 4H; H5), 8.00 (d; J(¹H,¹H) = 8.03 Hz; 4H; H3), 7.81 – 7.89 (m; 8H; H5B, H6B).

¹H-NMR

(MeCN-d₃, 500 MHz, δ, ppm): 9.08 (d; J(¹H,¹H) = 5.49 Hz; 4H; H6), 8.41 - 8.43 (m; 8H; H3B, H4B), 8.31 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.93, 7.93, 1.83 Hz; 4H; H4), 7.97 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.32, 5.49, 1.22 Hz; 4H; H5), 7.95 (m; 4H; H3), 7.73 (d; J(¹H,¹H) = 6.10 Hz; 4H; H6B), 7.69 (ddd; J(¹H,¹H) = 5.50, 5.50, 3.05 Hz; 4H; H5B).

ESI-MS

m/z: 282.3 ([Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·CH₃CN]⁴⁺; m/z_{theor.} = 282.81)
 370.1 ([Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·OH]³⁺; m/z_{theor.} = 369.32)
 690.2 ([Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·P₂F₁₂]²⁺; m/z_{theor.} = 690.43)

9.3.9.2 Isolierung als *trans*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **8B**

Wird die Reaktionslösung mit 842.7 mg NaClO₄ (6 mmol) versetzt, so fällt *trans*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)](ClO₄)₄·3H₂O **8B** innerhalb von 30 min aus und kann durch Filtration gesammelt werden.

Das Produkt kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform gefällt werden und auf diese Weise weiter aufgereinigt werden.

Ausbeute: 0.120 g (0.078 mmol, 7.8% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus CH₃CN/CH₃Cl gefällten Produkts)

Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·Cl₄O₁₆·H₆O₃ M = 1540.0 g · mol⁻¹

Ber.: C 34.28% H 2.49% N 9.09%

Gef.: C 34.1% H 2.45% N 8.9%

¹H-NMR

(D₂O, pD 7.7, 200 MHz, δ, ppm): 9.27 (d; *J*(¹H, ¹H) = 5.86 Hz; 4H; H6), 8.4 -8.55 (m; 8H; H3B, H4B), 8.34 (ddd; *J*(¹H, ¹H) = 7.43, 7.43, 1.95 Hz; 4H; H4), 8.09 (dd; *J*(¹H, ¹H) = 7.43, 1.56 Hz; 4H; H3), 8.00 (ddd; *J*(¹H, ¹H) = 7.82, 5.86, 1.56 Hz; 4H; H5), 7.85 (d; *J*(¹H, ¹H) = 5.86 Hz; 4H; H6B), 7.67 (ddd; *J*(¹H, ¹H) = 7.04, 5.86, 1.95 Hz; 4H; H5B).

ESI-MS

m/z: 272.5 ([Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀]⁴⁺; m/z_{theor.} = 272.5)

369.6 ([Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·OH]³⁺; m/z_{theor.} = 369.32)

9.3.10 *cis*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)]⁴⁺ **9**

9.3.10.1 Isolierung als *cis*-[Pt(bpy)]₂(μ-tppz)](PF₆)₄·2CH₃CN·1.5H₂O **9A**

Es werden 844 mg [Pt(bpy)Cl₂] (2 mmol) und 390 mg tppz (1 mmol) in 200 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird bei 40 °C für eine Woche gerührt. Nach dieser Zeit wird unreaktierter Feststoff abgetrennt und die klare Lösung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wird die Lösung mit 733 mg KPF₆ (4 mmol) versetzt. Der ausfallende beige-farbene Feststoff wird nach 30 min abgetrennt. **9A** kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform gefällt und dadurch gereinigt werden.

Ausbeute: 0.325 g (0.19 mmol, 19% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus CH₃CN/CH₃Cl gefällten Produkts)

Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·P₄F₂₄·H₄O₂ M = 1706.08 g · mol⁻¹

Ber.: C 30.95% H 2.13% N 8.2%

Gef.: C 31.15% H 2.15% N 8.05%

Die CHN-Analyse zeigt eine, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichende Lösemittelzusammensetzung für **9A** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Kristalle beim Trocknen Lösemittel verlieren.

Röntgenfähige Einkristalle werden durch langsame Diffusion von Chloroform in eine Acetonitril-Lösung von **9A** erhalten.

¹H-NMR

(DMSO-d₆, 400 MHz, δ, ppm): 9.27 (d; J(¹H,¹H) = 5.27 Hz; 4H; H6), 8.5-8.6 (m; 12H; H3B, H4B, H3), 8.39 (dd; J(¹H,¹H) = 8.05, 8.05, 2.01 Hz; 4H; H4), 8.15 (ddd; J(¹H,¹H) = 8.05, 5.85, 4.03 Hz; 4H; H5), 7.68 (d; J(¹H,¹H) = 6.59 Hz; 4H; H6B), 7.58 (dd; J(¹H,¹H) = 6.59, 6.59 Hz; 4H; H5B).

¹H-NMR

(MeCN-d₃, 400/500 MHz, δ, ppm): 9.05 (d; J(¹H,¹H) = 5.74 Hz; 4H; H6), 8.46 (ddd; J(¹H,¹H) = 8.03, 8.03, 1.53 Hz; 4H; H4B), 8.38 (d; J(¹H,¹H) = 8.03 Hz; 4H; H3B), 8.26 (dd; J(¹H,¹H) = 7.65, 7.65 Hz; 4H; H4), 8.21 (d; J(¹H,¹H) = 7.65, Hz; 4H; H3), 8.01 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.65, 6.12, 1.53 Hz; 4H; H5), 7.57 (d; J(¹H,¹H) = 4.97 Hz; 4H; H6B), 7.50 (ddd; J(¹H,¹H) = 7.27, 6.12, 1.15 Hz; 4H; H5B).

ESI-MS

m/z: 282.3	([Pt ₂ C ₄₄ H ₃₂ N ₁₀ ·CH ₃ CN] ⁴⁺ ; m/z _{theor.} = 282.81)
370.1	([Pt ₂ C ₄₄ H ₃₂ N ₁₀ ·OH] ³⁺ ; m/z _{theor.} = 369.32)
690.2	([Pt ₂ C ₄₄ H ₃₂ N ₁₀ ·P ₂ F ₁₂] ²⁺ ; m/z _{theor.} = 690.43)

9.3.10.2 Isolierung als *cis*-[Pt(bpy)₂(μ-tpz)](ClO₄)₄·3H₂O 9B

In 200 ml Wasser werden 422 mg [Pt(bpy)Cl₂] (1 mmol) und 195 mg tppz (0.5 mmol) suspendiert und die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt. Nach 2 Stunden wird die Lösung filtriert und mit 280 mg NaClO₄ (2 mmol) versetzt. Nach 30 min kann ein beigefarbener Feststoff abgetrennt werden.

Das Produkt kann aus Acetonitril durch Zusatz von Chloroform gefällt werden und auf diese Weise weiter aufgereinigt werden.

Ausbeute: 0.659 g (0.428 mmol, 85.6% d. Theor.)

CHN-Analyse (des aus CH₃CN/CH₃Cl gefällten Produkts)

Pt₂C₄₄H₃₂N₁₀·Cl₄O₁₆·H₆O₃ M = 1540.04 g · mol⁻¹

Ber.: C 34.28% H 2.49% N 9.09%

Gef.: C 34.4% H 2.4% N 9.1%

¹H-NMR

(D₂O, pD 7.5, 200 MHz, δ, ppm): 9.14 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.86 Hz; 4H; H6), 8.6 -8.4 (m; 8H; H3, H4), 8.4 -8.2 (m; 8H; H3B, H4B), 8.03 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.82, 5.86, 1.95 Hz; 4H; H5), 7.56 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.47 Hz; 4H; H6B), 7.41 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 8.99, 6.65, 2.74 Hz; 4H; H5B).

