

**Aufbau di- und polynuklearer Metallkomplexe mit
1-Methylcytosin-Modellnucleobasen: Strukturen,
Bindungsverhältnisse und Katalyse-Effekte ihrer Bildung**

Lu Yin

**Aufbau di- und polynuklearer Metallkomplexe mit
1-Methylcytosin-Modellnucleobasen: Strukturen,
Bindungsverhältnisse und Katalyse-Effekte ihrer Bildung**

Lu Yin

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

Referent

Prof. Dr. B. Lippert

Korreferent

Prof. Dr. J. Müller

Tag der Prüfung

24.08.2011

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2008 bis Juli 2011 am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer

Herrn Professor Dr. B. Lippert

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

Sowie Herrn Professor Dr. J. Müller für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt außerdem

- allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die immerwährende Diskussionsbereitschaft,
- Herrn Prof. Dr. Pablo Juan Sanz Miguel und Frau Dr. Wei-Zheng Shen für die Messung und Verfeinerung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, sowie Frau Dr. Francisca Alberti Aguilo für die die Messung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen,
- Herrn Dr. Hiller und Frau Nettelbeck für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren,
- Herrn Markus Hüffner für die Aufnahme der Elementaranalysen,
- Dr. Gabriele Trötscher-Kaus und Philipp von Grebe für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeit,
- Frau Birgit Thormann und Frau Michaela Markert für ihre stete Hilfsbereitschaft,
- Herrn Philipp von Grebe, Dr Susanne Ibanez, Dr. Francisca Alberti, Dr. Wei-Zheng Shen und Dr. Diego Motagner für das angenehme Klima im Labor,
- Philipp von Grebe und Sabine Siebel für die tolle Stimmung im Büro,
- meinen Auszubildenden Hannah Koppetz und Lars Burgmann für ihre tatkräftige Zusammenarbeit,
- meiner Forschungspraktikantin Elina Nürnberg und meiner Bachelorstudentin Melanie Berghaus für ihre Mitarbeit,
- Herrn Paul Bandur für seine Geduld und Rücksichtnahme während der Anfertigung,
- Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben.

谨以此文献给我的父亲和母亲

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.1.1	Wechselwirkungen von Metallionen mit Nucleinsäuren.....	1
1.1.2	Supramolekulare Chemie	2
1.1.3	Pd-katalysierte Reaktionen	3
1.2	Zielsetzung	5
	Literaturverzeichnis	6
2	Verwendete Liganden und einige Ausgangsstoffe	8
2.1	1-Methylcytosin.....	8
2.2	Ethylendiamin (en)	11
2.3	N, N, N', N' - Tetramethylethylendiamin (tmeda).....	11
2.4	2,2'-Bipyridin (bpy).....	12
2.5	Der Komplex [(bpy)PtCl ₂].....	13
2.6	Pt-Komplexe mit 1-MeC	14
	Literaturverzeichnis	15
3	Studien zur Bildung des Kopf-Schwanz-Pt(II)-Dimers	16
3.1	Ein neues Konzept zur Darstellung des Kopf-Schwanz-Pt(II)-Dimers durch Pd ^{II} - Katalyse	16
3.2	Umsetzung von <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC-N3)(H ₂ O)] ²⁺ (1) mit [(tmeda)Pd(H ₂ O) ₂] ²⁺	21
3.3	Umsetzung von <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC-N3)(H ₂ O)] ²⁺ (1) mit [(tmeda)Pd(H ₂ O) ₂] ²⁺ und Ag ⁺	24
3.4	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC ⁻ -N3,N4)(μ-OH)Pd(tmeda)] Ag ₂ (NO ₃) ₄ · H ₂ O (3)	26
3.5	Koordination von Ag ^I an <i>cis-ht</i> -[{(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC ⁻ -N3,N4)} ₂] ²⁺ (2).....	30
3.6	Katalytischer Effekt des Pd ^{II} -Komplexes bei der Bildung des Kopf-Schwanz-Pt(II)-Dimers ..	35
3.7	Möglicher Weg zum Kopf-Schwanz-Pt(II)-Dimer (Hypothese).....	37
3.8	Umsetzung von <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC-N3)(H ₂ O)] ²⁺ (1) mit <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(H ₂ O) ₂] ²⁺	39
3.9	Umsetzung von <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(1-MeC-N3)(H ₂ O)] ²⁺ (1) mit <i>cis</i> -[(NH ₃) ₂ Pt(H ₂ O) ₂] ²⁺ und Ag ⁺	41
3.10	Katalytischer Effekt des Pt ^{II} -Komplexes bei der Bildung des Kopf-Schwanz-Pt(II)-Dimer	47
	Literaturverzeichnis	50
4	Umsetzung von [(bpy)Pt(1-MeC-N3)(H₂O)]²⁺ (7) mit Pd^{II}-Komplexen	52
4.1	Darstellung eines bpyPtII-Komplexes mit N3-kordinierten 1-Methylcytosin-liganden	53
4.1.1	Synthese der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl]NO ₃ (6).....	53
4.1.2	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl]NO ₃ · 3 H ₂ O (6)	55

4.1.3	Versuch zur Darstellung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (7).....	56
4.2	Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (7) mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	58
4.3	Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (7) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	64
4.4	Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (7) mit $[(\text{bpy})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	65
4.5	Umsetzung von $[\{(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (12).....	70
	Literaturverzeichnis	72
5	Untersuchung der Affinität von <i>cis-ht</i>-$[\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2]^{2+}$ (2) zu verschiedenen Anionen	73
5.1	Eigenschaften von 2	73
5.2	Die Affinität von 2 zu den Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} im Festkörper.....	74
5.3	Wechselwirkungen zwischen <i>cis-ht</i> - $[\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2]^{2+}$ (2) und verschiedenen Anionen in Lösung	77
	Literaturverzeichnis	84
6.	Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})_2](\text{NO}_3)_2$ (13)	85
6.1	Eigenschaften des Komplexes $[(2,2' \text{-bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})_2](\text{NO}_3)_2$ (13).....	85
6.1.1	Die Rotamerenverteilung.....	85
6.1.2	Überblick der Koordinationsmöglichkeiten des Komplexes $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})_2](\text{NO}_3)_2$ (13) gegenüber $\text{a}_2\text{Pd}^{\text{II}}$	89
6.2	Umsetzung mit $(\text{en})\text{Pd}^{\text{II}}$	90
6.2.1	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung <i>cis-hh</i> - $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})_2\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (14)	95
6.2.2	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung 14	98
6.2.3	Koordination von Ag^+ an 14	99
6.3	Umsetzung mit $(\text{tmeda})\text{Pd}^{\text{II}}$	102
6.3.1	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung <i>ht</i> - $[\{(\text{bpy})\text{Pt}\}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})(\text{1-MeC}^- \text{-O2,N3,N4})_2\{\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{tmeda})\}\{\text{Pd}(\text{tmeda})\}](\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (16).....	104
6.3.2	Das Verhalten von 16 in Lösung	106
6.4	Umsetzung mit $(\text{bpy})\text{Pd}^{\text{II}}$	110
6.4.1	Röntgenstrukturanalyse der Verbindung <i>ht</i> - $[\{(\text{bpy})\text{Pt}\}(\text{1-MeC}^- \text{-O2,N3,N4})_2\{\text{Pd}(\text{bpy})\}_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 10.75 \text{H}_2\text{O}$ (18)	112
6.4.2	Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung (18).....	115
	Literaturverzeichnis	118
7	Zusammenfassung	119
8	Experimenteller Teil	125
8.1	Messgeräte und Aufnahmebedingungen	125
8.1.1	NMR-Spektroskopie.....	125
8.1.1.1	Aufnahme der Spektren.....	125

8.1.1.2	Bestimmung von Assoziationskonstanten mit konzentrationsabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie	125
8.1.2	Elementaranalyse.....	126
8.1.3	pD-/pH-Wert-Bestimmungen	126
8.1.4	Röntgenstrukturanalyse	127
8.1.5	IR-Spektroskopie.....	127
8.2	Ausgangsverbindungen	127
8.3	Präparative Vorschriften.....	129
	Literaturverzeichnis	139
9	Kristalldaten und Details zur Messung und Strukturverfeinerung.....	140
10	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	154
11	Verzeichnis der beschriebenen Verbindungen	155

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

1.1.1 Wechselwirkungen von Metallionen mit Nucleinsäuren

DNA ist ein lineares Polymer von Nucleotiden, in dem Zucker-Phosphat-Reste über die 3'- und 5'-Positionen der Zuckereinheiten verknüpft sind.^[1] Bei physiologischem pH-Wert liegt die DNA als Polyanion vor. Metallionen sind in Zellen als Gegenionen erforderlich, um die negative Ladung der anionischen Polynucleotide zu kompensieren.^[2] Dabei handelt es sich im Allgemeinen um Alkalimetallionen, wie etwa K^+ , Na^+ sowie das Erdalkalimetallion Mg^{2+} .^[3-4] Aber auch Übergangsmetallkationen können an Nucleinsäuren koordinieren und z.B. krankhafte Veränderungen in den Zellen hervorrufen. Es kann zum Beispiel zu Metallvergiftungen oder zu Mutagenität kommen.^[5] Umgekehrt kann eine Metallkoordination auch cancerostatische Effekte haben und somit positiv wirken. Ein Beispiel ist Cisplatin. Cisplatin ist derzeit eines der wirksamsten Antitumormittel auf dem Markt. Der Wirkstoff Cisplatin wird bei verschiedenen bösartigen Tumoren (z.B. Eierstockkrebs, Lungenkrebs, Hodenkrebs, Harnblasenkrebs) erfolgreich eingesetzt. Es bindet direkt an die DNA und knickt die Doppelhelix ab (Abb. 1). Das Protein HMG erkennt den Winkel und bindet an die von Cisplatin geknickte DNA. Das Protein verhindert, dass die DNA sich reparieren kann. Es kommt zur Apoptose und die Tumorzelle stirbt ab.^[6] Die Derivate von Cisplatin, wie Carboplatin und *R,R'*-Oxaliplatin (in Abb. 2), zeigen ebenfalls eine Antitumor-Aktivität.^[8]

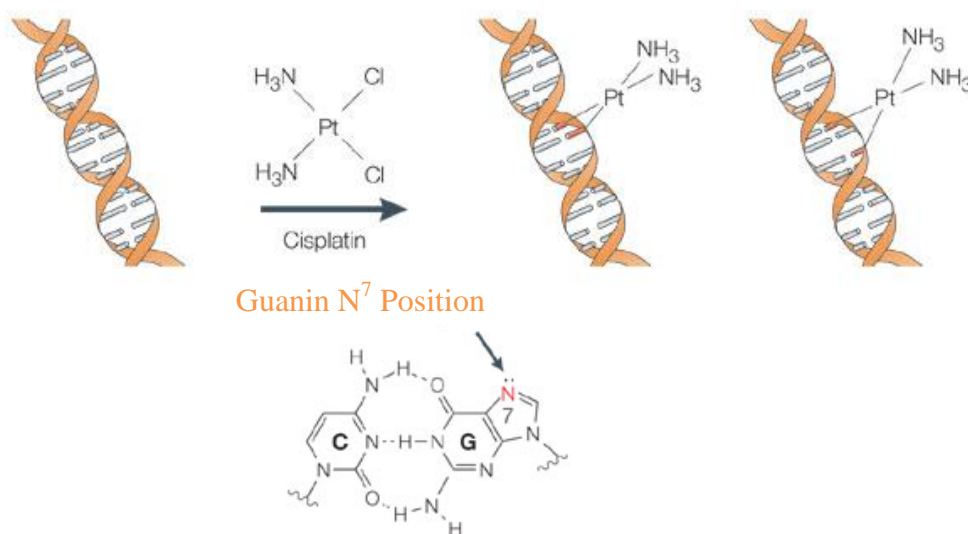


Abb. 1: Koordinationsmöglichkeiten von Cisplatin an DNA.^[7]

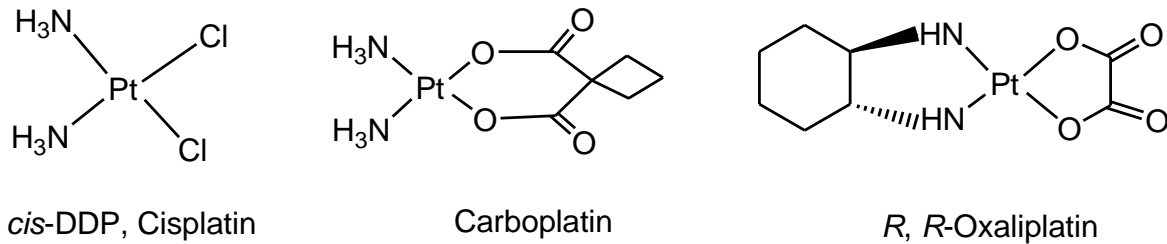


Abb. 2: Klinisch eingesetzte Platincyctostatika.^[8]

Weiterhin haben mehrkernige Platin-Pyrimidin-Blau-Verbindungen auch eine hohe antitumoraktive Wirkung und zeigen im Vergleich zu Cisplatin eine geringere Nephrotoxizität.^[8] Ihr Wirkmechanismus ist bisher nicht ganz verstanden. Denkbare Wechselwirkungen mit DNA könnten eine Abdissoziation von *cis*-(NH₃)₂Pt^{II}-Einheiten, Redox-Reaktion sowie die Bildung ionogener Assoziate aus kationischen Oligomeren (Pt-Blau) und anionischer DNA beinhalten.^{[9] [10]}

Neben den Platin-Pyrimidin-Blau-Verbindungen sind zweikernige Komplexe z.B. Diplatin(III)-Komplexe aussichtsreiche Substanzen für die nächste Generation von antitumoraktiven Metallkomplexen.^[11] Die zweikernigen Diplatin(III)-Komplexe werden aus zweikernigen Platin (II)-Komplexen dargestellt.^[12]

1.1.2. Supramolekulare Chemie

Jean-Marie Lehn definiert: „Supramolekulare Chemie ist die Chemie der intermolekularen Bindungen und beschäftigt sich mit Struktur und Funktion von Einheiten, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet werden. Molekulare Erkennung in diesen Übermolekülen, die bei der Rezeptor/Substrat-Bindung entstehen, beruht auf dem Prinzip der molekularen Komplementarität...“^{[13] [14]}

In der molekularen Chemie werden Moleküle durch kovalente Bindungen zwischen Atomen gebildet. In der supramolekularen Chemie bestehen die supramolekularen Komplexe aus zwei oder mehr Molekülen oder Ionen, deren Strukturen durch nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten werden.^[15] Nicht-kovalente Bindungen umfassen Ion-Ion-Wechselwirkungen, Ion-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Kation- π -Wechselwirkungen, Anion- π -Wechselwirkungen, π - π -Stapelungen und Van der Waals-Wechselwirkungen.^[16] Außerdem gehören auch relativ schwache kovalente Bindungen, wie koordinative Bindungen zwischen Metallionen und Liganden dazu.^[17]

Supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit Prozessen der Erkennung und der Selbstorganisation von Wirt-Gast-Systemen.^[18] Supramolekulare Selbstorganisation ist ein Prozess, in dem Moleküle sich spontan von wenigen oder vielen Komponenten hin zu diskreten oligomolekularen Supermolekülen oder zu erweiterten Anordnungen wie molekularen Schichten und Membranen selektiv zusammenlagern.^[19] Dabei spielt die Templat-Synthese in dieser spontanen, aber speziellen Selbstorganisation eine große Rolle.^[19] Diesen Templat-Synthesen liegt die Idee zugrunde, dass das Zentralion als eine Art Schablone für die umliegenden Liganden dient.^[20]

Die supramolekulare Chemie steht im engen Zusammenhang mit der bioorganischen und der bioanorganischen Chemie.^[21] Die Natur hat eine enorme Menge an hochspezifischen, selektiven und koordinativen Molekülen hervorgebracht, damit lebende Systeme sich in ihrer Umwelt erhalten, ernähren, atmen, sich reproduzieren und sich entwickeln können. Ein großer Teil der Chemie in lebenden biologischen Systemen basiert auf der supramolekularen Chemie.^[22] In der biologischen Chemie sind die supramolekularen Wirte Enzyme, Gene, Antikörper des Immunsystems und Ionophore. Die Gäste sind Substrate, Inhibitoren, Cofaktoren, Drogen und Antigene. Entsprechende biologische Phänomene beruhen auf supramolekularen Eigenschaften wie der molekularen Erkennung, der Selbstorganisation sowie thermodynamischen und kinetischen Effekten.^[23] Die Tatsache, dass die Natur eine so reiche und effiziente natürliche supramolekulare Chemie zeigt, ist eine enorme Motivation in der Natur realisierte Bindungsmuster analog auf künstliche zu übertragen. Aus diesem Grund hat man durch die Untersuchung von supramolekularen Verbindungen Einsicht in die anorganische Chemie gewonnen, unter anderem wurden von dem natürlichen Guanin-Quartett mit Alkalimetall-Kation im Zentrum analog künstliche Nukleobasequartette mit Metallen an der Peripherie und Anionen im Zentrum hergestellt.^[24]

1.1.3 Pd-katalysierte Reaktionen

Obwohl eine Reaktion thermodynamisch günstig ($\Delta G < 0$) sein kann, läuft diese ohne die Anwesenheit eines Katalysators in der Regel sehr viel langsamer oder gar nicht ab.^[25] Die Wirkungsweise eines Katalysators beruht darauf, dass sich der Mechanismus einer chemischen Reaktion durch einen Katalysator verändert. Dabei wird letztlich die Aktivierungsenergie der Reaktion verringert und die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.^[26] Eine wirklich katalytische Reaktion kann immer durch einen geschlossenen Kreisprozess dargestellt werden. Im Verlauf der Reaktion geht der Katalysator mit den

Systemen Zwischenverbindungen ein. Am Ende der chemischen Reaktion liegt der Katalysator wieder unverändert vor.^[26]

Vielfach werden Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren bei der Herstellung wichtiger Chemikalien eingesetzt. Dabei gehören Pd-Komplexe zu den populärsten. Richard F. Heck (USA), Ei-ichi Negishi (USA) und Akira Suzuki (JP) haben den Nobelpreis der Chemie 2010 für Palladium-katalysierte Kreuzkopplungen erhalten.

Normalerweise dienen Pd(0)-Verbindungen in der Arylaminierung als Katalysator. Man vermutet, dass der Mechanismus dieser Reaktion nach dem in Abb. 3 gezeigten Schema abläuft: Zuerst führt sie, durch die oxidative Addition von Pd(0) in die C-X-Bindung des Arylhalogenids zu einer Palladium(II)-Verbindung. Anschließend wird das Amin in der Gegenwart einer Base deprotoniert und koordiniert an den Pd(II)-Komplex. Dabei entsteht unter Abspaltung von HX eine Palladium-Amid-Verbindung. Schließlich wird die Pd(II)-Spezies, unter Freisetzung des Arylamins, zur Oxidationsstufe Null reduziert. Eine mögliche Nebenreaktion ist die β -Hydrideliminierung.^[27]

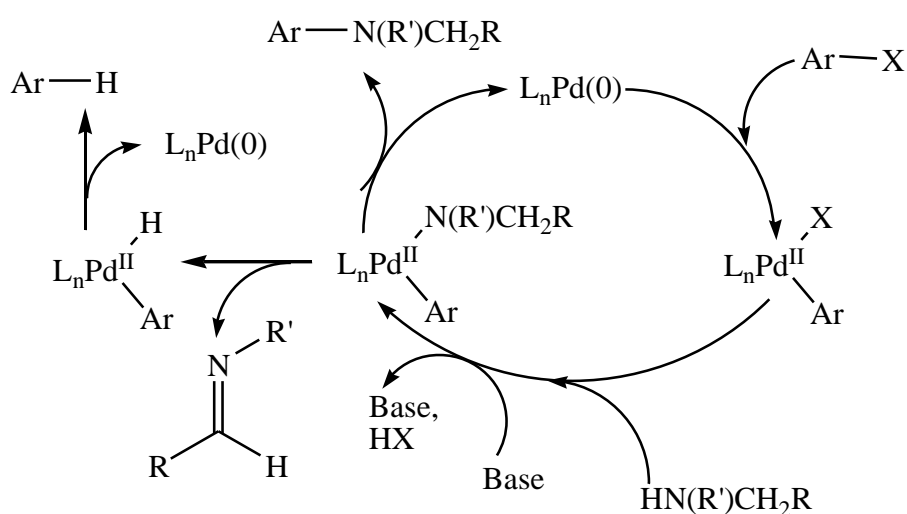


Abb. 3: Postulierter Mechanismus der Palladium-katalysierten Aminierung.^[28]

Die Synthese von zweikernigen oder mehrkernigen *cis*-Platinverbindungen ist wegen der Inertheit von Pt bislang problematisch. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, diese Synthese durch Pd-Katalyse zu erleichtern und entsprechende Zwischenprodukte zu isolieren sowie mögliche Mechanismen zu identifizieren.