9.3.11 $\{cis-[Pt(bpy)]_2(\mu\text{-tppz})\} \cdot [Pt(bpy)Cl_2]^{4+}$ 10

9.3.11.1 $\{cis-[Pt(bpy)]_2(\mu\text{-tppz})\} \cdot [Pt(bpy)Cl_2](BF_4)_4 \cdot 4.5H_2O$ 10A

In 200 ml Wasser werden 844 mg $[Pt(bpy)Cl_2]$ (2 mmol) und 390 mg tppz (1 mmol) suspendiert und die Suspension wird unter Rückfluss erhitzt. Nach 2 h wird die Lösung filtriert und mit 660 mg $NaBF_4$ (6 mmol) versetzt. Nach 3 d können gelbe Kristallnadeln abgetrennt werden.

Ausbeute: 628 mg (0.338 mmol, 33.8 % d. Theor. bezogen auf tppz)

CHN-Analyse (der Kristalle)

$Pt_3C_{54}H_{40}N_{12}Cl_2 \cdot B_4F_{16} \cdot H_9O_{4.5}$ $M = 1859.29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ber.: C 34.85% H 2.17% N 9.04%

Gef.: C 34.7% H 2.3% N 9.0%

1H -NMR

($MeCN-d_3$, 300 MHz, δ , ppm): 9.04 (d; $J(^1H, ^1H) = 5.49 \text{ Hz}$; 4H; H6), 8.39 - 8.48 (m; 8H; H3, H4), 8.22 (dd; $J(^1H, ^1H) = 7.68, 7.68 \text{ Hz}$; 2H; H4B*), 8.12 (d; $J(^1H, ^1H) = 7.68 \text{ Hz}$; 2H; H3B*), 7.97 (ddd; $J(^1H, ^1H) = 7.32, 5.49, 1.83 \text{ Hz}$; 4H; H5), 7.66 - 7.72 (m; 6H; H4B, H6B*), 7.56 - 7.58 (m; 8H; H3B, H6B), 7.31 - 7.37 (m; 6H; H5B, H5B*).

9.3.12 [Ru^{II}(biptpy)(EEtpy)]²⁺ 15

In 15 ml Methanol werden 36.7 mg [Ru^{III}(EEtpy)Cl₃] (0.05 mmol) und 19.3 mg biptpy (0.05 mmol) gelöst. Es werden einige Tropfen 4-Ethylmorpholin zugegeben und die Reaktionslösung für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene rote Lösung wird mit einer gesättigten methanolischen Lithiumchlorid Lösung behandelt und der entstehende Feststoff abgetrennt.

Das Rohprodukt wird durch Präzipitation aus Methanol von einem Hauptteil der Verunreinigungen befreit, eine vollständige Aufreinigung erfolgt nicht.

Ausbeute: 19 mg eines roten Feststoffes.

¹H-NMR

(MeOH-*d*₄, 300 MHz, δ, ppm): 9.30 (s; 2H), 9.00 (s; 2H), 8.95 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.70$ Hz; 2H), 8.79 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.07$ Hz; 2H), 8.45 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.44$ Hz; 2H), 7.95 - 8.1 (m; 6H), 7.81 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.34$ Hz; 2H), 7.6 - 7.4 (m; 7H), 7.34 - 7.26 (m; 4H), 7.14 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.44$ Hz; 1H), 6.57 (dd; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8.44, 2.57$ Hz; 1H), 6.52 (d; $J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2.20$ Hz; 1H), 3.0-1.1 (m; 15H), 1.05 (s; 3H).

ESI-MS

m/z: 507.7 ([RuC₆₂H₅₀N₆O₂]²⁺; m/z_{theor.} = 507.16)
1049.7 ([RuC₆₂H₅₀N₆O₂Cl]⁺; m/z_{theor.} = 1049.29)

9.3.13 [Pt(biptpy)Cl][Pt(MeCN)Cl₃] **16**

In 30 ml MeCN werden 200 mg [Pt(PhCN)Cl₂] (0.42 mmol) und 162 mg biptpy (0.42 mmol) vorgelegt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird zweimal mit 15 ml CHCl₃ gewaschen und im Vakuum über Silica Gel getrocknet.

Ausbeute: 133.3 mg (0.139 mmol, 33% d. Theor.)

CHN-Analyse

PtC₂₇H₁₉N₃Cl·PtC₂H₃NCl₃·C_{0.33}HC_{0.33}N_{0.33} M = 969.53 g · mol⁻¹

Ber.: C 36.71% H 2.39% N 6.25%

Gef.: C 36.8% H 1.6% N 6.25%

Die CHN-Analyse zeigt einen, von der Röntgenstruktur-Analyse abweichenden Lösemittelgehalt für **16** an. Dies ist darauf zurück zu führen, dass das getrocknete Rohprodukt verwendet wurde.

Röntgenfähige Einkristalle von **16·DMF** werden durch langsames Verdampfen einer DMF-Lösung erhalten.

¹H-NMR

(MeCN-*d*₃, 300 MHz, δ, ppm): 9.06 (s; 2H; H3'/H5'), 8.95 (d; *J*(¹H,¹H) = 5.74, 0.77 Hz; 2H; H6/H6''), 8.90 (d; *J*(¹H,¹H) = 7.65 Hz; 2H; H3/H3''), 8.56 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 7.65, 7.65, 1.53 Hz; 2H; H4/H4''), 8.33 (d; *J*(¹H,¹H) = 8.41 Hz; 2H; Ha/Ha), 8.00 (d; *J*(¹H,¹H) = 8.41 Hz; 2H; Hb/Hb), 7.97 (ddd; *J*(¹H,¹H) = 6.88, 5.74, 1.15 Hz; 2H; H5/H5''), 7.86 (d; *J*(¹H,¹H) = 7.64 Hz; 2H; Ho/Ho), 7.55 (dd; *J*(¹H,¹H) = 7.46, 7.46 Hz; 2H; Hm/Hm), 7.47 (dd; *J*(¹H,¹H) = 7.46, 7.46 Hz; 1H; Hp).

ESI-MS

m/z: 616.1.1 ([PtC₂₇H₁₉N₃Cl]⁺; m/z_{theor.} = 615.99)

Anhang

A: Literaturverzeichnis

- [1] a) R. Dahm, *Dev. Biol.* **2005**, 278, 274–288. b) W. Saenger, *Principles of nucleic acid structure*, Springer, New York, **1984**.
- [2] J. M. Berg, L. Stryer, J. L. Tymoczko, *Biochemie*, Spektrum Akad. Verl, Heidelberg [etc.], **2003**.
- [3] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737–738.
- [4] R. E. Franklin, R. G. Gosling, *Nature* **1953**, 171, 740–741.
- [5] K. Hoogsteen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 907–916.
- [6] a) S. E. Pierce, J. Wang, J. Jayawickramarajah, A. D. Hamilton, J. S. Brodbelt, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11244–11255. b) B. Qiu, J. Liu, Z. Qin, G. Wang, H. Luo, *Chem. Commun.* **2009**, 2863–2865.
- [7] M. Gellert, M. N. Lipsett, D. R. Davies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, 48, 2013–2018.
- [8] a) W. Eimer, T. Dorfmueller, *J. Phys. Chem. A* **1992**, 96, 6790–6800. b) A. A. Lipanov, J. Quintana, R. E. Dickerson, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1990**, 8, 483–489.
- [9] a) J. Gu, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 529–532. b) T. J. Pinnavaia, C. L. Marshall, C. M. Mettler, C. L. Fisk, H. T. Miles, E. D. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3625–3627. c) D. Sen, W. Gilbert, *Nature* **1990**, 344, 410–414.
- [10] S. Neidle, S. Balasubramanian, *Quadruplex nucleic acids*, RSC Pub., Cambridge, **2006**.
- [11] a) Y. Wang, D. J. Patel, *Biochemistry* **1992**, 31, 8112–8119. b) F. Aboul-ela, *J. Mol. Bio.* **1994**, 243, 458–471. c) F. Aboul-ela, A. I. H. Murchie, D. M. J. Lilley, *Nature* **1992**, 360, 280–282.
- [12] a) C. Kang, X. Zhang, R. Ratliff, R. Moyzis, A. Rich, *Nature* **1992**, 356, 126–131. b) S. Haider, G. N. Parkinson, S. Neidle, *J. Mol. Bio.* **2002**, 320, 189–200.
- [13] G. N. Parkinson, M. P. H. Lee, S. Neidle, *Nature* **2002**, 417, 876–880.
- [14] Y. Wang, D. J. Patel, *Structure* **1993**, 1, 263–282.
- [15] J. L. Huppert, *Nucleic Acids Res.* **2005**, 33, 2908–2916.
- [16] a) E. H. Blackburn, *Science* **1990**, 249, 489–490. b) E. H. Blackburn, *Nature* **1991**, 350, 569–573.
- [17] W. E. Wright, V. M. Tesmer, K. E. Huffman, S. D. Levene, J. W. Shay, *Genes Dev.* **1997**, 11, 2801–2809.
- [18] D. J. Patel, *Nature* **2002**, 417, 807–808.
- [19] a) A. Rangan, *J. Biol. Chem.* **2000**, 276, 4640–4646. b) H. Li, Y. Liu, S. Lin, G. Yuan, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2445–2452. c) A. Siddiqui-Jain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 11593–11598. d) P. S. Shirude, L. Ying, S. Balasubramanian, *Chem. Commun.* **2008**, 2007–2009.
- [20] S. R. W. L. Chan, E. H. Blackburn, *Proc. Trans. R. Soc. B* **2004**, 359, 109–122.

- [21] a) N. Kim, M. Piatyszek, K. Prowse, C. Harley, M. West, P. Ho, G. Coviello, W. Wright, S. Weinrich, J. Shay, *Science* **1994**, 266, 2011–2015. b) M. A. Blasco, *Eur. J. Cell Biol.* **2003**, 82, 441–446.
- [22] A. J. Berdis, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2862–2879.
- [23] a) D. Sun, B. Thompson, B. E. Cathers, M. Salazar, S. M. Kerwin, J. O. Trent, T. C. Jenkins, S. Neidle, L. H. Hurley, *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 2113–2116. b) A. de Cian, L. Lacroix, C. Douarre, N. Temime-Smaali, C. Trentesaux, J.-F. Riou, J.-L. Mergny, *Biochimie* **2008**, 90, 131–155.
- [24] S. Sivakova, S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 9.
- [25] N. Hud, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, 11, 293–301.
- [26] P. L. C. Lefevre, M.-F. Palin, B. D. Murphy, *Endoc. Rev.* **2011**, 32, 694–712.
- [27] B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, 205, 698–699.
- [28] B. Lippert, *Cisplatin. Chemistry and biochemistry of a leading anticancer drug*, Verlag Helvetica Chimica Acta; Wiley-VCH, Zürich, Weinheim, New York, **1999**.
- [29] D. Lebowitz, R. Canetta, *Eur. J. Cancer* **1998**, 34, 1522–1534.
- [30] a) D. Zamble, *Trends Biochem. Sci.* **1995**, 20, 435–439. b) S. J. Lippard, U.-M. Ohndorf, M. A. Rould, Q. He, C. O. Pabo, *Nature* **1999**, 399, 708–712.
- [31] M. Cusumano, M. L. Di Pietro, A. Giannetto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1754–1758.
- [32] B. M. Zeglis, V. C. Pierre, J. K. Barton, *Chem. Commun.* **2007**, 4565–4579.
- [33] J. K. Barton, L. A. Basile, A. Danishefsky, A. Alexandrescu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, 81, 1961–1965.
- [34] K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2777–2796.
- [35] L. S. Lerman, *J. Mol. Bio.* **1961**, 3, 18–30.
- [36] H. Mürner, B. A. Jackson, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3007–3012.
- [37] K. K.-W. Lo, T. K.-M. Lee, J. S.-Y. Lau, W.-L. Poon, S.-H. Cheng, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 200–208.
- [38] M. J. Hannon, P. S. Green, D. M. Fisher, P. J. Derrick, J. L. Beck, S. J. Watt, S. F. Ralph, M. M. Sheil, P. R. Barker, N. W. Alcock et al., *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8000–8013.
- [39] H. Brederbeck, R. Gompper, G. Morlock, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 942–952.
- [40] R. R. Hunt, J. F. W. McOmie, E. R. Sayer, *J. Chem. Soc.* **1959**, 525.
- [41] J. d. Ans, E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag, Berlin [etc.], **1992**.
- [42] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6415–6422.
- [43] N. T. Huang, W. T. Pennington, J. D. Petersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 2011–2012.
- [44] K. J. Brewer, W. R. Murphy, S. R. Spurlin, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 882–884.
- [45] a) J. R. Allan, A. D. Paton, *Thermochimica Acta* **1993**, 214, 227–233. b) H. Grove, M. Julve, F. Lloret, P. E. Kruger, K. W. Tornroos, J. Sletten, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 325, 115–124.
- [46] M. K. Nazeeruddin, K. Kalyanasundaram, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4251–4259.

- [47] H. Grove, N. Å. Frøystein, L. J. Sæthre, J. Sletten, *J. Mol. Struct.* **2006**, *800*, 1–17.
- [48] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [49] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 348–350.
- [50] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 3073–3075.
- [51] N. W. Alcock, P. R. Barker, J. M. Haider, M. J. Hannon, C. L. Painting, Z. Pikramenou, E. A. Plummer, K. Rissanen, P. Saarenketo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1447–1462.
- [52] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1976, 1–24.
- [53] E. Constable, *Polyhedron* **1982**, *1*, 303–306.
- [54] E. A. Plumer, *Dissertation*, University of Birmingham, UK, **2001**.
- [55] J. T. Davis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 684–716.
- [56] K. Shin-ya, K. Wierzba, K.-i. Matsuo, T. Ohtani, Y. Yamada, K. Furihata, Y. Hayakawa, H. Seto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1262–1263.
- [57] Z. A. E. Waller, P. S. Shirude, R. Rodriguez, S. Balasubramanian, *Chem. Commun.* **2008**, 1467–1469.
- [58] C. M. Lombardo, I. S. Martínez, S. Haider, V. Gabelica, E. de Pauw, J. E. Moses, S. Neidle, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9116–9118.
- [59] E. M. Rezler, J. Seenisamy, S. Bashyam, M.-Y. Kim, E. White, W. D. Wilson, L. H. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9439–9447.
- [60] S. N. Georgiades, N. H. Abd Karim, K. Suntharalingam, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4114–4128.
- [61] A. Maraval, S. Franco, C. Vialas, G. Pratviel, M. A. Blasco, B. Meunier, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 921–927.
- [62] L. R. Keating, V. A. Szalai, *Biochemistry* **2004**, *43*, 15891–15900.
- [63] J. E. Reed, A. A. Arnal, S. Neidle, R. Vilar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5992–5993.
- [64] J. Talib, C. Green, K. J. Davis, T. Urathamakul, J. L. Beck, J. R. Aldrich-Wright, S. F. Ralph, *Dalton Trans.* **2008**, 1018–1026.
- [65] G. N. Parkinson, R. Ghosh, S. Neidle, *Biochemistry* **2007**, *46*, 2390–2397.
- [66] I. M. Dixon, F. Lopez, A. M. Tejera, J.-P. Estève, M. A. Blasco, G. Pratviel, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1502–1503.
- [67] A. Arola-Arnal, J. Benet-Buchholz, S. Neidle, R. Vilar, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11910–11919.
- [68] V. Gonzalez, T. Wilson, I. Kurihara, A. Imai, J. A. Thomas, J. Otsuki, *Chem. Commun.* **2008**, 1868–1870.
- [69] G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, J. P. García-Terán, P. Román, *Dalton Trans.* **2007**, 2669–2680.
- [70] D. F. Sava, V. C. Kravtsov, F. Nouar, L. Wojtas, J. F. Eubank, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3768–3770.
- [71] C. H. Görbitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2004**, *60*, 569–577.
- [72] G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, J. P. García-Terán, P. Román, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5367–5382.