1.2 Zielsetzung

Ziel meiner Arbeit ist es, elementare Prozesse der Koordination von Metallionen mit Nucleobasen und den daraus resultierenden Konsequenzen zu verstehen. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu einem vertieften Verständnis mechanistischer Aspekte der Bildung und des Verhaltens verschiedenen Platin- und Palladiumkomplexe des 1-Methylcytosins leisten.

Im ersten Teil wird die Darstellung zweikerniger 1-MeC⁻-verbrückter Platinkomplexe mit Hilfe der Katalyse durch Pd^{II} untersucht. Es soll insbesondere den folgenden Fragestellungen nachgegangen werden:

1. Wie läuft der Mechanismus der Pd^{II}-katalysierten Dimersynthese ausgehend von mononuklearen Komplexen ab?
2. Welche Strukturen und welche Eigenschaften besitzen die Zwischenprodukte?
3. Kann eine Pt^{II}-Spezies eine analoge katalysierende Rolle spielen?

Im zweiten Teil werden zweikernige, 1-MeC⁻-verbrückte Platinkomplexe im Hinblick auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen untersucht. Die duale Affinität des Dimers gegenüber Anionen und Kationen soll in Lösung und im Festkörper betrachtet werden.

Im dritten Teil soll das Koordinationsverhalten von *bis*-(1-MeC)Pt-Komplexen mit unterschiedlichen Pd-Spezies untersucht werden. Hierbei sollte die Reihe heteronuklearer Pt-Pd-Verbindungen erweitert werden. Außerdem steht die Frage nach der Anordnung der 1-MeC-Liganden der synthetisierten Pt-Pd-Verbindungen im Mittelpunkt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Elsevier, Spektrum Akad. Verl., München, **2010**.
- [2] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte (Hrsg.), *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [3] S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2238.
- [4] J. Shack, J. R. Jenkins, M. J. Thompsett, *J. Biol. Chem.* **1953**, *203*, 373.
- [5] R. B. Martin, *Met. Ions. Biol. Syst.* **1986**, *20*, 21.
- [6] D. B. Zamble, S. J. Lippard, *Trends Biochem. Sci.* **1995**, *20*, 435-439.
- [7] D. Wang, S. J. Lippard, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2005**, *4*, 307–320.
- [8] J. P. Davidson, P. J. Faber, R. G. Fischer, S. Mansy, H. J. Peresie, B. Rosenberg, L. vanCamp, *Cancer Chemother. Rep.*, Part 1 **1975**, *59*, 287.
- [9] J. D. Woollins, B. Rosenberg, *J. Inorg. Biochem.* **1983**, *19*, 41.
- [10] W. Bauer, S. L. Gonias, S.K. Kam, K. C. Wu, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1978**, *27*, 1571.
- [11] N. Farrell, Y. Qu. U. Bierbach, M. Valsecchi, E. Menta, in B. Lippert (Hrsg.), *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, Verlag Helvetica Chimica Acta Zürich **1999**, 479-496.
- [12] J. M. Asara, J. S. Hess, E. Lozada, K. R. Dunbar, J. Allidon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8-13.
- [13] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concept and Perspectives*, VCH, New York, **1995**.
- [14] L. J. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Pergamon, Oxford, **1996**.
- [15] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1992**, 21.
- [16] B. Olenyuk, A. J. Whiteford, A. Fechtenkötter, J. P. Stang, *Nature*, **1999**, *398*, 796.
- [17] J.-M. Lehn, *NATO ASI Ser., Ser. E* **1996**, *320*, 511.
- [18] L. V. Pecoraro, J. A. Stemmler, R. B. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, W. J. Kampf A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83.
- [19] A. C. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1072.
- [20] V. N. Gerbelev, B. V. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [21] J. Fuhrhop, *Bioorganische Chemie*, Thieme, Stuttgart **1982**.
- [22] J. W. Steed, J. L. Atwood *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, **2000**, 35.

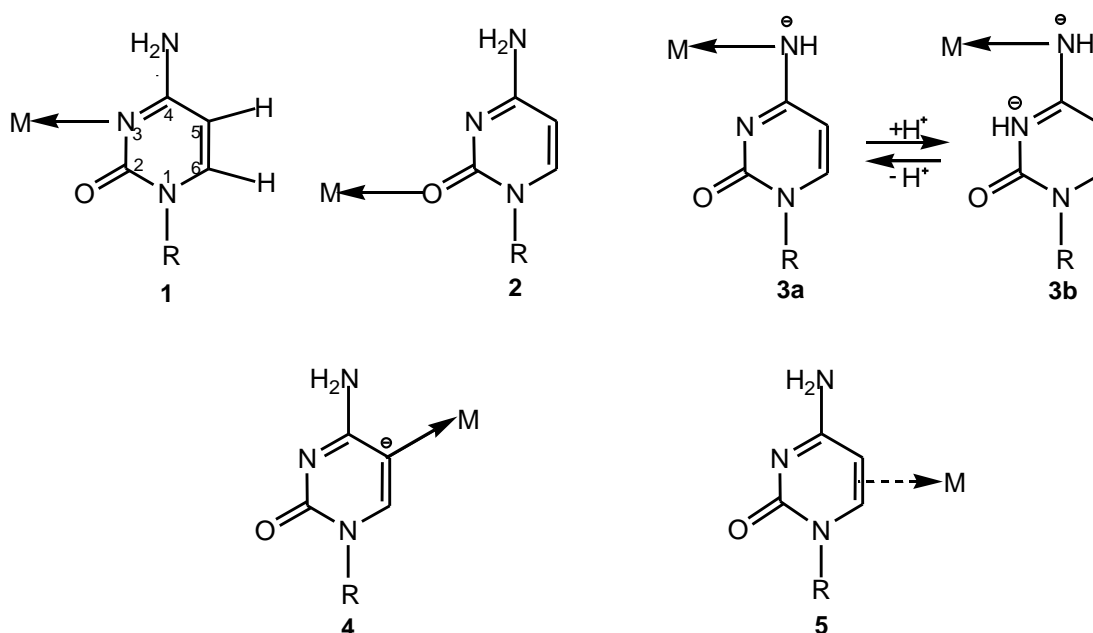
- [23] D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski, in *Comprehensive supramolecular Chemistry*, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, Pergamon (Hrsg.), New York **1996**, 42.
- [24] B. Lippert, *Vom Molekül zur Zelle-Forschung mit Impact*, (Schrift der Fakultät Chemie, TU Dortmund) **2010**, 14.
- [25] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Berlin· New York **1995**, 827.
- [26] H. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 197.
- [27] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456–1459.
- [28] J.-F. Marcoux, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1568–1569.

2. Verwendete Liganden und einige Ausgangsstoffe

2.1 1-Methylcytosin

1-Methylcytosin ist ein *N1*-methyliertes Cytosin, und wird als Modell für das in der DNA und RNA vorkommende Desoxycytidin bzw. Cytidin verwendet.

1-Methylcytosin ist ein Ligand, der über mehrere verschiedene Koordinationsstellen verfügt. Das endozyklische Stickstoffatom *N3*, das in den Wasserstoff-Brückenbindungen mit Guanin im Zentrum der DNA involviert ist, ist die kinetisch bevorzugte Bindungsstelle von *N1*-blockiertem Cytosin für weiche Metallionen. Weitere Koordinationsmöglichkeiten bieten sich über den Sauerstoff *O2* an, der in der B-DNA in der kleinen Furche liegt und eine bevorzugte Stelle zur Bindung von Alkali-Metallionen ist.^[1] Die exozyklische Aminogruppe *N4* sowie *C5* liegen in der großen Furche. Die exozyklische Aminogruppe ist für eine Koordination aufgrund der weitgehenden Delokalisierung ihres freien Elektronenpaares über den Ring nur sehr schwer zugänglich. Nur durch die Deprotonierung der exozyklischen Aminogruppe unter Bildung des NH^- Anions oder durch tautomere Verschiebung ist es möglich, an dieser Position Metalle zu koordinieren. Cytosin-Liganden können unter Bildung verbrückender oder chelatisierender Bindungsmuster auch mehrere Metallionen gleichzeitig koordinieren. Bei dieser mehrzähligen Koordination können Metallionen identisch oder unterschiedlich sein (Abb. 4). Es gibt zahlreiche interessante Aspekte über die Verbindungen vom Typ 9. Diese beinhalten die Themen der relativen Orientierung der beiden Metalle (*syn* oder *anti*) und die Inversion der beiden Ionen und die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen.^[2, 3]



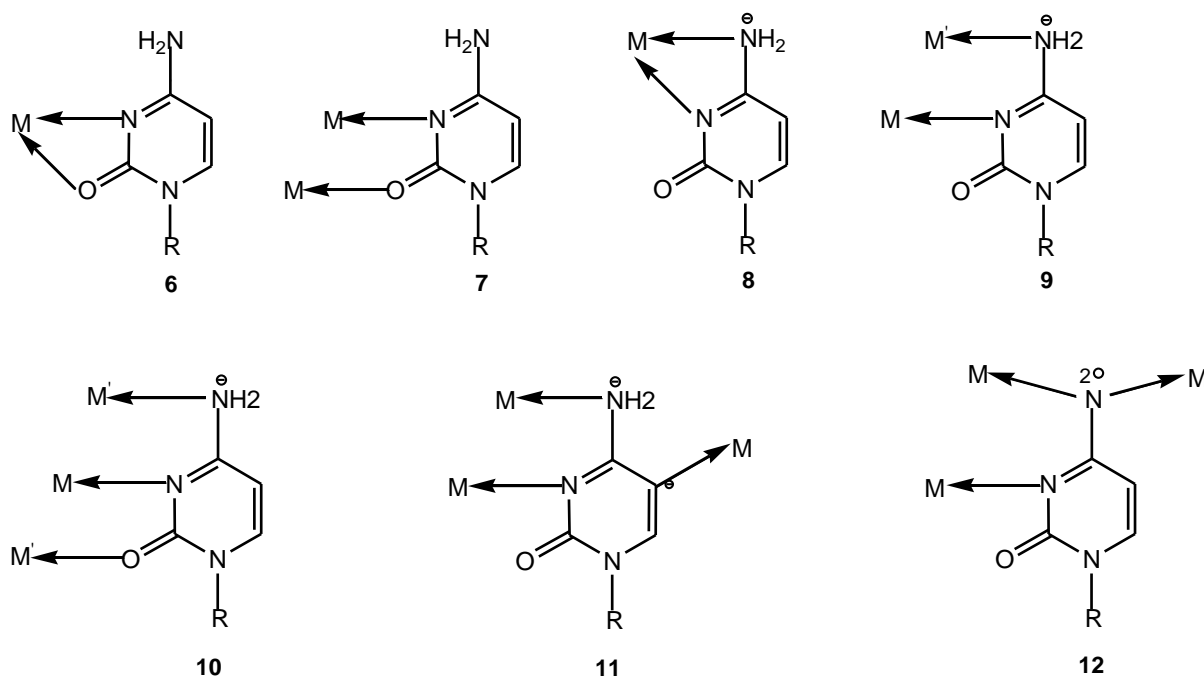


Abb. 4: Verschiedene Bindungsmuster des 1-Methylcytosins mit Metallen.

Mehrkernige Verbindungen mit Cytosin-Nukleobasen sind bekannt. Die Platin-Pyrimidin-Blau-Verbindungen sind gute Beispiele für multinukleare Nukleobasen-Komplexe. Polymere Pt-Ag-Verbindungen werden daneben in vielen Varianten synthetisiert. Bei der Aufklärung der Struktur mehrkerniger Verbindungen spielt der Metall-Metall-Abstand ($M \cdots M'$) eine große Rolle. Der hängt nicht nur von der elektronischen Konfiguration der beiden Metalle (d^8 , d^9 oder d^{10}), sondern auch von deren Geometrie ab. Es gibt drei Möglichkeiten: i) wenn sich d_z^2 Orbitale der d^8 Metallionen ($M = M'$) gegenüber stehen, ist der Metall-Metall-Abstand relativ groß (2.9 Å – 3.04 Å). ii) in günstigen Fällen kommt es durch Elektronenabstraktion aus dem d_z^2 Orbital zu einer Oxidation von Pt^{II} zu Pt^{III} . Dieses führt zu einem kürzeren Metall-Metall-Abstand (ca. 2.5 Å)^[4,5]. iii) wenn zwei d^8 Metallionen planare Koordinations-ebenen haben und senkrecht zueinander stehen, bildet sich ebenfalls ein kurzer Metall-Metall-Abstand (ca. 2.5 Å) aus, der als dative Bindung zu beschreiben ist. Dennoch bleiben die Oxidationsstufen der beiden Metallionen bei +2.^[6,7] Ein weiterer wichtiger Aspekt liegt in der Möglichkeit, dass Nukleobasen in unterschiedlichen tautomeren Strukturen vorliegen können, wie in Abb. 5 am Beispiel des 1-Methylcytosins gezeigt ist. Durch Metallionen-Koordination können seltene Tautomere stabilisiert werden. So kann das seltene Tautomer, an ein Metall gebunden, die einzige Spezies darstellen. Da die "richtige" Tautomer-Struktur einer Nukleobase für die korrekte Basenpaarung nach Watson-Crick Voraussetzung ist, ist klar, dass Basenfehlpaarungen aufgrund einer geänderten Tautomerstruktur potenziell mutagen

2. Verwendete Liganden und einige Ausgangsstoffe

sind.^[8-10] Die Ausbildung sog. metall-stabilsierter seltener Nucleobasen-Tautomere gelingt entweder durch direkte Bindung des Metalls an entsprechende Positionen der Nucleobase oder aber auch durch Metallwanderung. Letzteres ist z.B. für Platin nachgewiesen.^[11, 12]

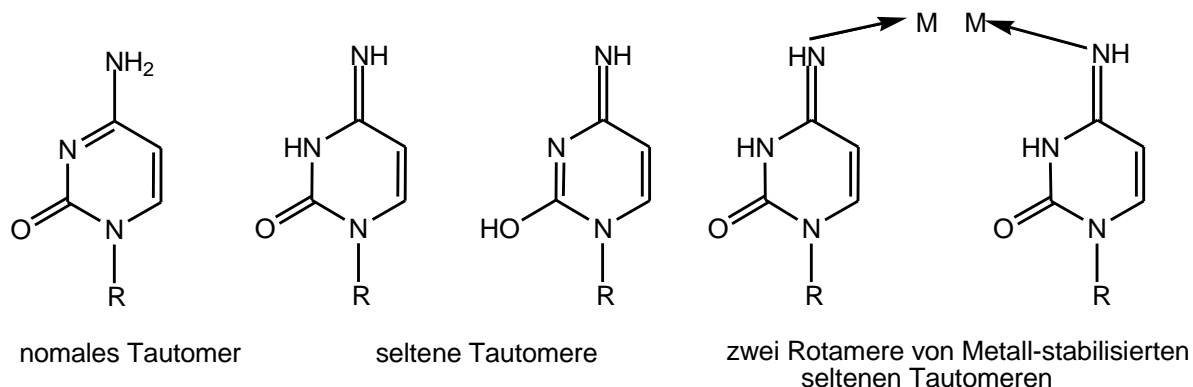


Abb. 5: Tautomere des 1-Methylcytosins sowie metall-stabilisierte seltene Tautomere.

Das neutrale 1-Methylcytosin kann sowohl protoniert als auch deprotoniert werden. Die Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichte (Abb. 6) spielen eine große Rolle bei der Planung einer Metallkoordination an einer bestimmten Stelle des 1-Methylcytosins. *N3* von 1-Methylcytosin hat im Vergleich von allen Atomen dieser Base die höchste Affinität für H⁺. Diese Position ist die bevorzugte Bindungsstelle unter neutralen Bedingungen (p*K*_s = 4.9). *N4*-Deprotonierung erfolgt mit einem p*K*_s-Wert von 16.7.^[13] Die Metallierung der *N3* Position führt zu einer Absenkung des p*K*_s-Werts, und ermöglicht es somit, eine *N4*-Koordinierung eines Metalls in neutraler und sogar mäßig saurer Lösung stattfinden zu lassen.

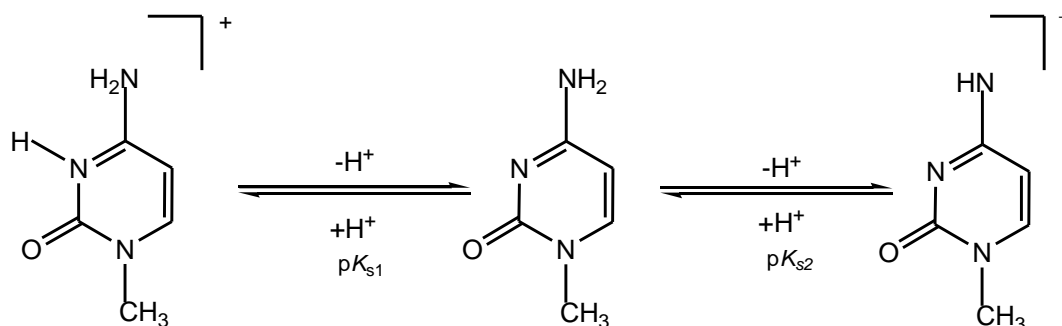


Abb. 6: Protonierungs-und-Deprotonierungsgleichgewichte des 1-Methylcytosins.

Die Metallierung des 1-Methylcytosins mit Metallen wie Pt^{II} oder Pd^{II} kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht werden. So führt z.B. *N3*-Pt^{II} Koordination wegen der reduzierten

2. Verwendete Liganden und einige Ausgangsstoffe

Elektronendichte des Ringsystems zu einer Tieffeldverschiebung der H-Resonanzen. Im Gegensatz dazu äußert sich eine *N4*-Pt^{II}- oder *N4*-Pd^{II}-Koordination in einer Hochfeldverschiebung der Signale, weil das Pt^{II} oder Pd^{II} an *N4* einen weniger stark elektronenziehenden Effekt auf das aromatische Ringsystem ausübt als das sonst dort gebundene Proton.^[14] Die folgende Tabelle zeigt die Signale der besprochenen Bindungsmuster.

Tab. 1: ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (D₂O, 200 MHz, TSP, δ in ppm).

Verbindung	H6 (d)	H5 (d)	N1-CH ₃	pD
1-MeC	7.55	5.95	3.35	7.0
<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (1-MeC- <i>N3</i>)(H ₂ O)](NO ₃) ₂	7.63	6.03	3.44	5.00
<i>cis-ht</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (1-MeC ⁻ - <i>N3,N4</i>)] ₂ (NO ₃) ₂	6.86	5.72	3.27	6.9

2.2 Ethylendiamin (en)

Ethylendiamin (Abb. 7) ist aufgrund der zwei als Elektronenpaardonator wirksamen Stickstoffatome ein wichtiger Chelat-Ligand in der Komplexchemie. In Formeln wird er mit en abgekürzt. Zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen an Pt^{II} oder Pd^{II} können durch en abgesättigt werden. Die hohe Stabilität von enM-Komplexen bewirkt, dass diese Positionen in der Regel bei der Reaktion von enM-Einheiten mit anderen Liganden vor diesen geschützt bleiben.^[15]

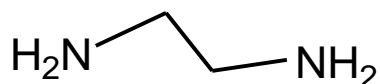


Abb. 7: Struktur von en.

2.3 N, N, N', N' - Tetramethylethyldiamin (tmeda)

In N, N, N', N' - Tetramethylethyldiamin sind vier Methyl-Gruppen an der N1 und N4 Position gebunden

(Abb. 8). Die vier Methyl-Gruppen liegen oberhalb bzw. unterhalb der Chelatebene.^[16] Im Vergleich zum en-Liganden ist tmeda sterisch deutlich anspruchsvoller.

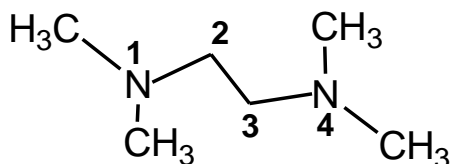


Abb. 8: Struktur von tmeda.

2.4 2,2'-Bipyridin (bpy)

2,2'-Bipyridin (bpy) hat zwei Rotationsisomere. Das energetisch ungünstigere Isomer fungiert als zweizähliger Chelat-Ligand und koordiniert mit Metallen über die beiden Stickstoffatome (Abb. 9). Beispielsweise blockiert der bpy-Ligand in $(\text{bpy})\text{Pt}^{2+}$ zwei Bindungsstellen des Platinatoms, somit kann $(\text{bpy})\text{Pt}^{2+}$ mit einer oder beiden der übrigen Bindungsstellen des Platinatoms an einen Liganden koordinieren. Im Vergleich zu den en- und tmeda-Liganden ist bpy ein sterisch anspruchsvollerer Chelat-Ligand, der zugleich auch andere elektronische Eigenschaften hat. Außerdem weist er eine ausgeprägte Neigung zu π - π -Stapelwechselwirkungen auf. Aufgrund der Neigung der bpy-Verbindung zu π - π -Stapelwechselwirkungen ist bei vielen bpy-Übergangsmetall-Komplexen eine interessante Koordinationsgeometrie zu beobachten. Ferner sind ihre photophysikalischen Eigenschaften für verschiedene andere Forschungsbereiche relevant. Diese Komplexe weisen meistens intensive Farben auf, obwohl der freie bpy-Ligand farblos ist.^[17]

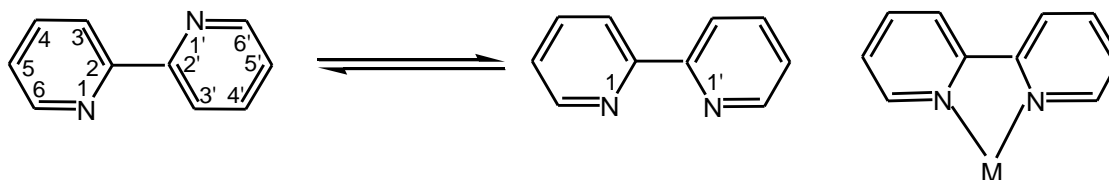


Abb. 9: Die unterschiedlichen Rotamere von 2,2'-Bipyridin mit Nummerierungsschema und Koordination an Metalle.

Das ^1H -NMR-Spektrum eines freien bpy-Liganden in CDCl_3 ist in Abb.10 dargestellt. Die H5-Resonanz des Bipyridins liegt als ein Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd) vor und ist

2. Verwendete Liganden und einige Ausgangsstoffe

von allem Resonanzen am weitesten hochfeldverschoben ($\delta=7.32$ ppm). Das Aufspaltungsmuster des H5 entsteht durch Kopplung mit H6 und H4 sowie Fernkopplung mit H3. Man kann erkennen, dass das Signal von H3 ein Dublett und das von H4 ein Dublett vom Dublett vom Dublett (ddd) ist. Das Proton H3 hat eine chemische Verschiebung von 8.41 ppm, H4 von 7.83 ppm. Die Signale von H3 und H4 sind hier gut separiert. In Platin-Komplexen überlappen sich die genannten Signale (H3, H4) bisweilen. Das H6-Signal ist ein Dublett vom Dublett. Seine Lage weist eine variable Verschiebung auf, die u.a. konzentrationsabhängig ist.

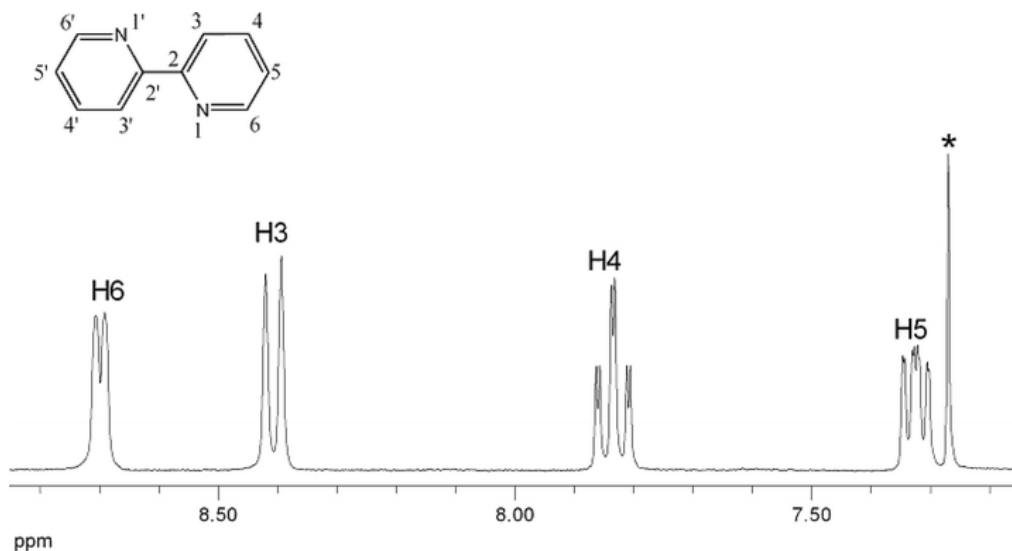


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2-Bipyridin (bpy) in CDCl_3 (* = Lösungsmittel).^[18]

2.5 Der Komplex $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$

Das ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$ in $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$ wird in Abb. 11 gezeigt. Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum eines freien bpy-Liganden sind alle Signale von $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$, aufgrund der Koordination des bpy-Liganden an Pt^{II} , ins Tieffeld verschoben. Auffällig ist, dass ^{195}Pt -Satelliten neben dem H6-Signal zu beobachten sind, die auf eine 3J -Kopplung zurückzuführen sind.

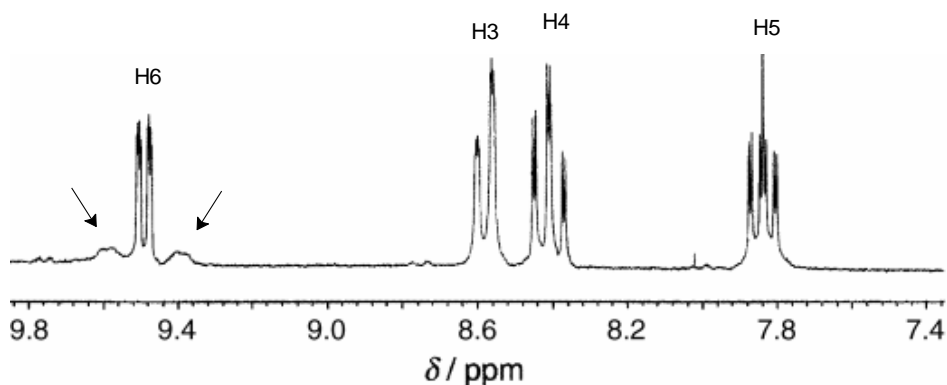


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$ in $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$, 200 MHz^[19]. Die ^{195}Pt -Satelliten sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

2.6 Pt-Komplexe mit 1-MeC

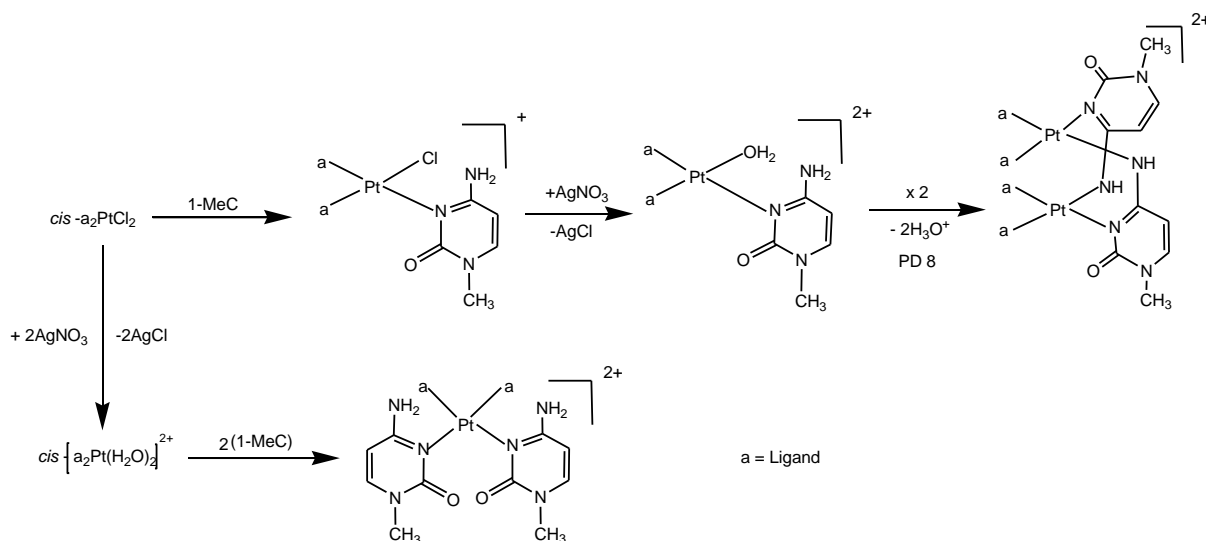


Abb. 12: Übersicht der Bindungsmuster der Pt(II)-Komplexe mit 1-MeC.

Ausgehend von $cis\text{-}a_2PtCl_2$ (a =Ligand) und 1-MeC kann die Realisierung verschiedener Bindungsmuster durch unterschiedliche Reaktionsverhältnisse und Reaktionsbedingungen erfolgen. Eine Übersicht der möglichen Verbindungen ist in Abb.12 dargestellt.

Wenn $cis\text{-}a_2PtCl_2$ und 1-MeC im Verhältnis 1:1 reagieren, entsteht ein Monomer. Mit Hilfe eines löslichen Silbersalzes kann der Cl-Ligand durch einen Aqualiganden ausgetauscht werden, und so eine höhere Reaktivität erzielt werden. Danach bildet sich ein *Kopf-Schwanz*-Platin-Dimer durch die Kondensation der Aqua-Spezies unter basischen Bedingungen. Aufgrund der Inertheit läuft der letzte Schritt von der 1:1-Aquaspezies zum *Kopf-Schwanz*-Platin-Dimer langsam und mit geringer Ausbeute ab. Wenn $cis\text{-}a_2PtCl_2$ und 1-MeC im Verhältnis 1:2 reagieren, entsteht ein Bis(1-MeC)-Komplex des Platins.

In der vorliegenden Arbeit wird der Syntheseweg zum *Kopf-Schwanz*-Platin(II)-Dimer ausgehend vom Monomer modifiziert, um eine schnelle Reaktion und bessere Ausbeute zu erzielen.

Literaturverzeichnis

1. B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200-202, 487.
2. J. Müller, E. Zangrando, N. Pahlke, E. Freisinger, L. Randaccio, B. Lippert, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 397.
3. M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, A. Danzmann, D. Holthenrich, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 2183.
4. R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, R.A. Speranizi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1111.
5. T. Wienkötter, M. Sabat, G. Fusch, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1022.
6. (a) M. Krumm, B. Lippert, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5129; (b) M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 700.
7. C. Mealli, F. Pichierri, L. Randaccio, E. Zangrando, M. Krumm, D. Holthenrich, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2183.
8. W. Kaim, B. Schwedersi, *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**, 37.
9. B. Lippert, J. Müller, in *Concepts and Models in Bioinorganische Chemistry*, H. B. Kraatz, N. Metzler-Notte (Hrsg.), Wiley-VCH Weinheim **2006**, 137.
10. B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 263.
11. S. Wimmer, P. Castan, F.L. Wimmer and N.P. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 403.
12. R. A. Adrian, R.E. Benson, L.M. Daniels, E.R.T. Tierkink and J.A. Walmsley, *Acta Crystallogr.*, **2006**, Sect. E, E62, m601.
13. M. Krumm, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund **1989**.
14. B. Lippert, U. Thewalt, H. Schöllhorn, D. M. L. Goodgame, R. W. Rollins, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2807.
15. F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Salle, Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau **1979**.
16. W. S. Shen, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2007**.
17. O. Maury, H. Le Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 691–704.
18. S. W.-Z. Shen, G. Trötscher-Kaus, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 8203–8214.
19. Y. Nakabayashi, A. Erxleben, U. Létinois, G. Pratviel, B. Meunier, L. Holland, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3980–3988.

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

3.1 Ein neues Konzept zur Darstellung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers durch Pd^{II}-Katalyse

Katalysatoren mit Pd^{II}-Metallzentrum sind von immenser Bedeutung für die chemische Industrie. Sie ermöglichen eine kosteneffektive Synthese und kontrollieren die Spezifität von Reaktionen. Beispielweise wird [PdCl₄]²⁻ als homogener Katalysator bei dem Wacker-Prozess für die technische Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd verwendet. Palladium-Amid-Komplexe werden als Zwischenprodukt bei der Palladium-katalysierten Aminierung von Arylbromiden erhalten.^[1-3] Außerdem ist das Verständnis der Rolle von Metallionen in biochemischen Umwandlungen ein weiterer Grund für das Interesse an der homogenen Katalyse. Die Suche nach neuen Katalysatoren ist eine der treibenden Kräfte für die chemische Forschung.^[4]

Nach der Entdeckung der Antitumoraktivität von Cisplatin sind Platin(III)-Dimere aussichtsreiche Substanzen für die nächste Generation der Antitumormittel.^[5] In diesen Dimeren finden Pyrimidin-Nukleobasen Einsatz als verbrückende Liganden. *Kopf-Schwanz*-Platin(II)-Dimere sind die Vorstufe von Platin(III)-Dimeren. Durch die Oxidation der *Kopf-Schwanz*-Platin(II)-Dimere können Platin(III)-Dimere dargestellt werden (Abb. 13).^[6]

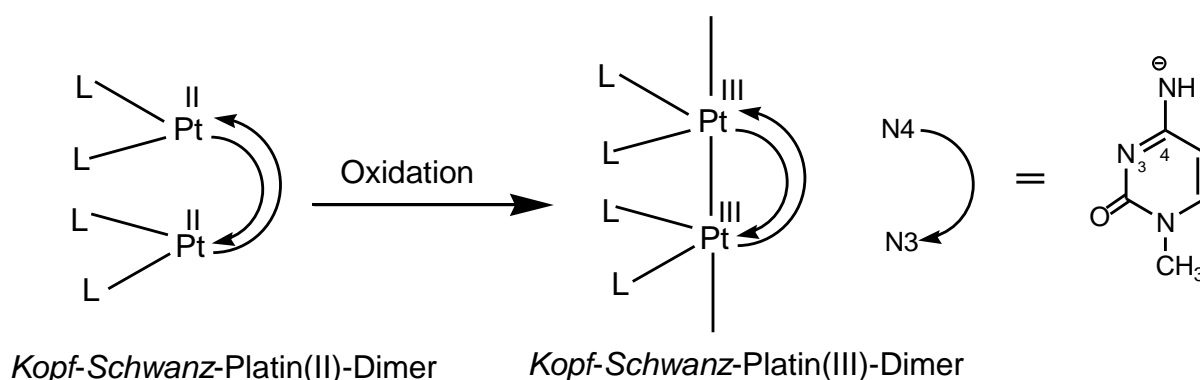


Abb. 13: Schematische Darstellung der Bildung eines Platin(III)-Dimers.

Obwohl viele *Kopf-Schwanz*-Dimere mit a₂Pd^{II} (a₂: wie (NH₃)₂, en und tmeda) ausgehend vom Monomer in einer früheren Arbeit erforscht wurden,^[7] blieben die Syntheseveruche der *Kopf-Schwanz*-Platin(II)-Dimere entweder auf sehr geringe Ausbeuten beschränkt oder waren erfolglos. Der Grund liegt darin, dass die Reaktionskinetik des Pt^{II} langsamer als die des Pd^{II}

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

ist.^[8] So ist zum Beispiel von der Verbindung *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}^{2+}$ (**2**) bekannt, dass sie zwar vom Monomer *cis*-[$(NH_3)_2Pt(1-MeC-N3)(H_2O)\}^{2+}$ (**1**) ausgehend direkt synthetisiert werden kann (Abb. 14), aber diese Reaktion erfolgt oft unregelmäßig: Die Ausbeuten variieren stark von 5% bis 25%, mal ist die Reaktion schnell und manchmal wieder langsam. Das erschwert es, ausreichend *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimer **2** herzustellen, um weitere Forschungen zu beginnen.^[9]

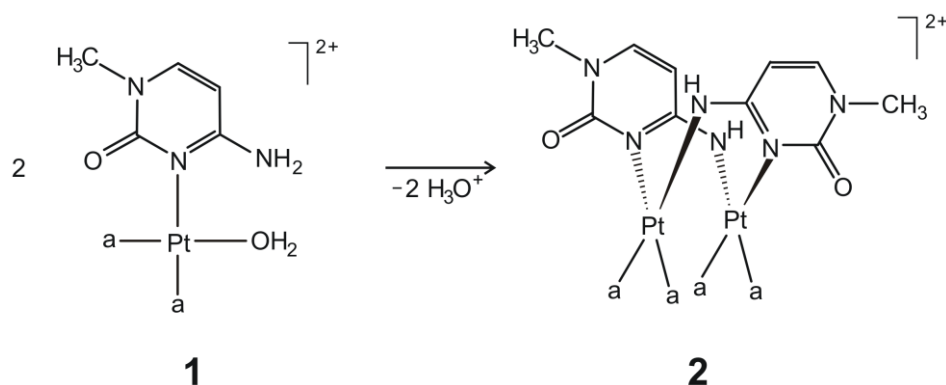


Abb. 14: Kondensation vom Monomer **1** zum *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimer **2**.

In der Arbeit von Gunnar Kampf wurde festgestellt, dass die Gegenwart von $[(en)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ nicht nur die Reaktion beschleunigt, sondern auch die Ausbeute erhöht. Dieses Ergebnis ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass $[(en)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ die Rolle eines Katalysators in der Reaktion einnimmt.^[10]

Abb. 15 zeigt den Verlauf der Reaktion bei einem pH-Wert von 6.2 und Raumtemperatur anhand von 1H -NMR-Spektren, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten aufgenommen wurden.^[10] Spektrum A wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit aufgenommen. Aus der geringen Intensität des Monomers (**1**) kann man schließen, dass **1** und $[(en)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ schnell miteinander reagieren. Dabei führt die Umsetzung der beiden Edukte fast quantitativ zur Verbindung X. Wie sich zeigt, werden die Resonanzen von X durch eine "PtPd"-Spezies hervorgerufen. Neben X sind die Resonanzen von **2** vorhanden. Spektrum B wurde nach sechs Tagen aufgenommen. Es zeigt sich, dass die Intensität der Verbindung X mit zunehmender Reaktionszeit wieder abnimmt, während die Menge an **2** jedoch zunimmt.