- [73] J. Brown, M. J. S. Dewar, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, 221–224.
- [74] G. Denti, S. Campagna, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4750–4758.
- [75] S. W. Magennis, A. Habtemariam, O. Novakova, J. B. Henry, S. Meier, S. Parsons, I. D. H. Oswald, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5059–5068.
- [76] R. L. Williams, H. N. Toft, B. Winkel, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4394–4400.
- [77] Y.-Y. Ng, C.-M. Che, *New J. Chem.* **1996**, 781–789.
- [78] P. Delir Kheirollahi Nezhad, F. Azadbakht, V. Amani, H. R. Khavasi, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, *64*, m575.
- [79] S. Rubino, P. Portanova, A. Albanese, G. Calvaruso, S. Orecchio, G. Fontana, G. Stocco, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1473–1482.
- [80] D. J. Chesnut, A. Kusnetzow, R. R. Birge, J. Zubieta, *Inorg. Chem* **1999**, *38*, 2663–2671.
- [81] X. Cai, M. P. Donzello, E. Viola, C. Rizzoli, C. Ercolani, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7086–7098.
- [82] E. Rotondo, A. Rotondo, F. Nicolò, M. Di Pietro, M. Messina, M. Cusumano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4710–4717.
- [83] M. Cusumano, M. L. Di Pietro, A. Giannetto, F. Nicolò, B. Nordén, P. Lincoln, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2416–2421.
- [84] J. R. Stork, D. Rios, D. Pham, V. Bicocca, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3466–3472.
- [85] B. R. Clare, C. S. McInnes, A. G. Blackman, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, m2042.
- [86] A. Hazell, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2081–2083.
- [87] H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419–1439.
- [88] H.-J. Schneider, A. K. Yatsimirsky, *Principles and methods in supramolecular chemistry*, John Wiley, Chichester, **2000**.
- [89] D. Quiñonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389–3392.
- [90] a) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 68. b) A. Frontera, P. Gamez, M. Mascals, T. J. Mooibroek, J. Reedijk, *Angew. Chem. Int. Ed* **2011**, *50*, 9564–9583.
- [91] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1344–1348.
- [92] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10009–10014.
- [93] M. A. Spackman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1769–1797.
- [94] O. B. Berryman, V. S. Bryantsev, D. P. Stay, D. W. Johnson, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 48–58.
- [95] B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417–2428.
- [96] V. S. Bryantsev, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8282–8283.
- [97] Rodrigo S. Bitzer, Rosane A. S. San Gil, Carlos A. L. Filgueiras, *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1600–1604.

- [98] W. M. Teles, N. L. Speziali, C. A. Filgueiras, *Polyhedron* **2000**, *19*, 739–742.
- [99] a) C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky, F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1411–1415. b) T. Schrader, M. Fokkens, F.-G. Klärner, J. Polkowska, F. Bastkowski, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10227–10237.
- [100] M. Kirsch, P. Talbiersky, J. Polkowska, F. Bastkowski, T. Schaller, H. de Groot, F.-G. Klärner, T. Schrader, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2886–2890.
- [101] J. Granifo, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 263–270.
- [102] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [103] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [104] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104 1-19.
- [105] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752–6754.
- [106] a) J.-M. Lehn in *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1973**. b) J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [107] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036. b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [108] J. N. Davidson, W. E. Cohn, *Progress in nucleic acid research and molecular biology*, Academic Press, New York, London, **1967**.
- [109] A. Rodger, B. Nordén, *Circular dichroism and linear dichroism*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1997**.
- [110] D. M. Gray, J.-D. Wen, C. W. Gray, R. Repges, C. Repges, G. Raabe, J. Fleischhauer, *Chirality* **2008**, *20*, 431–440.
- [111] W. C. Tse, D. L. Boger, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 61–69.
- [112] J. B. Le Pecq, C. Paoletti, *Anal. Biochem.* **1966**, *17*, 100–107.
- [113] a) L. G. Lee, C.-H. Chen, L. A. Chiu, *Cytometry* **1986**, *7*, 508–517. b) J. Nygren, N. Svanvik, M. Kubista, *Biopolymers* **1998**, *46*, 39–51.
- [114] S. A. Latt, G. Stetten, L. A. Juergens, H. F. Willard, C. D. Scher, *J. Histochem. Cytochem.* **1975**, *23*, 493–505.
- [115] Y. Wang, D. Patel, *J. Structure* **1993**, *1*, 263.
- [116] T. Simonsson, M. Kubista, P. Pecinka, *Nucl. Acids Res.* **1998**, *26*, 1167–1172.
- [117] A. Ambrus, *Nucl. Acids Res.* **2006**, *34*, 2723–2735.
- [118] K. N. Luu, A. T. Phan, V. Kuryavyi, L. Lacroix, D. J. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9963–9970.
- [119] E. S. Baker, J. T. Lee, J. L. Sessler, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2641–2648.
- [120] a) I. Meistermann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5069–5074. b) A. Oleksi, A. G. Blanco, R. Boer, I. Usón, J. Aymamí, A. Rodger, M. J. Hannon, M. Coll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1227–1231.
- [121] J. Malina, M. J. Hannon, V. Brabec, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10408–10414.
- [122] A. Galstyan, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2010**.
- [123] Stephanie Seidel, *Bachelor Arbeit*, Technische Universität Dortmund, **2007**.

- [124] M. Mounir, J. Lorenzo, M. Ferrer, M. J. Prieto, O. Rossell, F. X. Avilès, V. Moreno, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 660–666.
- [125] N. Das, P. J. Sanz Miguel, A. Khutia, M. Lazar, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 9120–9122.
- [126] C.D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [127] M. A. Galindo, D. Olea, M. A. Romero, J. Gómez, P. del Castillo, M. J. Hannon, A. Rodger, F. Zamora, J. A. R. Navarro, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5075–5081.
- [128] S. R. Gallagher (Ed.) *Current Protocols in Molecular Biology*, Greene and Wiley-Interscience, New York, **1994**.
- [129] D. M. Gray, R. L. Ratliff, M. R. Vaughan in *Methods in Enzymology : DNA Structures Part A: Synthesis and Physical Analysis of DNA* (Ed.: J. E. D. David M.J. Lilley), Academic Press, **1992**.
- [130] D. M. Gray, S.-H. Hung, K. H. Johnson in *Methods in Enzymology : Biochemical Spectroscopy* (Ed.: Kenneth Sauer), Academic Press, **1995**.
- [131] M. Kubista, B. Aakerman, B. Norden, *J. Phys. Chem.* (**1988**, *92*, 2352–2356).
- [132] B. Nordén, F. Tjerneld, *Biopolymers* **1982**, *21*, 1713–1734.
- [133] a) B. C. Behrens, T. C. Hamilton, H. Masuda, K. R. Grotzinger, J. Whang-Peng, K. G. Louie, T. Knutsen, W. M. McKoy, R. C. Young, R. F. Ozols, *Cancer Res.* **1987**, *47*, 414–418. b) H. Masuda, R. F. Ozols, G.-M. Lai, A. Fojo, M. Rothenberg, T. C. Hamilton, *Cancer Res.* **1988**, *48*, 5713–5716.
- [134] J. Fogh, W. C. Wright, J. D. Loveless, *J. Natl. Cancer Inst.* **1977**, *58*, 209–214.
- [135] R. Cailleau, R. Young, M. Olivé, W. J. Reeves, *J. Natl. Cancer Inst.* **1974**, *53*, 661–674.
- [136] C. Yung-Chi, W. H. Prusoff, *Biochem. Pharmacol.* **1973**, *22*, 3099–3108.
- [137] A. M. Brzozowski, A. C. W. Pike, Z. Dauter, R. E. Hubbard, T. Bonn, O. Engström, L. Öhman, G. L. Greene, J.-Å. Gustafsson, M. Carlquist, *Nature* **1997**, *389*, 753–758.
- [138] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5757>.
- [139] W. R. Miller, *Estrogen and breast cancer*, R.G. Landes Co., Austin, **1996**.
- [140] E. R. Levin, *Molecular Endocrinology* **2005**, *19*, 1951–1959.
- [141] H. I. Jensen, H. I. Jacobson, *Biological Activities of Steroids in Relation to Cancer*, Academic Press, New York, **1960**.
- [142] a) B. Ferber, S. Top, A. Vessières, R. Welter, G. Jaouen, *Organometallics* **2006**, *25*, 5730–5739. b) D. Osella, O. Gambino, C. Nervi, E. Stein, G. Jaouen, A. Vessieres, *Organometallics* **1994**, *13*, 3110–3114.
- [143] P. Wu, E. L.-M. Wong, D.-L. Ma, G. S.-M. Tong, K.-M. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3652–3656.
- [144] A. T. Ansevin, D. L. Vizard, B. W. Brown, J. McConathy, *Biopolymers* **1976**, *15*, 153–174.
- [145] D.-L. Ma, T. Y.-T. Shum, F. Zhang, C.-M. Che, M. Yang, *Chem. Commun.* **2005**, 4675–4677.
- [146] C. Sanchez Cano, *Dissertation*, University of Birmingham, UK, **2009**.