Abb. 16 zeigt den Reaktionsweg zur Bildung von **2** durch Pd^{II} -Katalyse. Die gebildete Verbindung X ist ein "PtPd"-Intermediat. Sie ist in Lösung labil und wird mit der Zeit in den thermodynamisch stabileren *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimer **2** sowie in den OH-verbrückten (en)Pd-Komplex umgelagert.^[10]

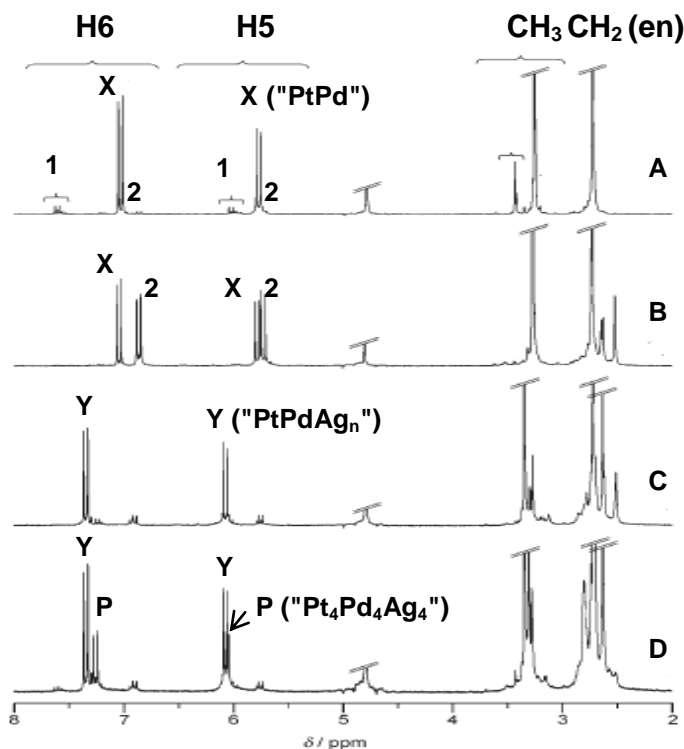


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung der Verbindung *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (**1**) mit $[\text{enPd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (D_2O , pD 6.2, RT, 200 MHz, TSP) A: 6 Stunden nach Beginn der Reaktion; B: 6 Tage nach Beginn der Reaktion C: Sofort nach Zugabe von AgNO_3 ; D: 10 Tage nach Zugabe AgNO_3 .^[10]

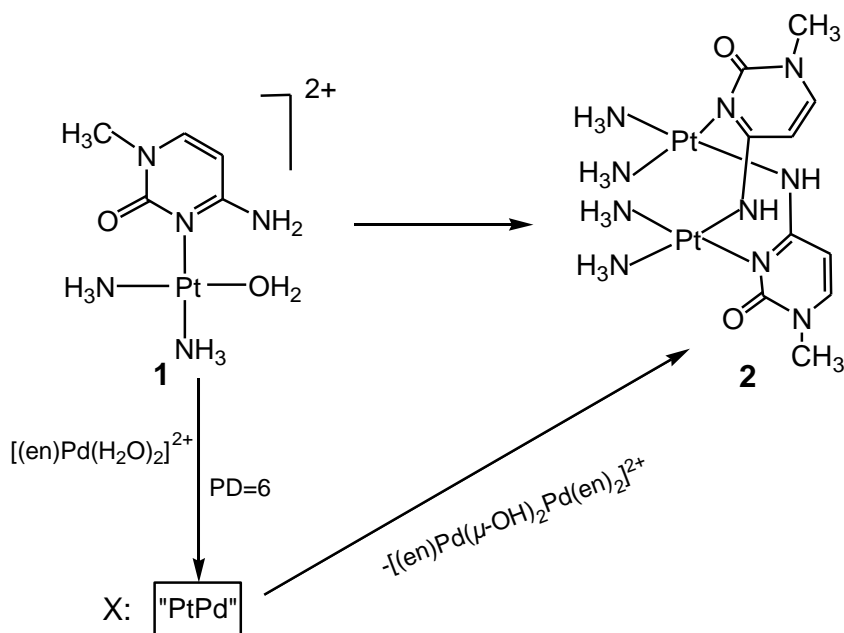


Abb. 16: Reaktionsschema zur Darstellung von **2** durch Pd^{II} -Katalyse.

Eine spannende Frage ist die Struktur der Verbindung X ("PtPd"). Gunnar Kampf hat in seiner Doktorarbeit zwei Vorschläge für mögliche Strukturen gegeben, die in Abb. 17 gezeigt sind. Bei der "PtPd"-Verbindung (X) bildet sich neben der NH-Brücke eine zweite Verbrückung zwischen den beiden Metallzentren, bei der es sich entweder, nach der Deprotonierung eines Aqualiganden um eine μ -OH-Brücke oder nach der Deprotonierung eines Amminliganden von *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)(H₂O)]²⁺ (**1**) um eine μ -NH₂-Brücke handelt.^[10]

Durch die NMR-Analyse nahm er an, dass die Struktur (a) die wahrscheinlichere ist. Aber diese "PtPd"-Verbindung ist bisher noch nicht isoliert und charakterisiert worden.

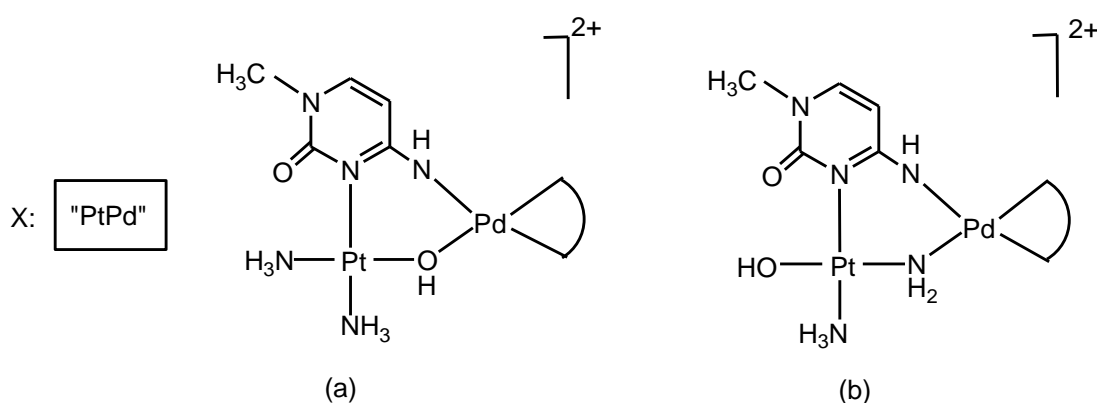


Abb. 17: Mögliche Strukturen von X ("PtPd"). (a) Bildung einer μ -OH-verbrückten Spezies; (b) Bildung einer μ -NH₂-verbrückten Spezies.^[11]

Fügt man nach sechs Tagen zwei Äquivalente AgNO₃ zu der Reaktionslösung hinzu, koordinieren Ag⁺-Ionen an die letzte freie Koordinationsstelle der Modellnucleobase, die O2 Position, sowohl bei der "PtPd"-Verbindung als auch bei Verbindung **2**. Das Spektrum C in Abb. 15 zeigt, dass die Signale von **2** nach Zugabe von AgNO₃ verschwunden sind. Der Grund liegt darin, dass **2** mit Ag⁺-Ionen koordiniert und als weißer Niederschlag ausfällt. Außerdem ist auffällig an diesem Spektrum, dass die Resonanzen von X ("PtPd") tieffeldverschoben sind. Das ist darauf zurückzuführen, dass X ebenfalls mit Ag⁺-Ionen koordiniert, und daraus entsteht die Verbindung Y. Gunnar Kampf konnte keine Aussage zum Aufbau von Y machen (Seine Vermutung: "PtPdAg_n"). Das Spektrum D zeigt, dass ein neues Produkt (P) neben Y mit zunehmender Zeit auftritt. Die Verbindung von Y ist wie X ebenfalls ein Intermediat. Dieses ist nicht stabil in Lösung und wird in P umgewandelt. Man erhält P als Endprodukt. Es ist eine "Pt₄Pd₄Ag₄"-Spezies.^[10] Jedoch ist die Isolierung und Charakterisierung von Y bisher noch nicht gelungen.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit werden von den folgenden vier Fragestellungen geleitet.

- Können die Verbindungen X und Y isoliert werden?
Durch die Isolierung von X ("PtPd") und Y ("PtPdAg_n") würde die Frage beantwortet, welche Struktur korrekt ist, was ein weiterer Beitrag zur Klärung der Katalyse-Mechanismen wäre.
- Welche Struktur hat die Verbindung, die durch die Koordination der Ag⁺-Ionen mit **2** gebildet wird?
- Wenn [enPd(H₂O)₂]²⁺ durch *cis*-[(NH₃)₂Pt(H₂O)₂]²⁺ ersetzt wird, spielt dann der Pt-Komplex ebenfalls eine katalysierende Rolle bei dem Kondensationsprozess? Welches Zwischenprodukt wird ausgebildet?

In diesem Teil der Arbeit wird die Aufmerksamkeit darauf gelegt, die Aquaspezies von *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC-*N3*)Cl]Cl·H₂O mit den Aquaspezies von (en)PdCl₂, (tmeda)PdCl₂, (bpy)PdCl₂ und Cisplatin unter neutralen Bedingungen umzusetzen. Hierbei sind die *N3,N4*-1-Methylcytosinato-verbrückten Dimere **2** zu erwarten. Weiterhin wird die Isolierung und Charakterisierung der Zwischenprodukte X ("PtPd") und Y ("PtPdAg_n") versucht, um den Mechanismus der Reaktion erklären zu können.

3.2 Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Die Schwierigkeit bei der Isolierung von X ("PtPd") und Y ("PtPdAg_n") ist, dass diese Zwischenprodukte labil sind und in das Dimer **2** bzw. das Endprodukt ("Pt₄Pd₄Ag₄") übergehen. In präparativen Ansätzen konnte deswegen bis jetzt auch nur Verbindung **2** und Pt₄Pd₄Ag₄ isoliert werden. Wenn en durch einen tmeda-Liganden mit großer sterischer Anforderung ersetzt wird, würde dies vermutlich die Umlagerung verhindern oder verlangsamen und die Existenzzeit von "PtPd" und "PtPdAg_n" verlängern. Auf diese Weise sollte eine Isolierung und Charakterisierung von "PtPd" bzw. "PtPdAg_n" gelingen.

Die Reaktionen der Diaquaspezies von (tmeda)PdCl₂ und $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden bei einem pD-Wert von 6.2 durchgeführt. Abb. 18 zeigt die zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Reaktionsstart aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren.

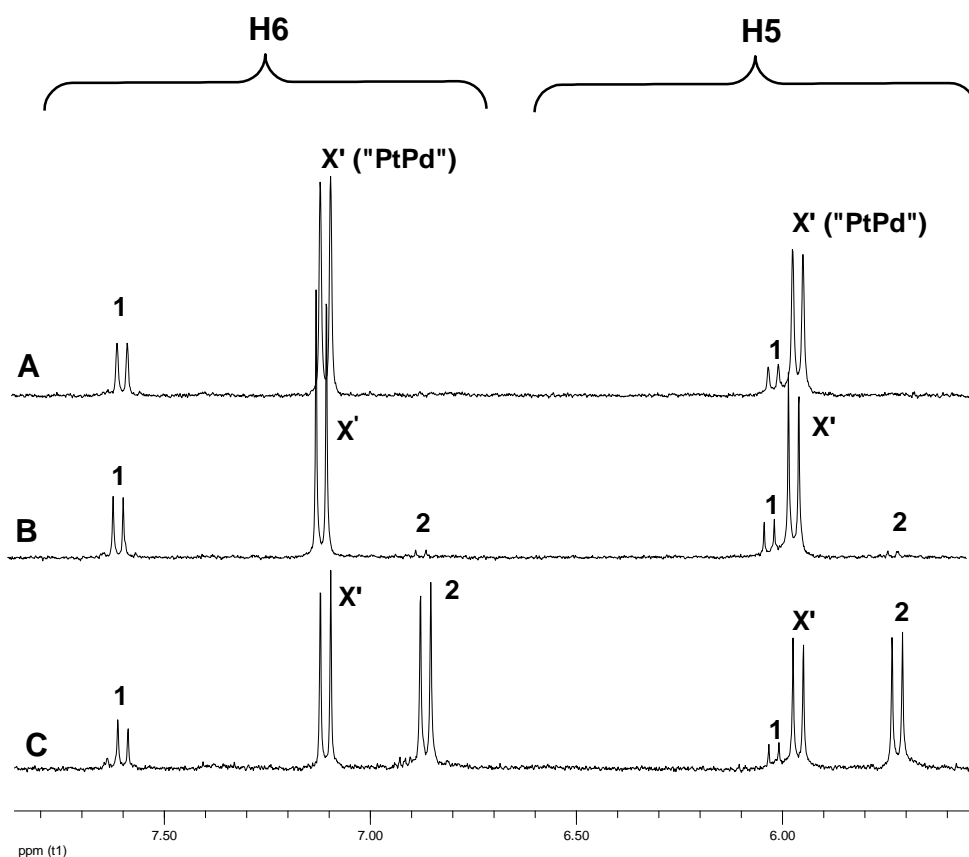


Abb. 18: ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (D₂O, pD 6, 300 MHz, RT, TSP) A: 6 Stunden nach Beginn der Reaktion; B: 6 Tage nach Beginn der Reaktion; C: 18 Tage nach Beginn der Reaktion.

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Das Spektrum A wird 6 Stunden nach der Einstellung des pD-Werts auf 6 gemessen. Das Spektrum A zeigt ähnliche Signale wie in der Reaktion mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Die Signale des Monomers **1** sind bei tiefem Feld erkennbar. Neben den Resonanzen von **1** ist ein intensives, hochfeldverschobenes Signalset zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen von 7.10 ppm für das H6, 5.95 ppm für das H5 und 3.26 ppm für die *NI*-CH₃-Gruppe stimmen mit denen von X überein und sind vermutlich der analogen "PtPd"-Verbindung mit dem tmeda-Liganden zuzuordnen. Diese Verbindung wird als X' bezeichnet. Im Gegensatz zu der Reaktion mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ sind keine Signale des *Kopf-Schwanz*-Dimers **2** nach sechs Stunden Reaktionszeit zu beobachten. Spektrum B wurde nach sechs Tagen aufgenommen. Die Signale mit geringer Intensität für **2** sind neben den Resonanzen der Verbindung X' ("PtPd") zu erkennen. Spektrum C wurde nach 18 Tagen aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt ist ein X':**2**-Verhältnis von annähernd 1:1 erreicht. Im Gegensatz dazu liegt dasselbe Verhältnis bei der Reaktion mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bereits nach sechs Tagen vor. Die Bildung des Dimers **2** ausgehend vom Monomer **1** mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ist erwartungsgemäß langsamer als mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, was mit der sterischen Hinderung durch tmeda erklärt werden kann.

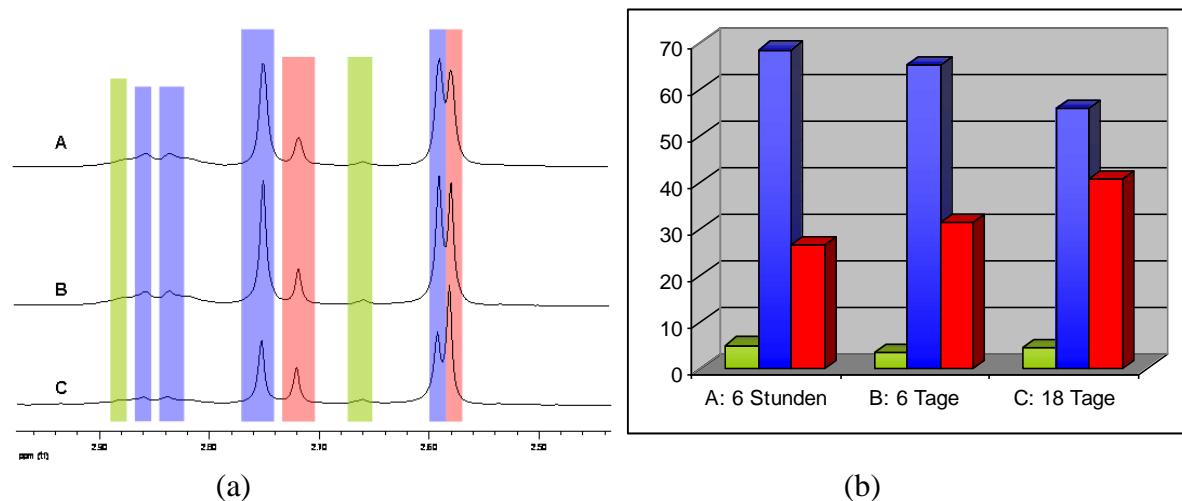


Abb. 19: (a) Ausschnitt der tmeda-Resonanzen aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von $\text{cis}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (D_2O , pD 6, 300 MHz, TSP) A: 6 Stunden nach Beginn der Reaktion; B: 6 Tage nach Beginn der Reaktion, C: 18 Tage nach Beginn der Reaktion. (b) die Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse der drei Spezies in der gesamten Lösung mit zunehmender Zeit. (grün: $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, rot: $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\mu\text{-OH})_2\text{Pd}(\text{tmeda})]^{2+}$, blau: X' ("PtPd"))

Abb. 19 (a) zeigt den Ausschnitt der tmeda-Resonanzen aus den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren von Abb. 18. Die Resonanzen der drei entstehenden Spezies werden hier durch verschiedenfarbige Hinterlegung markiert. Die grün hinterlegten Signale gehören zu

$[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Die blauen entsprechen dem Zwischenprodukt X' ("PtPd"). Die rot markierten Resonanzen können dem OH-verbrückten (tmeda)Pd-Komplex ($[(\text{tmeda})\text{Pd}(\mu\text{-OH})_2\text{Pd}(\text{tmeda})]^{2+}$) zugeordnet werden.

Durch die Integration sind die Konzentrationsverhältnisse der drei Spezies zu verfolgen. Abb. 19 (b) zeigt die Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse der drei Spezies in der gesamten Lösung mit zunehmender Zeit. Die Menge der Spezies $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bleibt im Verlauf der Reaktion fast konstant. Der Anteil des OH-verbrückten (tmeda)Pd-Komplexes ($[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{OH})_2\text{Pd}(\text{tmeda})]^{2+}$) nimmt im Verlauf der Reaktionen zu, wodurch die Signale von X' ("PtPd") in Abhängigkeit der Zeit an Intensität verliert. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Verbindung $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\mu\text{-OH})_2\text{Pd}(\text{tmeda})]^{2+}$ unter Bruch der labileren *N4*-Pd-Bindung von X' gebildet wird und gleichzeitig die Bildung des Dimers **2** erfolgt.

Die Kristallisation von X' ("PtPd") ist nicht gelungen. Aber DFT-Rechnungen (BL3LYP; M05-2X) für X' (in Abb. 20) stehen im Einklang mit der postulierten Struktur (a) in Abb. 17. Also werden die Pt^{II}-Einheit und die Pd^{II}-Einheit über die $\mu\text{-OH}$ -Brücke und über die NH-Brücke koordiniert. Auffällig ist die Umgebung von *N4* in der "PtPd"-Verbindung (X'). Normalerweise ist *N4* sowohl im neutralen 1-MeC als auch in Metall-koordinierten 1-MeC-Komplexen sp^2 hybridisiert.^[12] Das heißt, dass normalerweise das „freie“ Elektronenpaar der exozyklischen Aminogruppe in dem Ring delokalisiert ist. Es wird hier jedoch gefunden, dass die deprotonierte Aminogruppe in der "PtPd"-Verbindung sp^3 hybridisiert ist und das *N4*-Atom des 1-Methylcytosin-Liganden neben dem Kohlenstoff Atom und Pd-Atom noch ein Proton sowie ein freies Elektronenpaar aufweist.

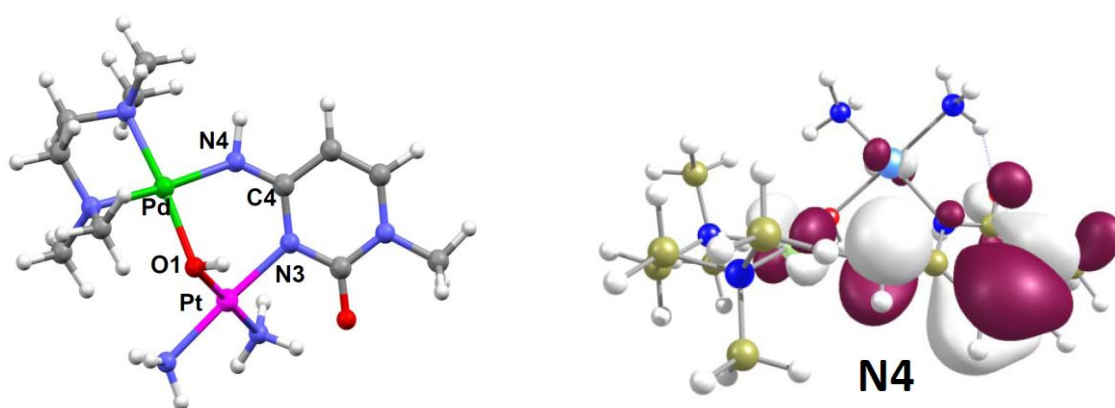


Abb. 20: Die Struktur der Verbindung X' ("PtPd"). Die Struktur wurde durch DFT-Rechnung (BL3LYP; M05-2X) von Prof. M. Sodupe, Barcelona, bestimmt.

3.3 Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und Ag^+

Um zu untersuchen, ob die Reaktion $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit Ag^+ analog zu der Reaktion $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit Ag^+ ist, wird diese Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Abb. 21) verfolgt.

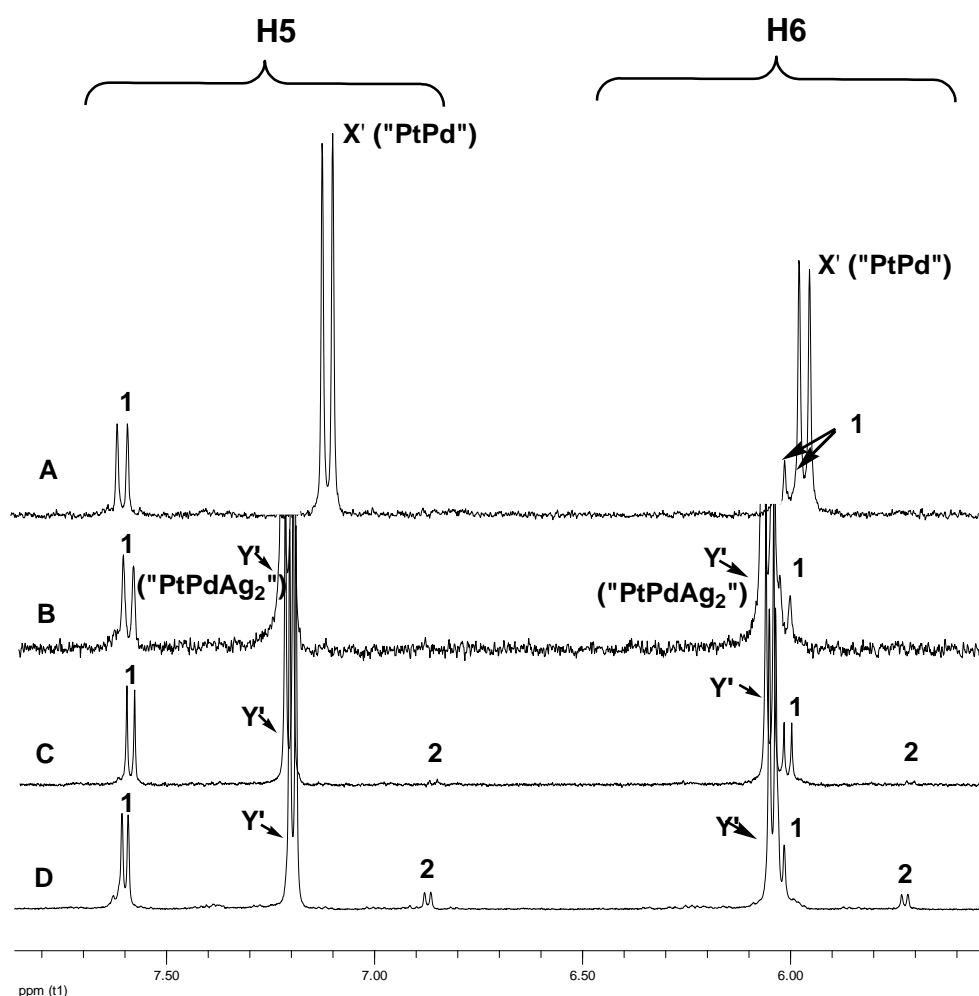


Abb. 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (D_2O , pD 6, RT, 300 MHz, TSP) A: 6 Stunden nach Beginn der Reaktion; B: Sofort nach Zugabe von AgNO_3 ; C: 6 Tage nach Zugabe von AgNO_3 ; D: 18 Tage nach Zugabe von AgNO_3 .

Ausschnitt A zeigt die H6- und H5-Resonanzen des 1-MeC-Liganden eines Spektrums, das nach 6 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur und einem pD-Wert von 6 aufgenommen wurde. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Überschuss AgNO_3 hinzugefügt. Dann wird sofort Spektrum B aufgenommen. Durch die Koordination der Ag^+ -Ionen an die O2-Position des 1-

MeC-Liganden kann eine Tieffeldverschiebung für alle 1-MeC-Protonen beobachtet werden. Bei Zugabe von AgNO_3 bildet sich eine neue Verbindung Y' . Nach sechs Tagen sind die Signale geringer Intensität für **2** zu erkennen. Nach 18 Tagen ist **2** in geringer Menge gebildet worden; man kann also von einer sehr langsamen Bildung des *Kopf-Schwanz*-Dimers **2** in Gegenwart von Ag^+ reden.

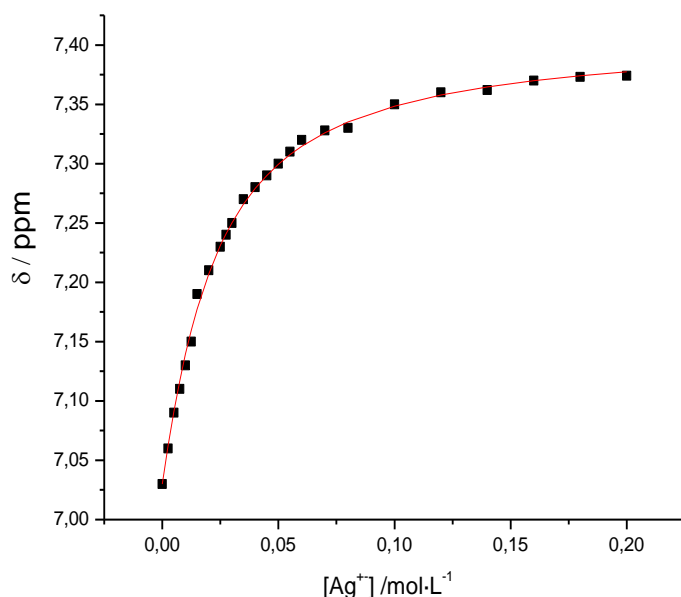


Abb. 22: Auftragung der Änderung der chemischen Verschiebung des H6-Protons des 1-Methylcytosin-Liganden von X' ("PtPd") in Abhängigkeit der Konzentration der Ag^+ -Ionen.

Abb. 22 zeigt die Änderung der chemischen Verschiebung des H6-Protons des 1-MeC-Liganden von X' in D_2O in Abhängigkeit der Konzentration von Ag^+ . Je mehr Ag^+ der Reaktionslösung zugesetzt wird, umso ausgeprägter ist die Tieffeldverschiebung. Eine Erklärung dafür liegt darin, dass ein Gleichgewicht zwischen koordinierten und freien Silberionen in Lösung vorliegt, welches durch die Silberionenzugabe in Richtung des Ag^+ -Komplexes, also Y' , verschoben wird. Da im ^1H -NMR-Spektrum nur ein gemittelt Signal zu beobachten ist, ist die Tieffeldverschiebung umso intensiver, je stärker das Gleichgewicht auf Seiten des koordinierten Ag^+ -Ions liegt.

In den Spektren werden keine Signale, die der Verbindung P (" $\text{Pt}_4\text{Pd}_4\text{Ag}_4$ ")^[10] entsprechen detektiert. Y' bleibt stabil und wird nicht wie bei der Reaktion mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in die $\text{Pt}_4\text{Pd}_4\text{Ag}_4$ -Spezies umgelagert. Der Grund liegt ebenfalls an der sterischen Hinderung des *tmeda*-Liganden. Durch dieses Verhalten wird die Isolierung von Y' möglich.

3.4 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)Pd(tmeda)]Ag₂(NO₃)₄ · H₂O (**3**)

Die Isolierung von **Y'** muss möglich schnell erfolgen, deshalb wird die Reaktionslösung von [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ und *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3)(H₂O)]²⁺ (**1**) nach Zugabe von Ag⁺ kurz gerührt und dann eingefroren. Nach Lyophilisierung wird das Gemisch zur schnellen Kristallisation in 2 mL Wasser gelöst. Die noch ungelösten Substanzen werden abgetrennt. Die wässrige Lösung wird bei 4 °C aufbewahrt. Nach 12 Stunden konnten röntgenfähige Kristalle der Zusammensetzung *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(OH)Pd(tmeda)]Ag₂(NO₃)₄ · H₂O (**3**) isoliert werden. Das Kation in der Festkörperstruktur zeigt Abbildung 23.

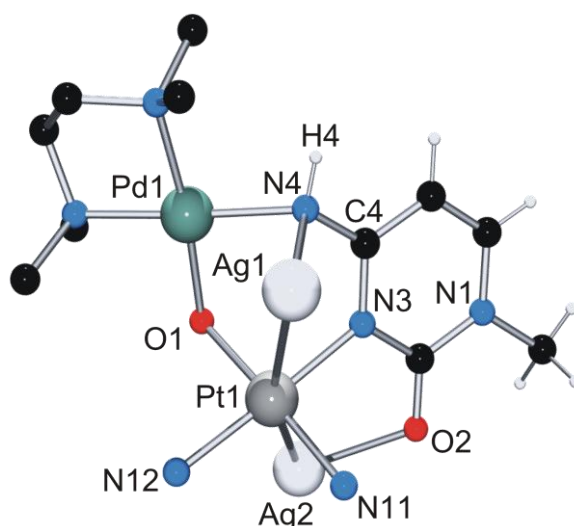


Abb. 23: Das Kation aus der Festkörper-Struktur von **3**.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **3**.

Längen ausgewählter Bindungen			
Pd1–O1	2.013(3)	Pt1–O1	2.011(3)
Pd1–N4	2.079(4)	Pt1–N11	2.025(3)
Pd1–N28	2.075(4)	Pt1–N3	2.028(4)
Pd1–N21	2.064(4)	Pt1–N12	2.032(3)
Pt1–Ag1	3.0065(4)	Ag1–Pd1	3.2285(5)
Pt1–Ag2	3.0115(4)	Ag2–O2	2.439(3)

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Ag1–N4	2.296(4)	Ag2–O31	2.440(3)
Ag1–O22	2.343(3)	Ag2–O12)	2.600(3)
Ag1–O33	2.485(3)		
Ausgewählte Bindungswinkel			
O1–Pt1–N11	176.91(13)	O22–Ag1–Pt1	83.39(8)
O1–Pt1–N3	89.04(13)	O33–Ag1–Pt1	162.80(8)
N11–Pt1–N3	92.56(14)	N4–Ag1–Pd1	39.91(9)
O1–Pt1–N12	89.55(13)	O22–Ag1–Pd1	109.74(8)
N11–Pt1–N12	88.91(14)	O33–Ag1–Pd1	115.15(8)
N3–Pt1–N12	178.05(14)	Pt1–Ag1–Pd1	63.410(11)
O1–Pt1–Ag1	96.82(8)	O2 Ag2 Pt1	67.33(7)
N11–Pt1–Ag1	86.12(10)	O31–Ag2–Pt1	78.46(7)
N3–Pt1–Ag1	77.31(10)	O12–Ag2–Pt1	151.25(7)
N12–Pt1–Ag1	101.53(10)	O1–Pd1–Ag1	90.19(8)
O1–Pt1–Ag2	85.41(8)	N21–Pd1–Ag1	139.18(12)
N11–Pt1–Ag2	92.10(10)	N28–Pd1–Ag1	92.77(11)
N3–Pt1–Ag2	84.90(10)	N4–Pd1–Ag1	45.11(10)
N12–Pt1–Ag2	96.33(10)	Ag1–Pt1–Ag2	162.007(13)
N4–Ag1–Pt1	70.67(10)		

Verbindung **3** besteht aus einer "PtPd"-Verbindung, die zusätzlich zwei Ag⁺-Ionen gebunden hat. Das Kation ist chiral, wobei beide Enantiomere im Kristall nebeneinander vorliegen. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung bestätigt die vermutete verbrückende Koordination zwischen der (NH₃)₂Pt^{II}-Einheit und der tmedaPd^{II}-Einheit über die μ -OH-Brücke und über die deprotonierte Aminogruppe (*N4*) des 1-Methylcytosin-Liganden. Diese stehen im Einklang mit der Struktur der Verbindung X' ("PtPd"), die durch DFT-Rechnung erhalten wurde. Wie erwartet koordiniert Ag₂ an das freie O₂-Atom des 1-MeC-Liganden. Überraschend ist die Koordination des Ag₁-Ions an *N4* und die des Pt-Zentrums mit Ag₁ und Ag₂. In beiden Fällen bilden sich Pt→Ag dative Bindungen (Pt⋯Ag₁, 3.00 Å; Pt⋯Ag₂, 3.01 Å). Das Pt-Zentrum besitzt insgesamt 4+2 Koordinationsstellen, da es vom *N3* des 1-MeC Liganden und dem Sauerstoff der OH-Gruppe sowie zwei Stickstoffatomen von den NH₃-Liganden gebunden ist und zusätzlich mit Ag₁ und Ag₂ koordiniert. Die beiden Ag-Ionen besetzen annähernd axiale Positionen und sind fast kollinear zueinander orientiert (Ag₁-Pt₁-

Ag2, 162.01(1)°). Die Koordinationssphäre am Pd-Atom ist quadratisch planar mit geringen Verzerrungen. Der Abstand zwischen Pd1 und Pt1 (3.2822(4) Å), bzw. Pd1 und Ag1 (3.2285(5) Å) liegt nicht im Bereich einer Metall-Metall Wechselwirkung.

In der Koordinationssphäre des Ag1- bzw. Ag2-Zentrums liegen zusätzlich die Sauerstoff-Atome der Nitratanionen. Die Koordinationsgeometrien von Ag1 und Ag2 sind trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidal (Abb. 24).

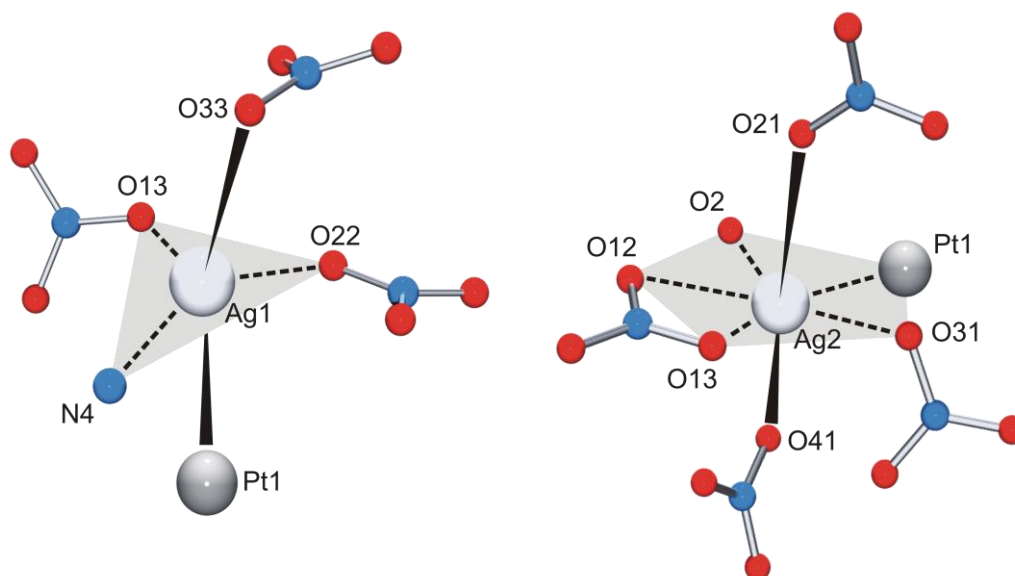


Abb. 24: Die Koordinationsgeometrien der Ag⁺-Ionen in der Verbindung **3**.

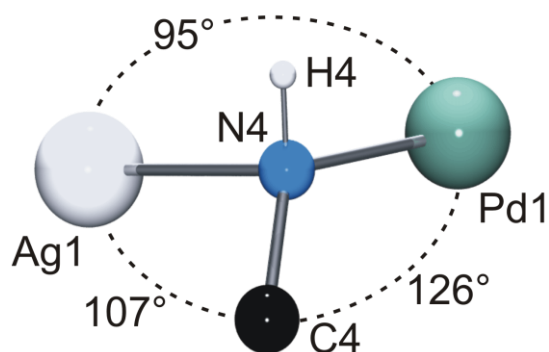


Abb. 25: Die Umgebung des N4-Atoms in der Verbindung **3**.

Die Umgebung der deprotonierten exozyklischen Aminogruppe des 1-MeC-Liganden ist interessant (Abb. 25). Erstens liegen die beiden Metalle Pd1 und Ag1 außerhalb der Ebene des 1-MeC Liganden. Die Position des Metalls an N4 gegenüber der Cytosin-Ebene kann normalerweise nur innerhalb bestimmter Grenzen variieren, von der häufig genau koplanaren

Position bis zu einer mäßigen Abweichungen (0.4 Å). In seltenen Fällen wurden Abweichungen von 0.9 Å beobachtet. Aber es gibt auf keinen Fall so große Abweichung wie in der Verbindung **3** (1.23 Å). Zweitens sind die Abstände zwischen *N4* und den Metallen relativ kurz (Ag1-*N4*, 2.296 (4) Å; Pd1-*N4*, 2.079 (4) Å.). Drittens wird das Imido-Proton an *N4* in unterschiedlichen Fourier Bildern gefunden. Die Beobachtungen sind dadurch erklärbar, dass keine trigonale Koordinationsgeometrie an *N4*, wie in freiem 1-MeC, vorliegt, sondern eine verzerrt tetraedrische. Aus dieser Geometrie geht hervor, dass die deprotonierte Aminogruppe nicht sp^2 - sondern sp^3 - hybridisiert ist. Dies stimmt ebenfalls mit der DFT-berechneten Struktur von *X'* ("PtPd") überein. Diese Situation findet sich üblicherweise in Metall-Komplexen mit dreifach verbrückenden 2-Aminopyridin-Liganden.^[13] Überraschend ist, dass diese bei dem *N4* des 1-MeC-Liganden vorkommt. Dies deutet auf eine gewisse Flexibilität der exozyklischen Aminogruppe von Cytosin hin, d. h. die Hybridisierung der exozyklischen Aminogruppe von Cytosin ist offenbar variabel und kann sp^2 oder sp^3 sein. Der Bindungsabstand C4-*N4* in Verbindung **3** (1.354(5) Å) ist gegenüber einer typischen C-N Einfachbindung verkürzt, verglichen mit der C-N-Bindung von 1-MeC (1.336(2) Å^[14] 3.2 σ), von 1-MeCH⁺ (1.318(5) Å,^[15] 5.1 σ), und *N3*-platinierterm 1-MeC (1.301 (6) Å,^[16] 6.8 σ) jedoch verlängert.

3.5 Koordination von Ag^{I} an *cis-ht*- $\{[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}^- \text{-}N3,N4)]_2\}^{2+}$ (2)

In Kapitel 3.1 wurde beschrieben, dass ein weißer Niederschlag durch die Umsetzung von *cis-ht*- $\{[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC}^- \text{-}N3,N4)]_2\}^{2+}$ (2) mit einem Überschuss AgNO_3 unter neutralen Bedingungen entsteht. Vermutlich erfolgt die Koordination der Ag^+ -Ionen an die *O2*-Position der 1-Methylcytosinliganden. Dadurch entsteht eine neue Verbindung 4. In diesem Kapitel wird versucht, den Aufbau der Verbindung 4 mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse zu erklären. Der entstehende weiße Niederschlag wird in Wasser gelöst und lässt sich dann durch langsames Eindampfen aus wässriger Lösung auskristallisieren. Wie in Abb. 26 gezeigt, ist diese Verbindung 4 ein helixförmiges supramolekulares Polymer. Es ist ebenfalls wie sein Baustein 2 chiral. Linksgängige Helix und rechtsgängige Helix liegen in einem Einkristall nebeneinander vor. Die beiden sind Enantiomere. Die Ursache für diese Konfiguration liegt wahrscheinlich darin, dass eine Aggregation der beiden enantiomeren Bausteine in demselben Polymer-Molekül sterisch ungünstig ist. Deshalb reagieren nur jeweils identische Enantiomere miteinander. Der Durchmesser der Helix beträgt ca. 10 Å.