- [147] P. Barker, *Dissertation*, University of Warwick, UK, **2001**.
- [148] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759–2767.
- [149] R. Büchner, C. T. Cunningham, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 711–718.
- [150] L. Holland, W.-Z. Shen, P. von Grebe, P. J. Sanz Miguel, F. Pichierri, A. Springer, C. A. Schalley, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2011**, 5159–5161.
- [151] R. Lumry, E. L. Smith, R. R. Glantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4330–4340.
- [152] R. Tribolet, H. Sigel, *FEBS J.* **1987**, *163*, 353–363.
- [153] R. B. Martin, *Science* **1963**, *139*, 1198–1203.
- [154] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [155] Oxford Diffraction, *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, **2008**.
- [156] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS (VMS)*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, USA, **1990**.
- [157] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, program for crystal refinement*, Universität Göttingen, Deutschland, **1993**.
- [158] A.L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
- [159] S.R. Hall, F.R. Allen, I.D. Brown, *Acta Crystallogr.* **1991**, *47*, 655.
- [160] L.R. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [161] *Mercury 2.4.5*, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, **2001**.
- [162] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [163] a) *TURBOMOLE V6.1*, University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Turbomole GmbH (since 2007), **2009**. b) K. Eichkorn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [164] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [165] R. D. Wells, J. E. Larson, R. C. Grant, B. E. Shortle, C. R. Cantor, *J. Mol. Biol.* **1970**, *54*, 465–497.
- [166] a) S. C. Dhara, *Indian. J. Chem.* **1970**, *8*, 193–194. b) G. Raudaschl, B. Lippert, J. D. Hoeschele, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *78*, L43.
- [167] a) H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2328. b) F. Basolo, J. C. Bailar, B. R. Tarr, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2433–2438.
- [168] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1934**, 965.

B: Übersicht über die beschriebenen Verbindungen

Übersicht über die beschriebenen Verbindungen

1	#	$[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-pmdc})\}]^{2+}$
1A		$[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-pmdc})\}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	#	$[\{\text{Pt}(\text{en})_2(\mu\text{-pmdc})\}]^{2+}$
3	#	$[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-pzdc})\}]^{2+}$
3A	#	$[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-pzdc})\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	#	$[\{\text{Pt}(\text{en})_2(\mu\text{-pzdc})\}]^{2+}$
4A		$[\{\text{Pt}(\text{en})_2(\mu\text{-pzdc})\}(\text{NO}_3)_2$
4B		$[\{\text{Pt}(\text{en})_2(\mu\text{-pzdc})\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	#	$[\{\text{Pt}(\text{en})_2(\mu\text{-}N1, N1':N4, N1''\text{-bppy})\}]^{4+}$
6	#	$[\text{Pt}(\text{en})(N1, N1'\text{-bppy})]^{2+}$
7	#	$[\text{Pt}(\text{bpy})(N1', N1''\text{-bppy})]^{2+}$
7A		$[\text{Pt}(\text{bpy})(N1', N1''\text{-bppy})](\text{PF}_6)_2$
7B		$[\text{Pt}(\text{bpy})(N1', N1''\text{-bppy})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7C		$[\text{Pt}(\text{bpy})(N1', N1''\text{-bppy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	#	$\textit{trans}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}]^{4+}$
8A		$\textit{trans}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 3\text{CHCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8B	#	$\textit{trans}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
9	#	$\textit{cis}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}]^{4+}$
9A		$\textit{cis}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
9B	#	$\textit{cis}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
10	#	$\{\textit{cis}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}] \cdot [\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}^{4+}$
10A		$\{\textit{cis}\text{-}[\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(\mu\text{-}N1', N1''\text{-bppy})\}] \cdot [\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]\}(\text{BF}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
11	*	$\{\textit{cis}\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{bpz})_3]\}(\text{NO}_3)_6$
12	*	$\{\textit{cis}\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{bpz})_4]\}(\text{SO}_4)_4$
13	*	$[\{\{\text{Pt}(\text{bpy})_2(N3, O4\text{-bMeUMe})\}_2\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
14	*	$[\{\{\text{Pd}(\text{bpy})_2(N3, O4\text{-bMeUMe})\}_2\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15	#	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{biptpy})(\text{EEtpy})]^{2+}$
16		$[\text{Pt}(\text{biptpy})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{MeCN})\text{Cl}_3]$
17	‡	$[\text{Pt}(\text{biptpy})(\text{EE})]^+$

= NMR-spektroskopisch charakterisiert

* = nicht erstmalig beschrieben

‡ = Synthese nicht durchgeführt

C: Zweidimensionale NMR-Spektren

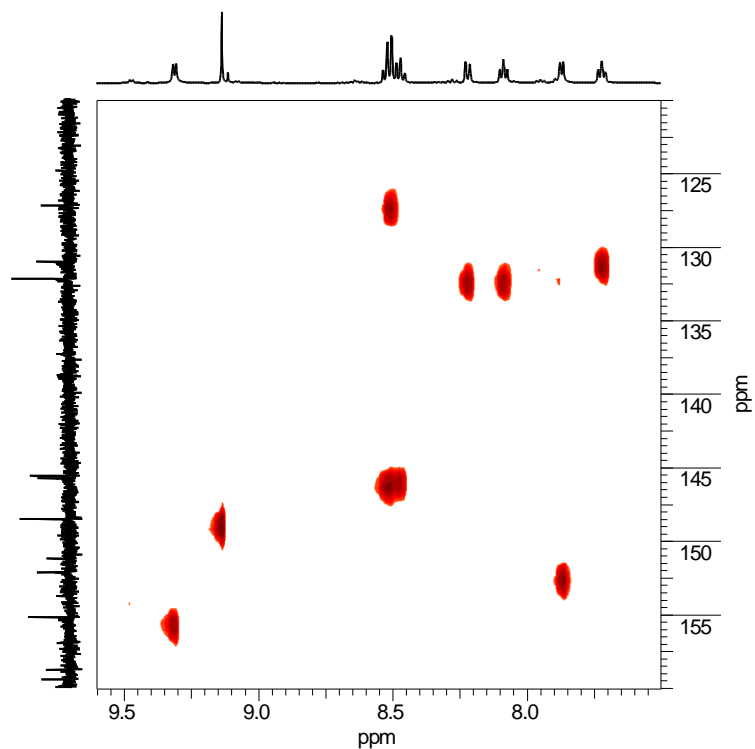


Abb. C.1: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **7** in D_2O , pD = 8.4, Standard TSP, 500 MHz.