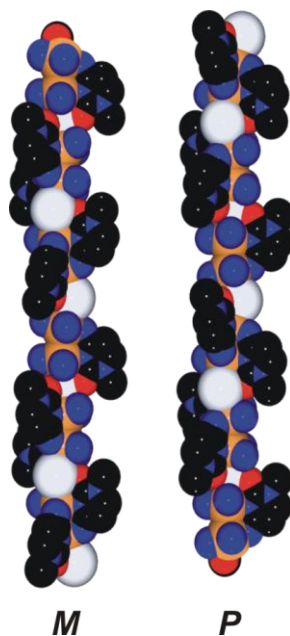


Abb. 26: In der Festkörperstruktur von 4 bilden übereinander liegende chirale Dimere 2 die in diesem Bild dargestellte Helix.

Die Kristallstruktur von *cis*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2Ag](NO_3)_3 \cdot H_2O$ (**4**) ist in Abb. 27 gezeigt. Wie erwartet koordinieren Ag-Ionen über die O2-Positionen des 1-MeC Liganden so, dass jeweils benachbarte dinukleare Kationen **2** durch sie verbrückt werden.

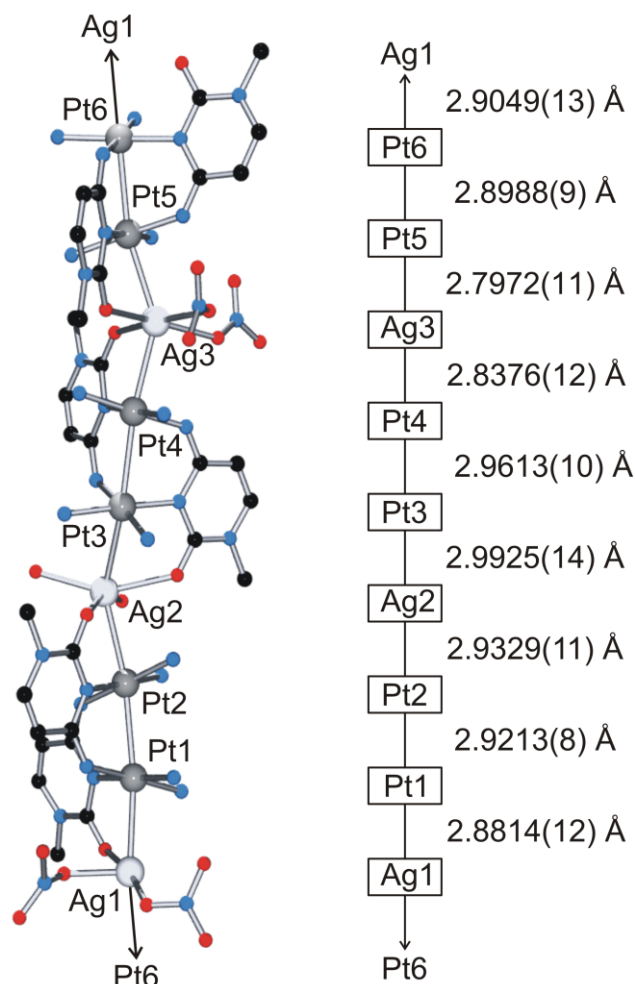


Abb. 27: Kristallstruktur der Verbindung **4**.

Die zwei verbrückenden Methylcytosinringe sind *Kopf-Schwanz*-orientiert. Die beiden Pt-Atome sind jeweils über das N3 und das deprotonierte N4 der beiden 1-Methylcytosin-Liganden koordiniert.

Es sind drei kristallographisch unterschiedliche Pt₂Ag Einheiten untereinander verbunden (Abb. 28). Die Koordinationsumgebungen der Ag⁺-Ionen sind unterschiedlich. Ag1 macht zwei Bindungen zu Sauerstoffatomen von Nitrat-Ionen. Ag2 ist durch zwei Sauerstoff-Atome von Wassermolekülen in seiner Umgebung koordiniert. Ag3 wiederum ist an zwei Nitrat-Sauerstoffe gebunden. Die Koordinationsgeometrie am Ag1-Ion ist quadratisch-planar. Die Koordinationsgeometrie des Ag2-Ions und des Ag3-Ions weist demgegenüber einen tetraedrischen Charakter auf.

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

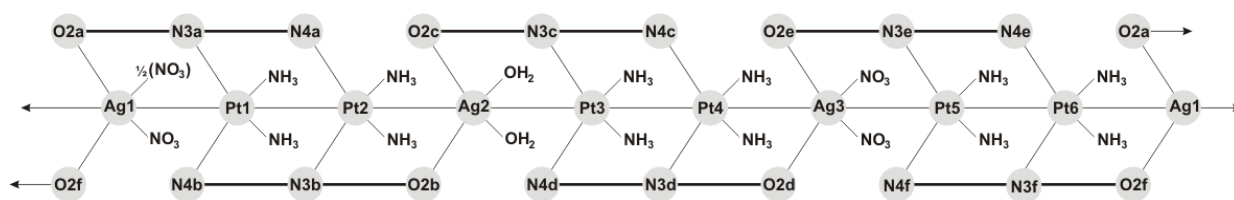


Abb. 28: Die drei unterschiedlichen Koordinationssphären der Ag-Ionen in Verbindung **4**.

Einige kristallographische Daten sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Pt...Ag Abstände liegen zwischen 2.798(1) Å und 2.993(1) Å. Die Kürze dieser Abstände weist auf eine dative Bindung zwischen Pt und Ag hin. Die Bindungswinkel von Pt-Ag-Pt liegen im Bereich von 136.4 ° – 146.7 °, deshalb bilden die Metall-Zentren in der Helix eine lange zickzackartige Kette. Interessanterweise sind die Diederwinkel zwischen Koordinationsebenen der Pt-Atome kleiner als der des Dimers **2** ohne Ag (34°)^[17]. Die Abnahme des Diederwinkels ist begleitet von einer Verkürzung des Pt...Pt-Abstandes im Vergleich zum Dimer **2** ohne Ag (2.981(2) Å).^[17] In Verbindung **4** sind die Pt...Pt-Bindungsabstände gegenüber den durchschnittlichen Pt^{II}...Pt^{II}-Bindungsabständen einer Reihe von Platin-Pyrimidin Dimer-Komplexen (Pt^{II}-1-Methylcytosin, 2.974(1) Å,^[18] Pt^{II}-1-Methyluracil, 2.954(2) Å^[19]) verkürzt. Erwartungsgemäß sind diese Abstände aber länger als in oxidierten Komplexen (2.584(1) Å^[29]). Der durchschnittliche Pt...Ag-Bindungsabstand (2.891 Å) in **4** ist länger als der Pt...Ag-Bindungsabstand im Pt_nAg_m Komplex des 1-Methylthymins (Pt₂Ag, 2.849(1) Å^[20]) und des 1-Methyluracils (Pt₂Ag, 2.787(1) Å^[21] und Pt₂Ag₂, 2.853(1) Å^[22]). Die Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, dass die Verbindung **4** eine eindimensionale Kette ist, in der jeweils Dimere **2** über Ag-Atome verbrückt sind. Die Koordination des Ag⁺-Ions führt zur Verkürzung des Pt...Pt-Bindungsabstands und zu einer Verlängerung des Ag...Pt-Bindungsabstands.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **4**.

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–Pt2	2.9214(10)	Pt6–N3F	2.038(11)
Pt1–Ag1	2.8814(17)	Pt6–N4E	1.991(11)
Pt1–N3A	2.035(9)	Pt6–Ag1_a	2.9038(16)
Pt1–N4B	2.020(10)	Ag1–O2A	2.491(9)
Pt2–Ag2	2.9327(14)	Ag1–O10	2.6256(2)

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Pt2–N3B	2.049(9)	Ag1–O30	2.2921(3)
Pt2–N4A	2.004(10)	Ag1–O91	2.4746(4)
Pt3–Pt4	2.9608(10)	Ag1–O2F_b	2.445(11)
Pt3–Ag2	2.9928(15)	Ag2–O2B	2.425(9)
Pt3–N3C	2.044(10)	Ag2–O2C	2.463(11)
Pt3–N4D	1.995(10)	Ag2–O2G	2.427(16)
Pt4–Ag3	2.8366(15)	Ag2–O3G	2.472(14)
Pt4–N3D	2.043(9)	Ag3–O2D	2.439(9)
Pt4–N4C	1.999(10)	Ag3–O2E	2.491(10)
Pt5–Pt6	2.8996(10)	Ag3–O53	2.409(13)
Pt5–Ag3	2.7978(14)	Ag3–O62	2.562(11)

Ausgewählte Bindungswinkel

Pt2–Pt1–Ag1	171.64(5)	Pt5–Pt6–Ag1a	164.62(5)
N1–Pt1–N3A	178.8(4)	N3F–Pt6–N4E	89.7(4)
N1–Pt1–N4B	89.1(4)	N3F–Pt6–N11	176.9(4)
N2–Pt1–N3A	91.7(4)	N3F–Pt6–N12	91.0(5)
N2–Pt1–N4B	177.3(4)	N4E–Pt6–N11	88.9(5)
N3A–Pt1–N4B	89.4(4)	N4E–Pt6–N12	175.3(5)
Pt1–Pt2–Ag2	170.97(4)	N11–Pt6–N12	90.2(5)
N3–Pt2–N3B	178.1(4)	Pt1–Ag1–Pt6_b	146.74(6)
N3–Pt2–N4	88.3(4)	O2A–Ag1–O10	163.11(2)
N3B–Pt2–N4	92.4(4)	O2A–Ag1–O30	174.04(4)
N3B–Pt2–N4A	89.5(4)	O2A–Ag1–O91	106.88(5)
N4–Pt2–N4A	177.9(4)	O2A–Ag1–O2F_b	97.6(3)
Pt4–Pt3–Ag2	162.69(4)	O10–Ag1–O30	22.22(7)
N3C–Pt3–N5	89.0(4)	O10–Ag1–O91	76.04(2)
N3C–Pt3–N6	178.0(4)	O2F_b–Ag1–O10	77.65(4)
N4D–Pt3–N5	174.7(5)	O30–Ag1–O91	69.50(5)
N4D–Pt3–N6	88.0(5)	O2F_b–Ag1–O30	86.92(6)
N5–Pt3–N6	91.1(5)	Pt2–Ag–2Pt3	136.43(5)
N4D–Pt3–N5	172.22(4)	O2B–Ag2–O2C	102.8(3)
N3D–Pt4–N4C	90.9(4)	O2B–Ag2–O2G	89.7(4)

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

N3D-Pt4-N7	90.0(4)	O2B-Ag2-O3G	157.1(4)
N3D-Pt4-N8	177.5(4)	O2C-Ag2-O2G	152.5(5)
N4C-Pt4-N7	178.1(5)	O2C-Ag2-O3G	81.5(4)
N4C-Pt4-N8	89.5(4)	O2G-Ag2-O3G	96.5(5)
N7-Pt4-N8	89.6(5)	Pt4-Ag3-Pt5	146.47(6)
Pt6-Pt5-Ag3	166.44(5)	O2D-Ag3-O2E	106.5(3)
N3E-Pt5-N4F	87.29(4)	O2D-Ag3-O53	92.0(5)
N3E-Pt5-N9	89.7(4)	O2D-Ag3-O62	171.6(3)
N3E-Pt5-N10	178.0(4)	O2E-Ag3-O53	160.3(5)
N4F-Pt5-N9	175.9(4)	O2E-Ag3-O62	81.8(3)
N4F-Pt5-N10	92.3(4)	O53-Ag3-O62	79.7(5)

Die Struktur von **4** ist außergewöhnlich. Zwei interessante Aspekte sollen hier diskutiert werden. Erstens kann diese Verbindung als Modell eines wirklich polymeren/oligomeren Pyrimidin-Nucleobase-Komplexes mit Cisplatin betrachtet werden. Ersetzt man die verbrückenden Silberionen durch weitere *cis*-(NH₃)₂Pt^{II}-Einheiten, so ergibt sich eine ähnliche Struktur.^[23] Zweitens sind solche Polymere chiral und sollten in vielen Fällen andere Eigenschaften als die bisher betrachteten Polymere aus achiralen *Kopf-Kopf*-Pt-Dimeren aufweisen.^[24] Vor allem könnten solche Polymere aufgrund ihrer Chiralität eine große Bedeutung bei der Erforschung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zwischen supramolekularen Pt-Komplexen und dem chiralen DNA-Molekül haben.

3.6 Katalytischer Effekt des Pd^{II}-Komplexes bei der Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Wie in Kapitel 3.1 dargelegt wurde, wirkt $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ als Katalysator bei der Dimerisierung von **1** zu **2**. Um einige qualitative Daten über die Beschleunigung der Dimerisierung durch $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ zu erhalten, wurden Reaktionen im ¹H-NMR-Maßstab durchgeführt und unter Zuhilfenahme der ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Proben wurden mit identischen Konzentrationen von 0.1 M *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) vorbereitet, und bei Raumtemperatur und pD ≈ 6 16 Tage umgesetzt. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Proben. Probe A enthält nur *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**). Die Proben B und C enthalten neben *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) jeweils $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$, und zwar B 0.1 Äq. $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ und C 1 Äq $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$. Probe D enthält drei Komponenten, nämlich *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**), 1 Äq $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ und zusätzlich 2 Äq. AgNO₃.

Die Integration der Signale von H6 des 1-MeC-Liganden für den *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimer **2** in den Reaktionen A-D liefert die prozentuale Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2**. Die Veränderung der prozentualen Verteilung von **2** in der gesamten Probe mit zunehmender Reaktionszeit ist in Abb. 29 dargestellt. Die erhaltenen Kurven zeigen, dass die Reaktionen B und C deutlich schneller verlaufen als A und D. Während 23 ± 1 % des Pt-Dimers **2** in der gesamten Probe innerhalb von 16 Tagen in Abwesenheit von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ entstehen, werden jeweils 78 ± 2 % mit 1 Äq. von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ und 35 ± 1 % mit 0.1 Äq. von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ erreicht. Die Reaktion D verläuft langsamer als die Reaktion A. Die Zugabe von Ag⁺ verzögerte die Dimerisierung, es entstehen nur 18 ± 1 % des Pt-Dimers in Reaktion D.

Tabelle 4: Die Zusammensetzung der Proben von A bis D.

A	B	C	D
<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1)	<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1) 0.1 Äq. enPd ^{II}	<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1) 1 Äq. enPd ^{II}	<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1) 1 Äq. enPd ^{II} 2 Äq. Ag ⁺

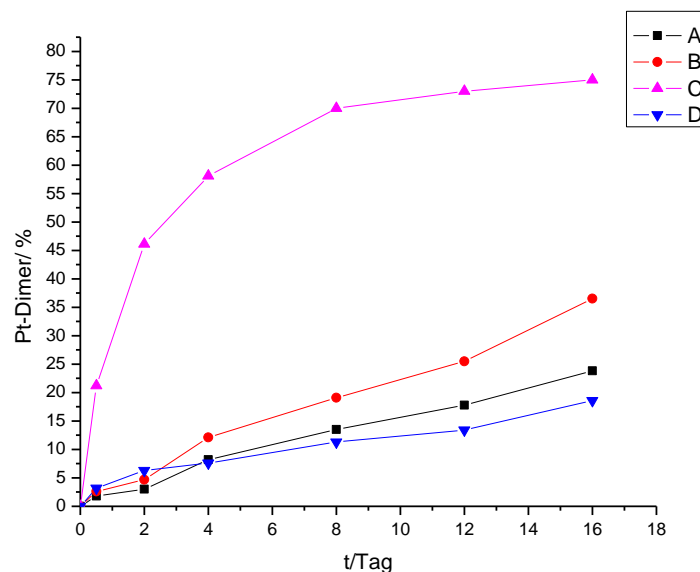


Abb. 29: Die Veränderung der prozentualen Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** mit zunehmender Reaktionszeit in den Proben A-D.

Abb. 30 zeigt die Auftragung der im $^1\text{H-NMR}$ integrierten Flächen des H6-Signals der "PtPd"-Verbindung (X) bzw. des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** in Probe C gegen die Zeit bei Raumtemperatur. Durch die erhaltene Kurve wird deutlich, dass das Intermediat, die "PtPd"-Verbindung, am Anfang der Reaktion sehr schnell gebildet wird. Danach geht es in das *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimer **2** über. Nach 18 Tagen sind noch 20% der "PtPd"-Verbindung (X) vorhanden. Der größte 1 wird zu **2** überwiegt. Das kann durch die kinetische Labilität der Palladium(II)-Komplexen im Vergleich zu Platin(II)-Komplexen erklärt werden.

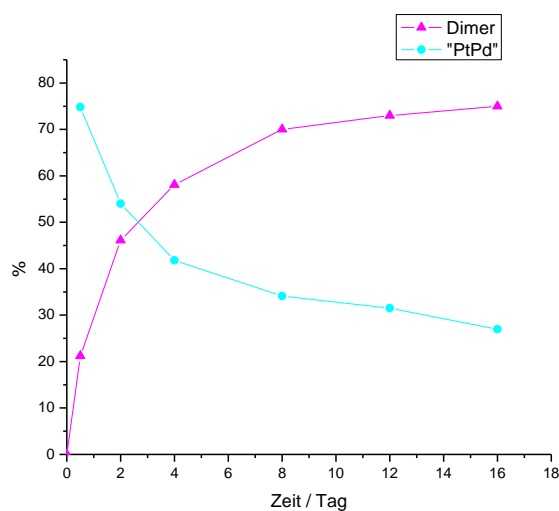


Abb. 30: Die Entwicklung der prozentualen Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** und der "PtPd"-Verbindung (X) mit zunehmender Reaktionszeit in der Probe C.

3.7 Möglicher Weg zum *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimer (Hypothese)

Durch die Charakterisierung der Strukturen von X' ("PtPd") und Y' ("PtPdAg₂") ist der mögliche Weg der Dimerisierung von **1** zum *Kopf-Schwanz*-Dimer **2** durch Pd^{II}-Katalyse besser zu verstehen. Obwohl das entscheidende Zwischenprodukt Y' ("PtPdAg₂") als Disilber-Addukt isoliert worden ist, sind Ag⁺-Ionen nicht an der tatsächlichen Dimerisierung beteiligt. Der tatsächliche Vorläufer des *Kopf-Schwanz*-Dimers **2** ist X bzw. X' ("PtPd"). Diese "PtPd"-Verbindung ist chiral und hat zwei Enantiomere. Das N4 stellt das stereogene Zentrum dar. N4 ist in dieser "PtPd"-Verbindung sp³-hybridisiert. Im Gegensatz dazu ist N4 im monomeren Ausgangsstoff **1** und dimeren Endprodukt **2** sp²-hybridisiert, d.h., wenn das Pd-Atom des Pd-Komplexes an N4 des Monomers **1** koordiniert, findet eine erhebliche Rehybridisierung dieses N4-Atoms von sp² nach sp³ statt. Dadurch entsteht die "PtPd"-Verbindung. Dieses ist ein wichtiger Schritt, denn das N4 kann somit ein freies Elektronenpaar anbieten. Abb. 31 zeigt einen Vorschlag für den Übergang von der "PdPt"-Verbindung zum Dimer **2**. Zwei identische Enantiomere der "PtPd"-Verbindung nähern sich einander an. In diesem Moment greift ein freies Elektronenpaar das Pt-Atom an, welches der zweiten "PtPd"-Verbindung zugehörig ist. Diese Verbindung greift gleichzeitig auch mit einem Elektronenpaar an. Wenn die Pt-N4-Bindung gebildet wird, kehrt N4 in den sp²-hybridisierten Zustand zurück. Gleichzeitig wird die Pd-Einheit von N4 entfernt. Damit ist die Bildung des Dimers **2** abgeschlossen. Die beiden Pd^{II}-Einheiten gehen nach Abspaltung in [a₂Pd(μ-OH)₂Pda₂]²⁺ über. Die Struktur von Verbindung Y' ("PtPdAg₂") erklärt, weshalb die Reaktion mit (en)Pd^{II} in Anwesenheit von Ag⁺ langsamer, sogar langsamer als die Reaktion ohne Hilfe des Pd-Komplexes, ist. Das Elektronenpaar am N4 ist nämlich vorübergehend vom Ag⁺-Ion besetzt, wodurch eine Dimerisierung blockiert wird. Ohne Ag⁺ ist das Elektronenpaar für den intermolekularen Angriff auf das Pt-Atom frei. Eine andere Erklärung ist, dass das Ag⁺-Ion das "PtPd"-Intermediat stabilisiert, weshalb die "PtPdAg₂"-Verbindung im Vergleich zur "PtPd"-Verbindung relativ leicht isoliert werden kann.