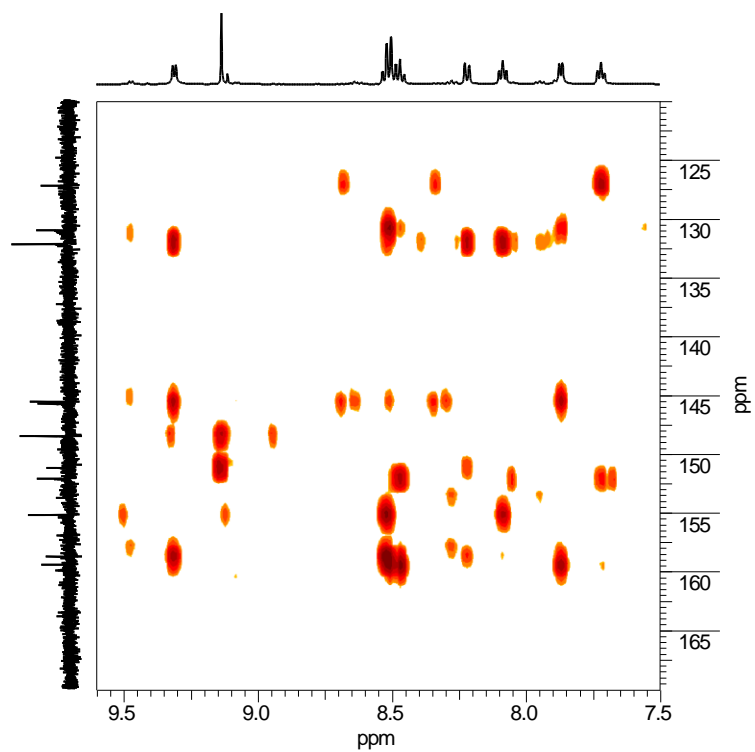


Abb. C.2: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von **7** in D_2O , pD = 8.4, Standard TSP, 500 MHz.

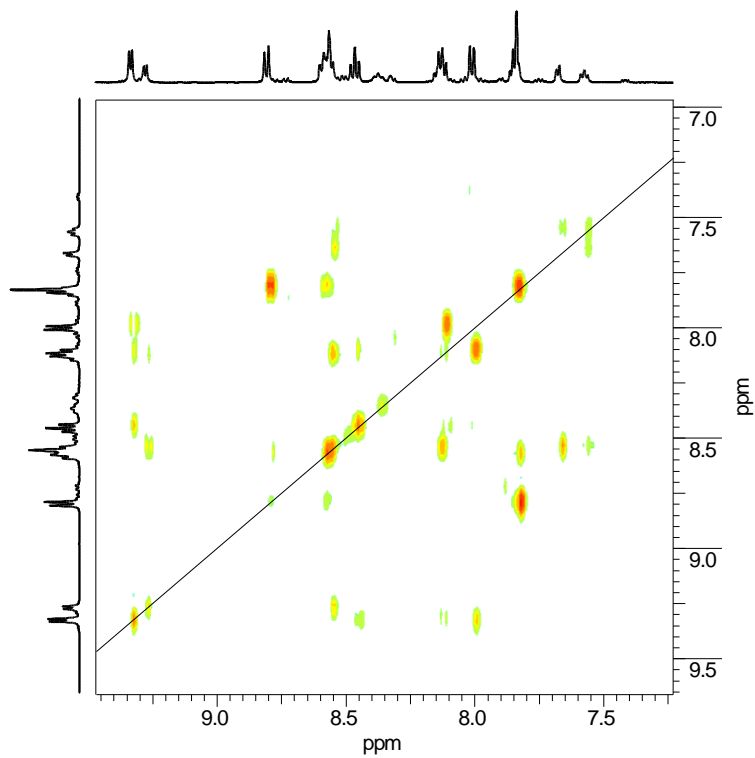


Abb. C.3: ¹H,¹H-TOCSY-NMR-Spektrum von **8A** in DMSO-*d*₆, 500 MHz.

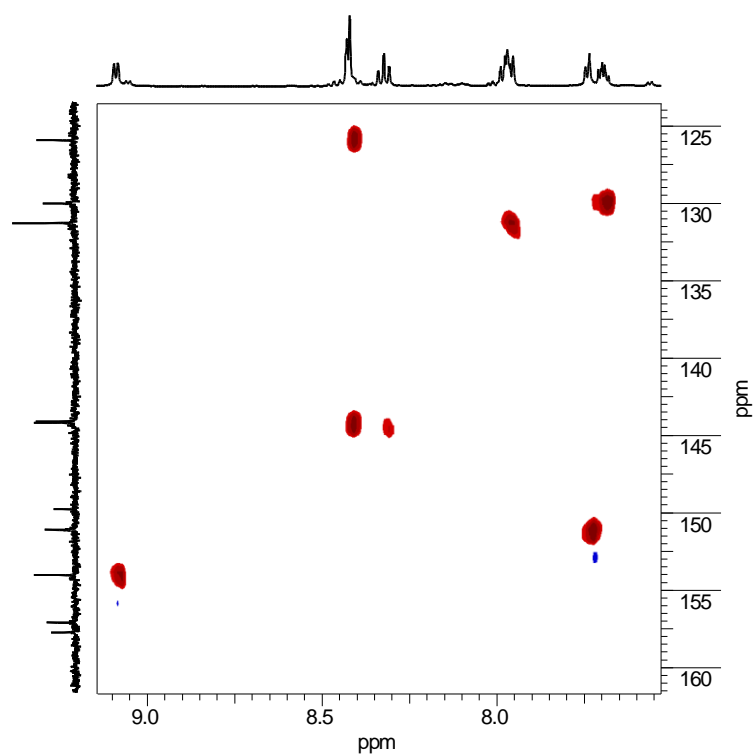


Abb. C.4: ¹H,¹³C-HSQC-NMR-Spektrum von **8A** in MeCN-*d*₃, 500 MHz.

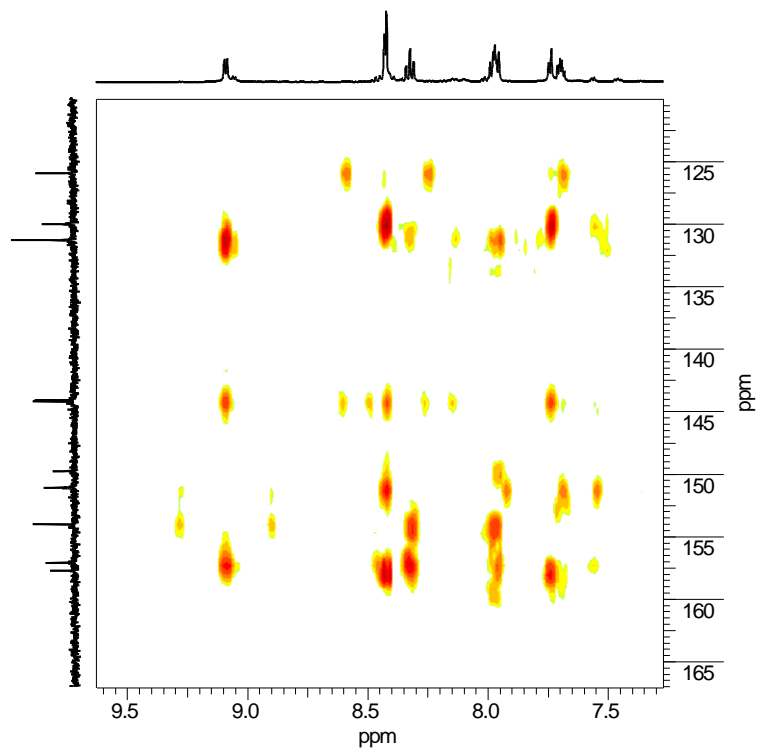


Abb. C.5: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum von **8A** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