Abb. 32 fasst den gesamten Prozess zusammen. Zunächst führt die Reaktion von **1** mit *cis*-[a₂Pd(H₂O)₂]²⁺ zu einem Intemediat, nämlich einer "PtPd"-Verbindung (a₂ = en → X; a = tmeda → X'). Die "PtPd"-Verbindung ist instabil, sie geht mit zunehmender Reaktionszeit in den *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimer **2** über. Interessanterweise können Ag⁺-Ionen jeweils an die "PtPd"-Verbindung und den *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimer **2** koordinieren. Daraus entsteht eine "PtPdAg₂"-Spezies (a₂ = en → Y; a₂ = tmeda → Y' **3**) bzw. ein Polymer **4**. Wenn der Ligand a₂ = en ist, ist Y instabil. Die Bindung zwischen dem Pt-Atom und dem Sauerstoff der OH-

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Brücke wird gebrochen. Durch eine Drehung um die Pt-N3-Bindung wird ein NH₃-Ligand in räumliche Nähe des Pd-Zentrums gebracht. Nach Deprotonierung des NH₃ findet ein Ligandenaustausch statt, der entstandene NH₂ Ligand tauscht mit dem H₂O Liganden am Pd aus. Dadurch wird eine neue NH₂-Brücke gebildet. Schließlich entsteht das Endprodukt "Pt₄Pd₄Ag₄". Wenn der Ligand a₂ = tmeda ist, bleibt Y' ("PtPdAg₂") auf Grund der sterischen Hinderung des tmeda-Liganden in Lösung. Y' ("PtPdAg₂") geht nicht in die Verbindung "Pt₄Pd₄Ag₄" über.

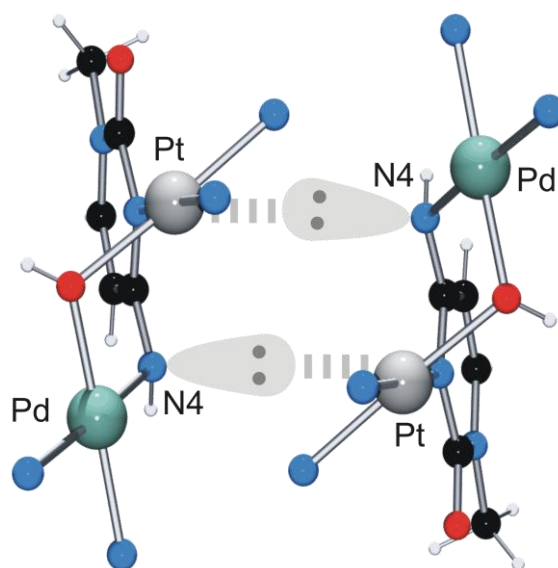


Abb. 31: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von **2** aus der "PtPd"-Vorstufe.

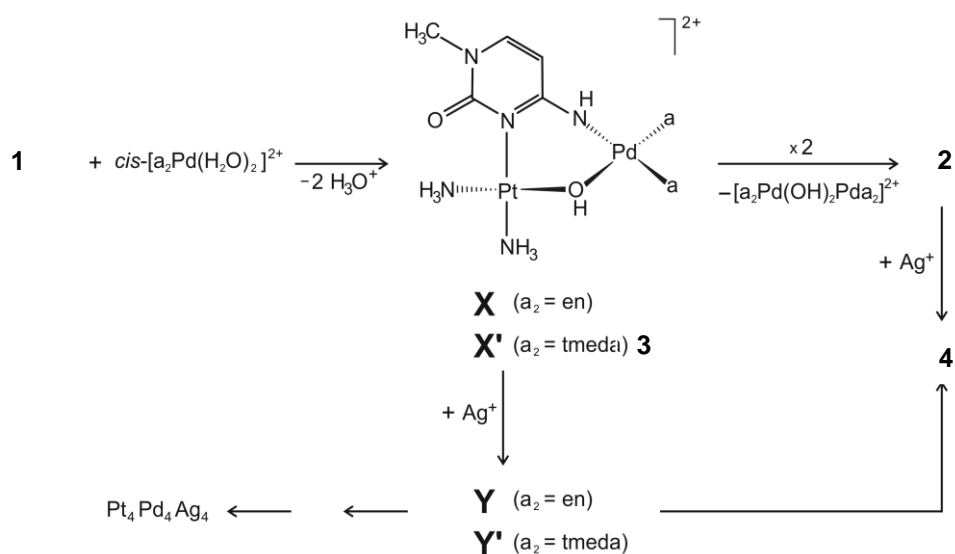


Abb. 32: Die schematische Darstellung der Beziehungen zwischen den vorher beschriebenen Verbindungen.^[25]

3.8 Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Die Umsetzung von **1** mit $cis\text{-}[\text{a}_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ wurde bei einem pD-Wert von 6.2 und Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktion wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Die in Abb. 33 dargestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten aufgenommen.

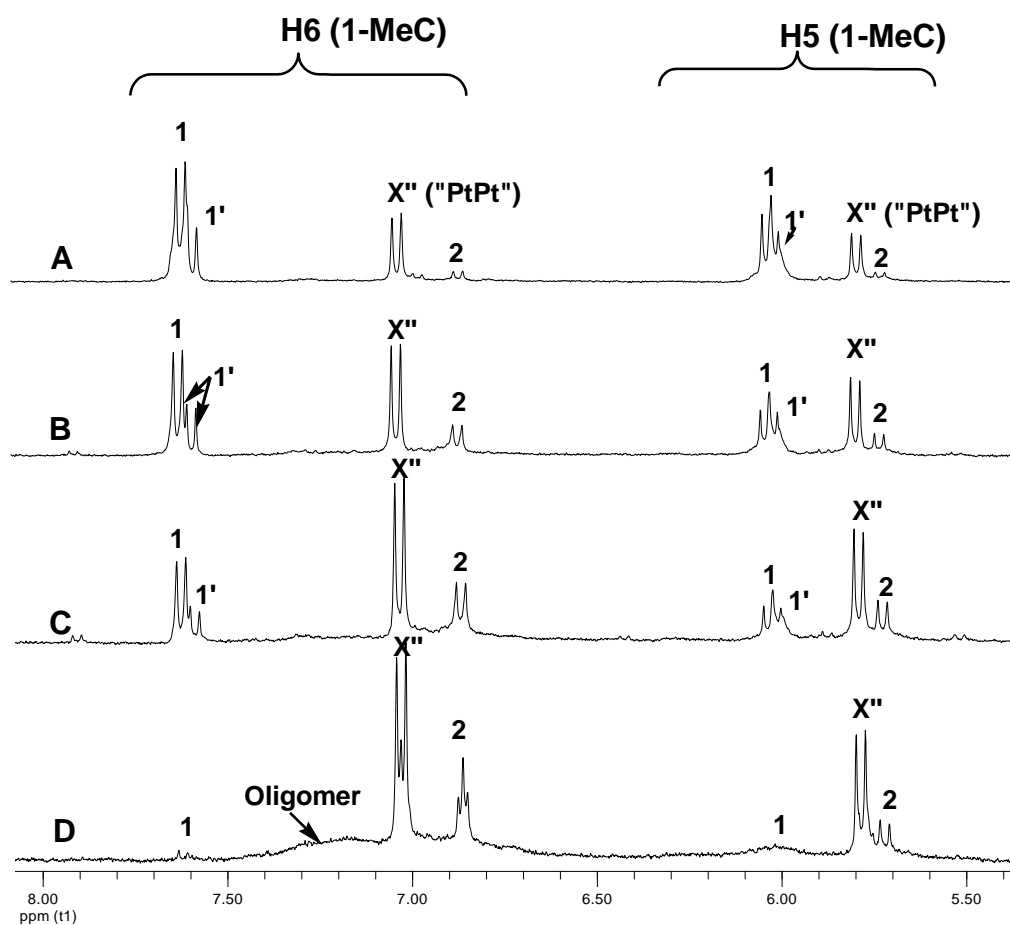


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Umsetzung von **1** mit $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (D_2O , pD 6, 300 MHz, RT, TSP) A: 12 Stunden nach Beginn der Reaktion; B: 3 Tage nach Beginn der Reaktion; C: 13 Tage nach Beginn der Reaktion; D: 37 Tage nach Beginn der Reaktion

Wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten ersichtlich wird, lassen sich die Signale **1** und **1'** dem monomeren Ausgangsstoff $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) sowie dem entsprechenden $\mu\text{-OH}$ verbrückten Dimer $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\mu\text{-OH})(1\text{-MeC-N3})\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$ zuordnen. Die stark hochfeldverschobenen Dubletts des H6-Protons bei 6.86 ppm und des H5-Protons bei 5.72 ppm können Verbindung **2** zugeordnet werden. Zusätzlich bildet sich eine Verbindung **X''**, deren $^1\text{H-NMR}$ -Signale der vorher beschriebenen "PtPd"-Verbindung (**X**

bzw. X') ähneln. Deshalb können die Signale vermutlich einer analogen "PtPt" Spezies (X'') zugeordnet werden. Die mögliche Struktur von X'' wird in Abb. 34 gezeigt. Aufgrund der Reaktionsträgheit des Platin-Komplexes ist die Reaktion erwartungsgemäß langsamer als die des analogen Platin-Palladium Systems. In der Reaktion mit $[(en)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ ist **1** nach kurzer Zeit fast vollständig zu X reagiert. Hingegen nimmt die Intensität der Signale von **1** in dieser Reaktion mit zunehmender Zeit sehr langsam ab. Die Bildung des Pt-Dimers **2** verläuft ebenfalls viel langsamer als im Versuch mit dem Platin-Palladium System, weil X'' relativ stabil ist. Nach langen Reaktionszeiten ist zusätzlich ein breites Signal zu erkennen. Vermutlich ist dieses Signal oligomen Produkten mit gemischten Pt-Oxidationszustand zuzuordnen. Die intensiv blaue Farbe der Lösung zu diesem Zeitpunkt legt dies nahe.

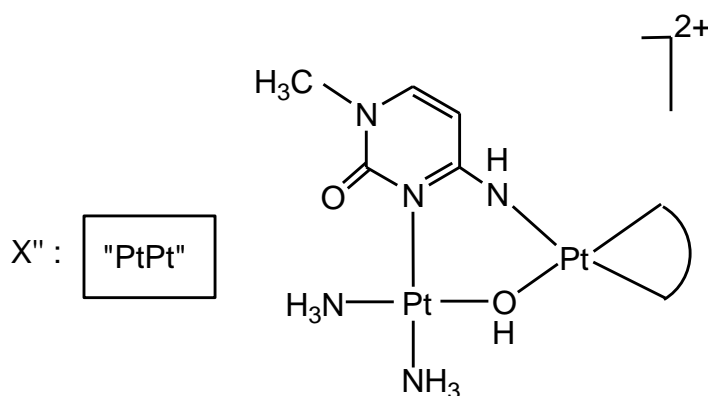


Abb. 34: Mögliche Struktur der Verbindung X'' ("PtPt").

Ferner ist festzustellen, dass nach langer Reaktionszeit (Spektrum D) ein partieller Isotopenaustausch der H5-Signale des Cytosins erfolgt, was zur Ausbildung von Singulett-Signalen der H6-Resonanzen führt.

3.9 Umsetzung von $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und Ag^+

Anhand der gezeigten ^1H -NMR-Spektren in Abb. 35 ist ersichtlich, dass die Zugabe von zwei Äquivalenten AgNO_3 ($c = 2 \cdot 10^{-2}$ M) zu einer Lösung von **1** und $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zu einer Tieffeldverschiebung aller 1-MeC-Protonen des Zwischenprodukts X'' ($\Delta\delta(\text{H6}) = 0.12$ ppm; $\Delta\delta(\text{H5}) = 0.12$ ppm, $\Delta\delta(\text{CH}_3) = 0.04$ ppm) führt. Dies ist ein Nachweis für die erfolgte Koordination des Ag^+ -Ions an die O2-Position des 1-MeC-Liganden von X'' ("PtPt"). Daraus entsteht Y''.

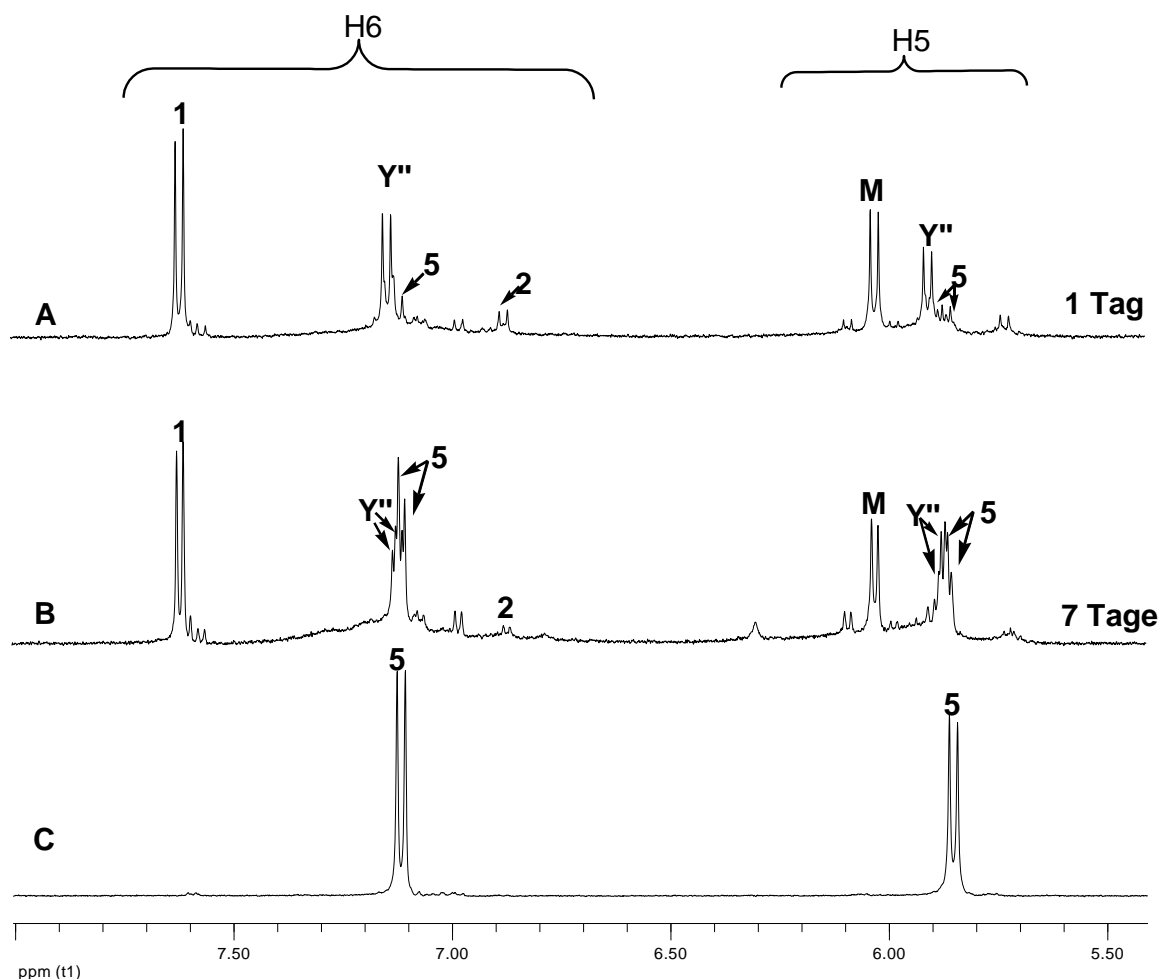


Abb. 35: H5 und H6-Cytosin-Resonanzen aus den ^1H -NMR-Spektren der Umsetzung von **1** mit $cis\text{-}[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und Ag^+ nach verschiedenen Reaktionszeiten (D_2O , pD 6, RT, TSP) A: 400 MHz; 1 Tag nach Zugabe von AgNO_3 ; B: 500 MHz; 7 Tage nach Zugabe von AgNO_3 ; C: 400 MHz; isolierte Verbindung **5** in D_2O

Im Spektrum A treten neben den Resonanzen von Y'' weitere kleine, nur geringfügig hochfeldverschobenen Signale auf. Im Verlaufe der Reaktion nimmt die Intensität der Signale im Spektrum B zu. Es wird vermutet, dass eine Umlagerungsreaktion von einer μ -OH- in eine μ -NH₂-Verbrückung bei der Verbindung Y'' stattfindet. Dadurch wird eine neue Verbindung **5** gebildet. Dafür gibt es zwei Gründe. Erstens werden die Signale bei der Reaktion von **1** mit *cis*-[(NH₃)₂Pt(H₂O)₂]²⁺ nicht beobachtet und zweitens ist dieses Phänomen in analoger Weise zu der Reaktion von **1** mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ und Ag⁺, in der die Umlagerungsreaktion von der Bildung von Pt₄Pd₄Ag₄ aus Y abläuft (s. Kapitel 3.1), zu verstehen.

Verbindung **5** kann kristallin isoliert werden. Abbildung 36 zeigt die Signale unmittelbar nach dem Auflösen der Kristalle dieser Verbindung in D₂O. Die chemischen Verschiebungen von H5, H6, CH₃ betragen 5.86 ppm, 7.12 ppm und 3.24 ppm. Aufgrund des langsamen H/D-Austausches kann das Signal der μ -NH₂-Gruppe bei 2.09 ppm erkannt werden. Das zweite breite Signal bei 2.66 kann der μ -OH-Brücke zugeordnet werden.