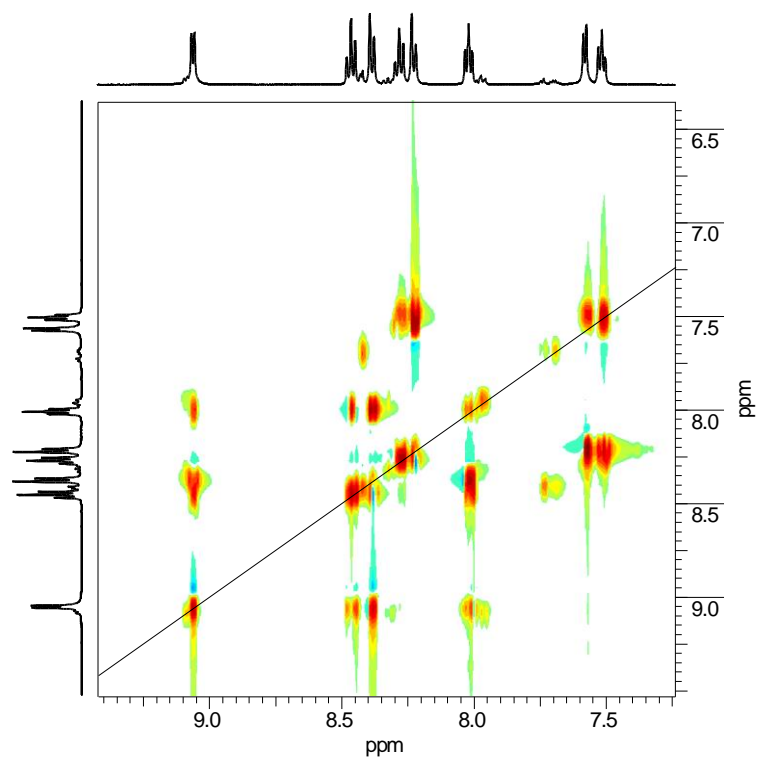


Abb. C.6: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-NMR-Spektrum von **9A** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

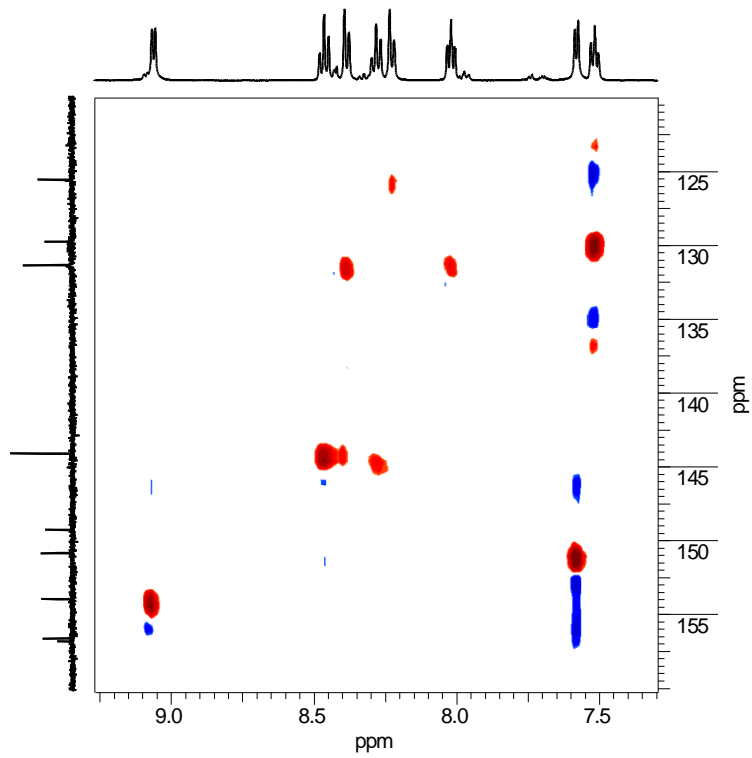


Abb. C.7: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **9A** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

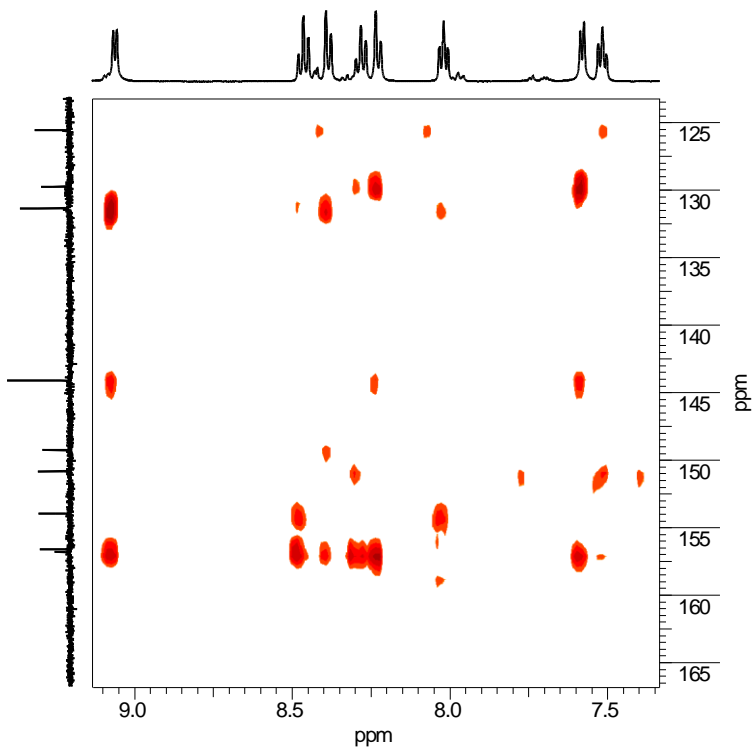


Abb. C.8: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von **9A** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

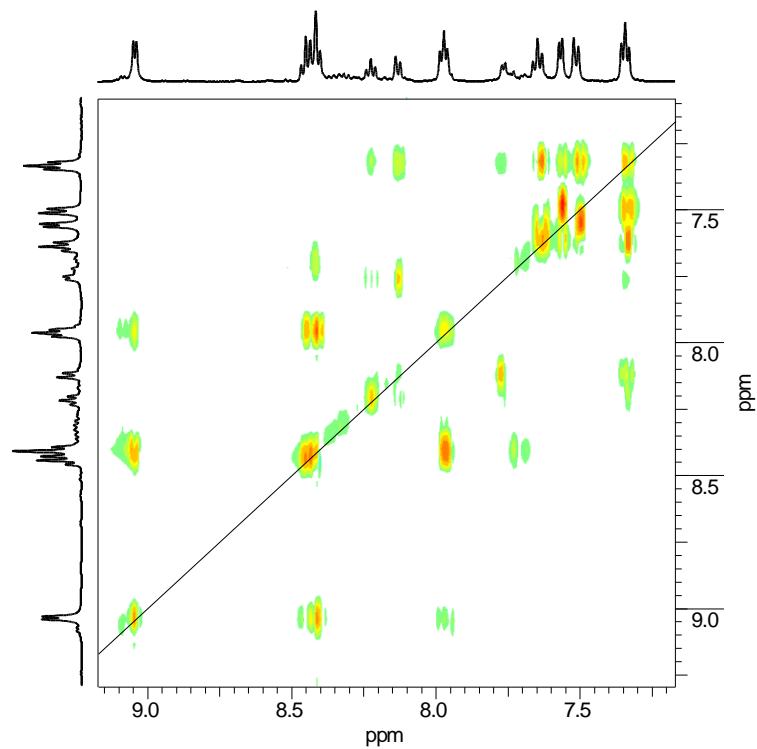


Abb. C.9: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -TOCSY-NMR-Spektrum von **10** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

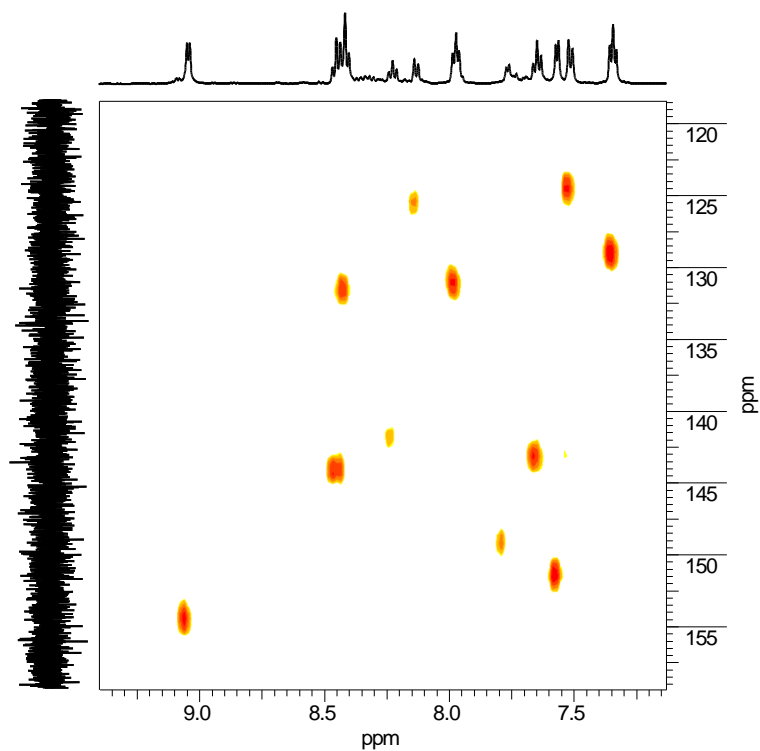


Abb. C.10: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektrum von **10** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

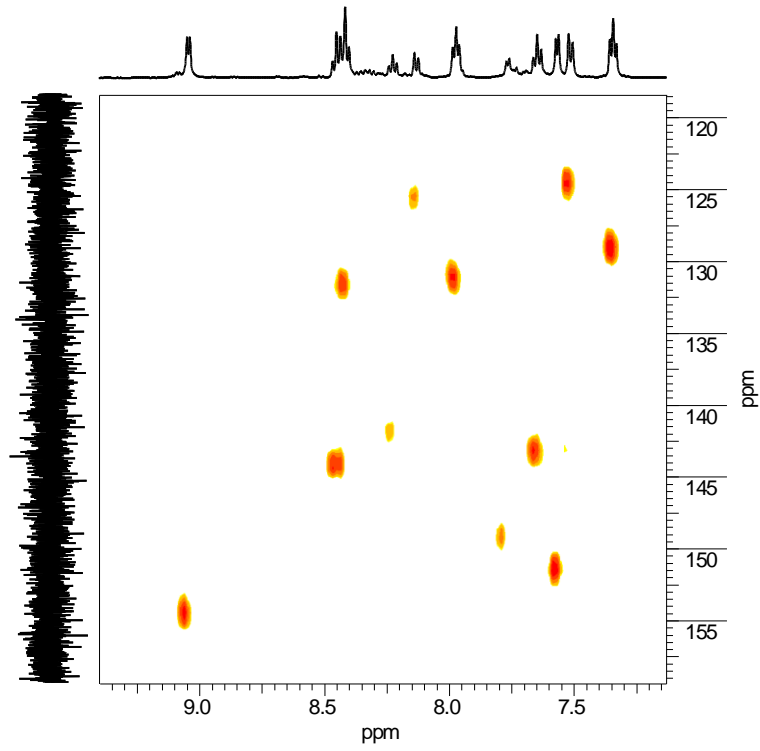


Abb. C.11: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von **10** in $\text{MeCN-}d_3$, 500 MHz.

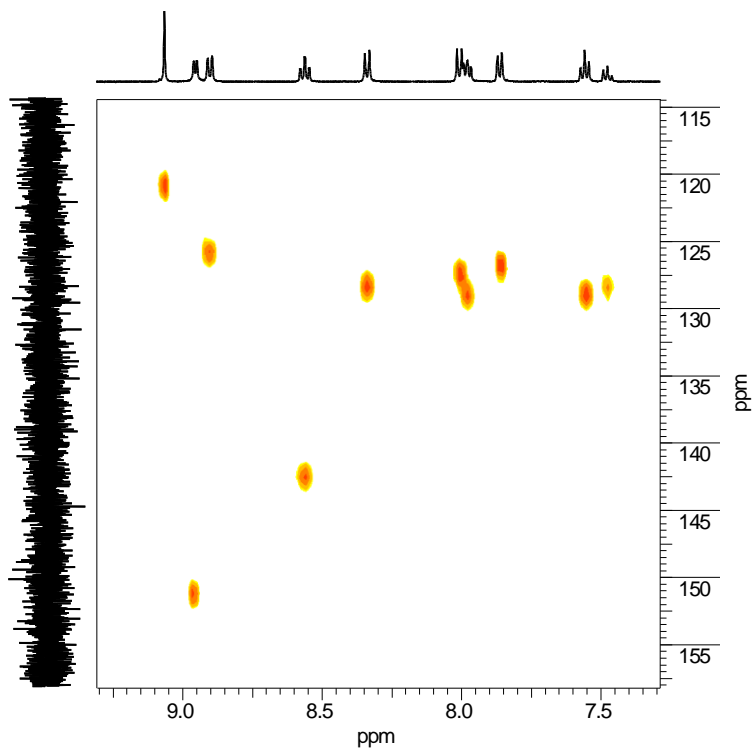


Abb. C.12: ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **16** in $\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz.

Anhang

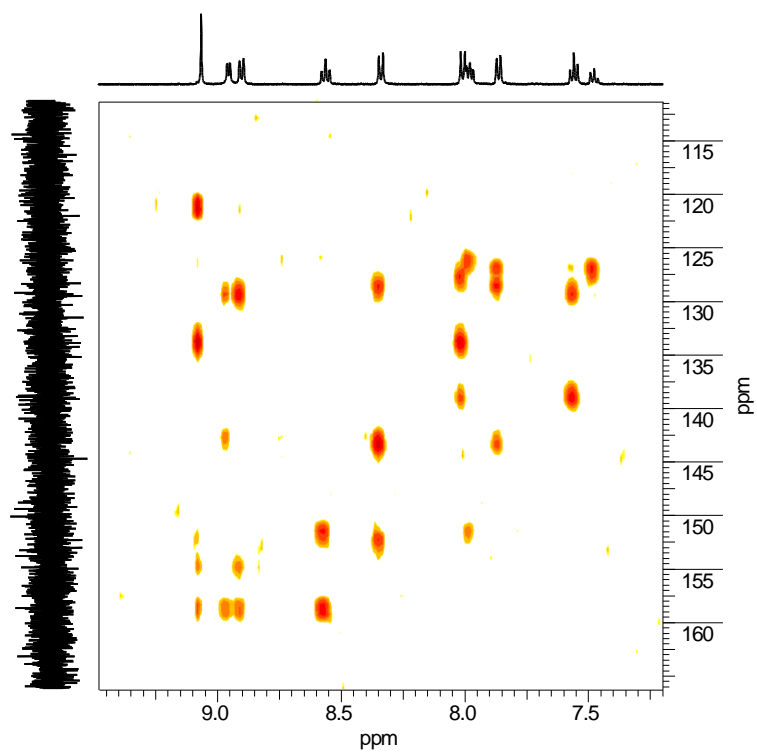


Abb. C.13: ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von **16** in DMSO- d_6 , 500 MHz.

Lebenslauf

Name Carl-Philipp August Georg von Grebe
Geburtsdatum 5. Juni 1982
Geburtsort Celle
Nationalität Deutsch
Familienstand ledig

Schulbildung

1988 - 1992 Städtische Grundschule, Dortmund Mengede
1992 - 2001 Heinrich-Heine-Gymnasiums, Dortmund Nette
23.6.01 allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1.11.01 – 31.7.02 Grundwehrdienst im Sanitätsregiment 7, Hamm

Hochschulbildung

1.10.02 Beginn des Diplomstudiengangs Chemie an der Universität Dortmund
1.4.04 – 30.9.07 Studienstipendium der Begabtenförderung der Konrad-Adenauer-Stiftung
1.4.07 – 9.11.07 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. C. M. Niemeyer, Universität Dortmund
9.11.2007 Abschluss des Diplomstudiums mit dem Hauptdiplom
15.1.08 – 24.1.12 Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. B. Lippert, TU Dortmund
15.1.08 – 31.3.11 Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft an der TU Dortmund
1.4.11 – 31.10.11 Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter an der TU Dortmund
1.4.08 – 31.3.11 Promotionsstipendium der Graduiertenförderung der Konrad-Adenauer-Stiftung
1.4.09 – 30.9.09 Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Hannon, University of Birmingham

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