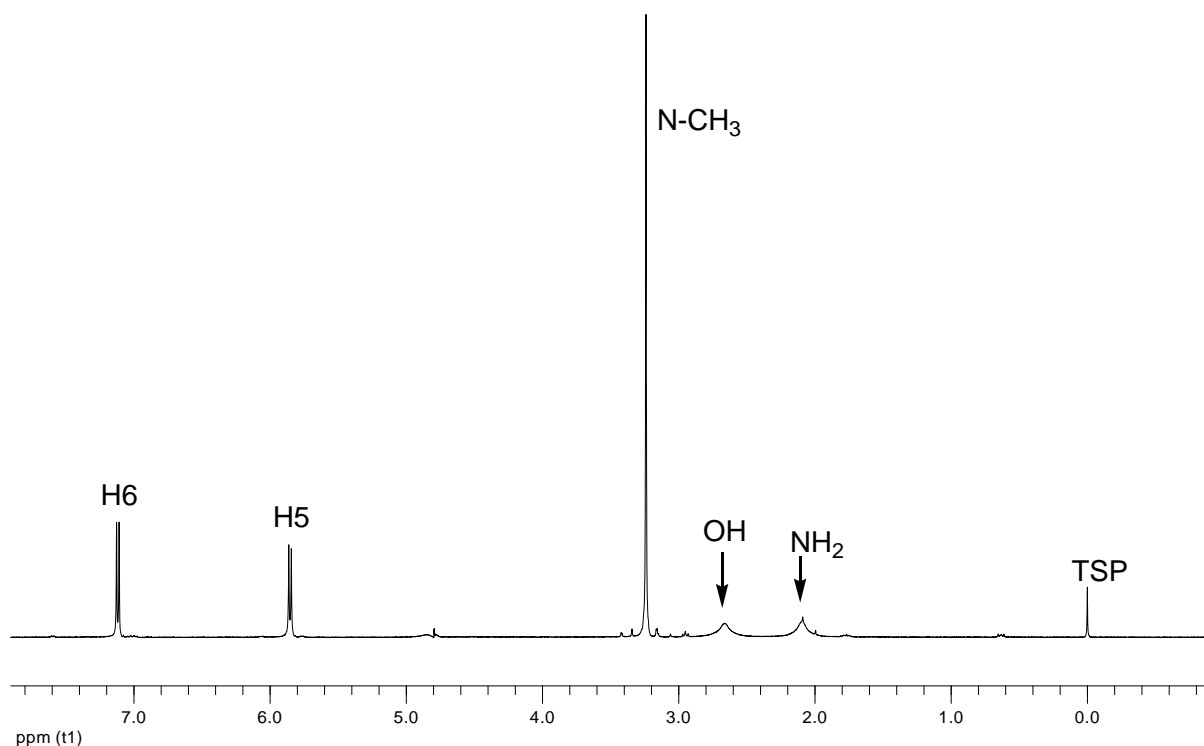


Abb. 36: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **5** (D₂O, pD-Wert von 6.84, 400 MHz, TSP).

Der Aufbau von *cis*-[(NH₃)₆{Pt₄(1-MeC⁻-N3,N4)₂(μ -NH₂)₂(μ -OH)Ag(NO₃)}Ag(NO₃)₂](NO₃)₂ · H₂O (**5**) kann durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Die Struktur wird in Abb. 37 gezeigt. In Tab. 5 sind zusammenfassend einige der in dieser Struktur vorgefundenen Bindungsabstände und Winkel aufgeführt.

Es handelt sich dabei um ein Koordinationspolymer. Das Polymer setzt sich aus $[(\text{NH}_3)_6\text{Pt}_4(1\text{-MeC}^-\text{-}N3,N4)_2(\mu\text{-NH}_2)_2(\mu\text{-OH})\text{Ag}_1]$ -Bausteinen zusammen, die über Ag2-Ionen verbunden sind. Jeder Baustein enthält zwei $[(\text{NH}_3)_3\text{Pt}_2(1\text{-MeC}^-\text{-}N3,N4)(\mu\text{-NH}_2)]$ -Einheiten, die über Ag1 und OH verbrückt sind.

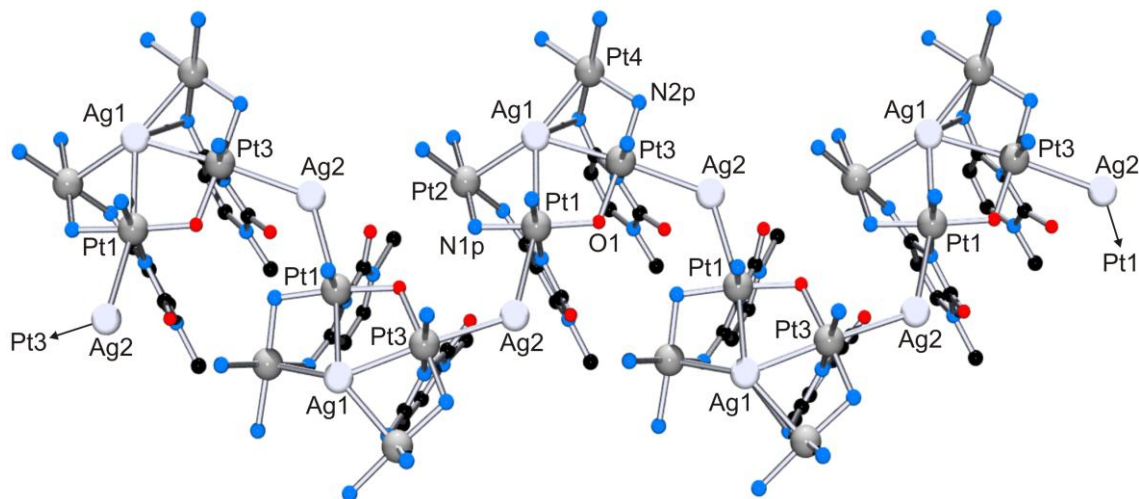


Abb. 37: Struktur des Kations von **5**.

Die Struktur eines Bausteins ist in Abbildung 38 dargestellt. In ihm werden zwei Pt-Atome jeweils über *N3* und *N4* des 1-Methylcytosins gebunden, wobei die Bindungen von *N4b*-Pt4- bzw. *N4a*-Pt2- und *N3b*-Pt3- bzw. *N3a*-Pt1 zu erkennen sind. Zwischen den beiden Platinatomen (Pt1 und Pt2 bzw. Pt3 und Pt4) liegt eine NH_2 -Brücke (*N1p*, *N2p*) vor, während eine OH-Brücke zwischen den Pt-Atomen für die Verbindung X'' ("PtPt") angenommen wurde. Dieses veranschaulicht, dass eine Umlagerungsreaktion von einer OH-Brücke zu einer NH_2 -Brücke stattgefunden hat. Es bildet sich eine OH-Brücke zwischen Pt1 und Pt3 aus, durch die die zwei $[(\text{NH}_3)_3\text{Pt}_2(1\text{-MeC}^-\text{-}N3,N4)(\mu\text{-NH}_2)]$ -Einheiten zusammengehalten werden. Neben den Pt-Atomen an *N3a* bzw. *N3b* und *N4a* bzw. *N4b* koordinieren das Ag1-Ion mit *N4b* und das Ag2-Ion mit *O2a* und *O2b* der beiden 1-MeC-Liganden. Insgesamt besitzen zwei 1-MeC-Liganden eines Bausteins in der Verbindung **5** sieben Bindungen mit Metallen, nämlich vier kurze Bindungen (Pt1-*N3a*: 2.045(8) Å und Pt2-*N4a*: 2.009(8) Å bei 1-MeC (A); Pt3-*N3b*: 2.035(7) Å und Pt4-*N4b*: 2.002(8) Å bei 1-MeC (B)) und drei lange Bindungen (Ag2-*O2a*: 2.589(7) Å bei 1-MeC (A); Ag1-*N4b*: 2.709(7) und Ag2-*O2b*: 2.331(7) Å bei 1-MeC (B)).

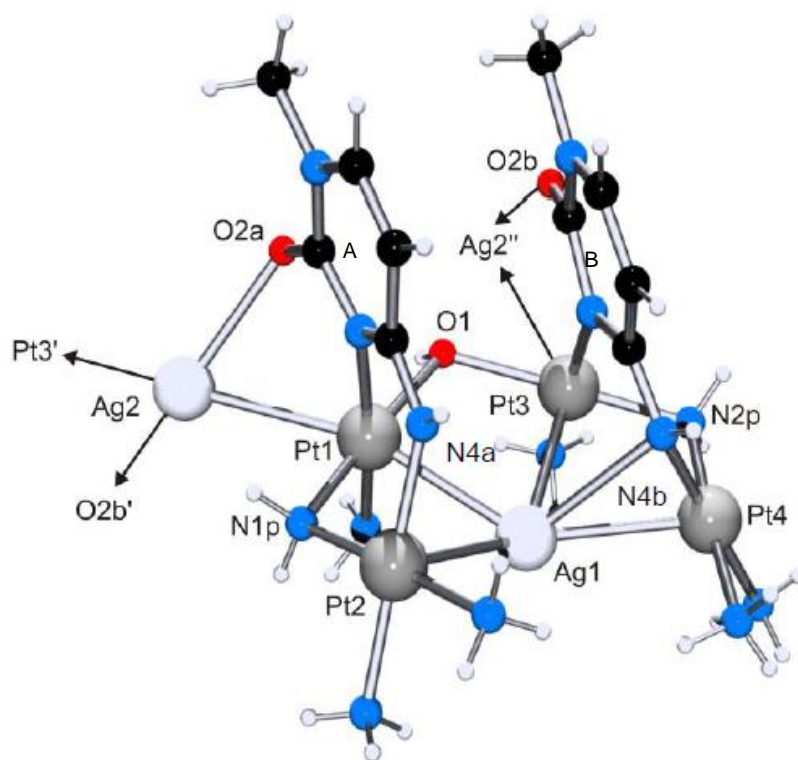


Abb. 38: Struktur des Bausteins der Verbindung **5**.

Wie in Abbildung 39 gezeigt wird, liegen vier Metalle (Pt1, Pt2, Pt3, Pt4) in der Umgebung des Ag1-Ions. Die Pt-Ag1-Bindungsabstände sind in Abbildung 39 ebenfalls angegeben. In jedem Fall bilden sich Pt→Ag1-dative Bindungen. Im Gegensatz dazu sind der Ag2-Pt1-Abstand und der Ag2-Pt3-Abstand für eine dative Bindung wahrscheinlich zu lang.

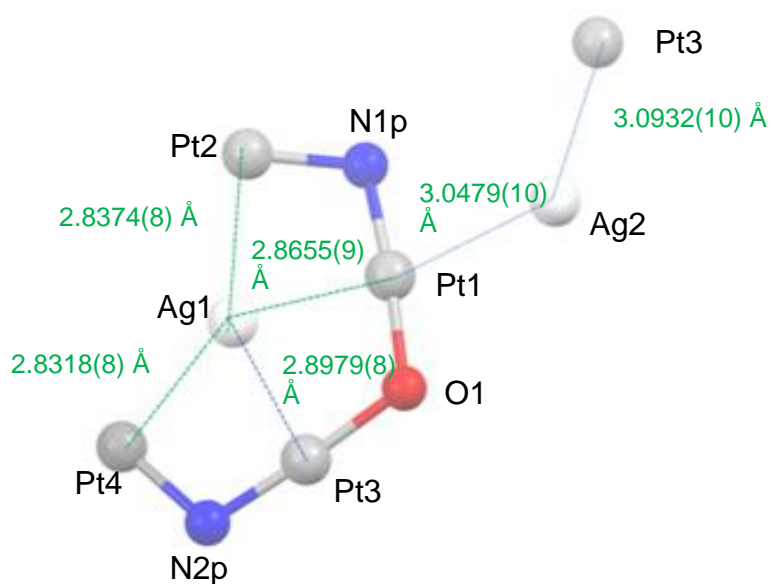


Abb. 39: Aufsicht auf die Anordnung der verschiedenen Metalle im Baustein der Verbindung **5**.

Abb. 40 zeigt die Koordinationssphäre am Ag1 und Ag2. Die Koordinationsgeometrie an Ag1 ist verzerrt quadratisch-bipyramidal. Ag1 liegt mit Pt1, Pt2, Pt3 und Pt4 in derselben Ebene und ist zusätzlich über O31 des Nitrat-Ions in den apikalen Positionen und an N4b des 1-MeC gebunden. Die Koordinationsgeometrie an Ag2 ist verzerrt oktaedrisch. Ag2 liegt mit Pt1, Pt3, O21 und O2a in derselben Ebene und koordiniert zusätzlich an O2b, O11 und O12 des Nitrat-Ions in der apikalen Position.

Weil das Pt3-Atom und Pt1-Atom zusätzlich zu den Ag1 und Ag2-Ionen Kontakt haben, ist die Koordinationssphäre von Pt3 und Pt1 4+2. In Analogie dazu haben Pt2 und Pt4 zusätzliche Wechselwirkung mit Ag1, deshalb ist die Koordinationssphäre dieser beiden Metallzentren 4+1.

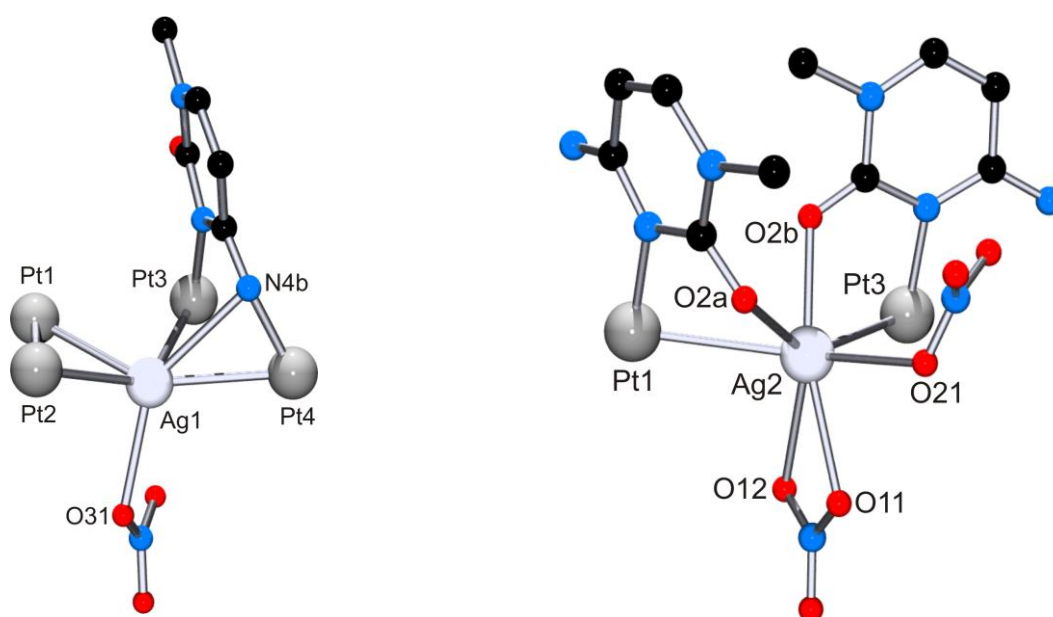


Abb. 40: Die Koordinationsumgebungen von Ag1 (links) und Ag2 (rechts).

In jedem Baustein treten zwei unterschiedliche Umgebungen an den deprotonierten Aminogruppen (*N4*) auf. Die Koordinationsgeometrie an *N4a* ist trigonal. Pt2 an *N4a* liegt zwar nicht perfekt in der 1-MeC-(A)-Ebene, jedoch ist die Abweichung mit (0.8 Å) nur mäßig. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass *N4a* sp^2 -hybridisiert ist. Im Unterschied zu *N4a* ist die Abweichung von Ag1 an *N4b* zu 1-MeC (B) sehr groß (2.4 Å). Außerdem weist das *N4b*-Atom neben dem Kohlenstoffatom und dem Pt-Atom noch ein Proton sowie ein Ag1-Ion auf. Das Resultat daraus ist, dass die Koordinationsgeometrie an *N4b* tetraedrisch ist, was wiederum zur Folge hat, dass *N4b* sp^3 -hybridisiert ist. Interessanterweise werden der sp^2 - und sp^3 -Charakter an *N4* in derselben Verbindung gefunden. Dies deutet einmal mehr auf die Flexibilität der exozyklischen Aminogruppe des Cytosins hin.

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **5**.

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–N1P	2.010(7)	Ag2–O2A	2.589(7)
Pt1–O1	2.035(6)	Ag2–Pt3	3.0933(10)
Pt1–N11	2.031(8)	Pt3–O1	2.057(6)
Pt1–N3A	2.043(8)	Pt3–Pt4	3.2217(5)
Pt1–Ag1	2.8655(9)	Pt4–N4B	2.000(7)
Pt1–Ag2	3.0479(10)	Pt4–N2P	2.023(8)
Pt2–N4A	2.005(8)	Pt4–N41	2.043(9)
Pt2–N1P	2.008(8)	Pt4–N42	2.049(8)
Pt2–N21	2.054(8)	Ag1–O31	2.494(9)
Pt2–N22	2.092(8)	Ag2–O2B	2.334(6)
Pt3–N2P	1.980(8)	Ag2–O11	2.505(13)
Pt3–N3B	2.040(7)	Ag2–O2A	2.589(7)
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1P–Pt1–N11	93.0(3)	O1–Pt3–Ag1	86.22(17)
N1P–Pt1–O1	174.1(3)	N2P–Pt3–Ag2	89.7(2)
N1P–Pt1–Ag1	88.2(2)	N31–Pt3–Ag2	92.3(2)
N11–Pt1–Ag1	82.2(3)	N3B–Pt3–Ag2	86.0(2)
O1–Pt1–Ag1	87.51(18)	O1–Pt3–Ag2	92.62(17)
N3A–Pt1–Ag1	104.3(2)	Ag1–Pt3–Ag2	169.91(2)
N1P–Pt1–Ag2	79.6(2)	N2P–Pt3–Pt4	36.9(2)
N11–Pt1–Ag2	87.3(3)	N31–Pt3–Pt4	100.8(2)
O1–Pt1–Ag2	105.43(18)	N3B–Pt3–Pt4	79.1(2)
N3A–Pt1–Ag2	86.6(2)	O1–Pt3–Pt4	140.19(17)
Ag1–Pt1–Ag2	163.40(3)	Ag1–Pt3–Pt4	54.819(18)
N1P–Pt1–Pt2	37.8(2)	Pt4–Ag1–Pt3	68.417(19)
N11–Pt1–Pt2	104.9(2)	Pt2–Ag1–Pt3	133.70(3)
O1–Pt1–Pt2	136.48(18)	O2B–Ag2–Pt1	84.31(17)
N3A–Pt1–Pt2	79.9(2)	O11–Ag2–Pt1	109.5(3)
Ag1–Pt1–Pt2	55.749(18)	Pt1–Ag2–Pt3	123.93(3)
O2A–Ag2–Pt1	63.62(16)		

3.10 Katalytischer Effekt des Pt^{II}-Komplexes bei der Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Der katalytische Effekt von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ bei der Dimerisierung von **1** zu **2** wurde in Kapitel 3.6 quantitativ bewiesen. In der vorliegende Arbeit wird der katalytische Effekt von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ bei der Dimerisierung von **1** zu **2** untersucht. Folgende Reaktionen wurden unter Zuhilfenahme der ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt: Die Proben wurden mit identischen Konzentrationen von je 0.1 M *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) vorbereitet. Danach ließ man sie jeweils bei Raumtemperatur bzw. 40°C bei pD 6 acht Tagen reagieren. Tabelle 6 fasst die Zusammensetzung der Proben zusammen. Probe A enthält nur *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**). Die Probe B enthält neben *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) auch 1 Äq. *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$. Die Probe C enthält drei Komponenten, nämlich *cis*- $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**), 1 Äq *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ und zusätzlich 2 Äq. AgNO₃.

Tab.6: Die Zusammensetzung der Proben von A bis C für die ¹H-NMR spektroskopische Verfolgung der Reaktionen von **1** zu **2**.

A	B	C
<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{MeC})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (1)	<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (1) 1 Äq. <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$	<i>cis</i> - $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (1) 1 Äq. <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ 2 Äq. Ag ⁺

Zur Bestimmung der prozentualen Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** in den Reaktionen A-C wurde die Integration des H6-Signals verwendet. Die Veränderung der prozentualen Verteilung von **2** in der gesamten Probe mit zunehmender Reaktionszeit bei RT ist in Abb. 41 (I) und bei 40°C in Abb. 41 (II) dargestellt. Die Abb. 41 (I) zeigt, dass 3.8 % des Pt-Dimers **2** innerhalb von acht Tagen in Abwesenheit von *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ entstehen. Dagegen entstehen 18.5 % bei Anwesenheit eines Äquivalent *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$. In der Reaktion C beträgt der Anteil des Pt-Dimers **2** 3.6 %. Bei einem Vergleich der drei Graphen lässt sich feststellen, dass die Reaktion unter Bedingung B deutlich schneller als unter A und C verläuft. Daraus lässt sich schließen, dass $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ einen analogen katalytischen Effekt wie $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ hat. Allerdings ist der katalytische Effekt von *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ geringer als der von $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$.

3. Studien zur Bildung des *Kopf-Schwanz*-Pt(II)-Dimers

Bei gleichen Bedingungen entsteht bei der Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ doppelt so viel Pt-Dimer **2** wie mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$. Die Versuche mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ und mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ zeigen, dass die Zugabe von Ag^+ die Dimerisierung hemmt.

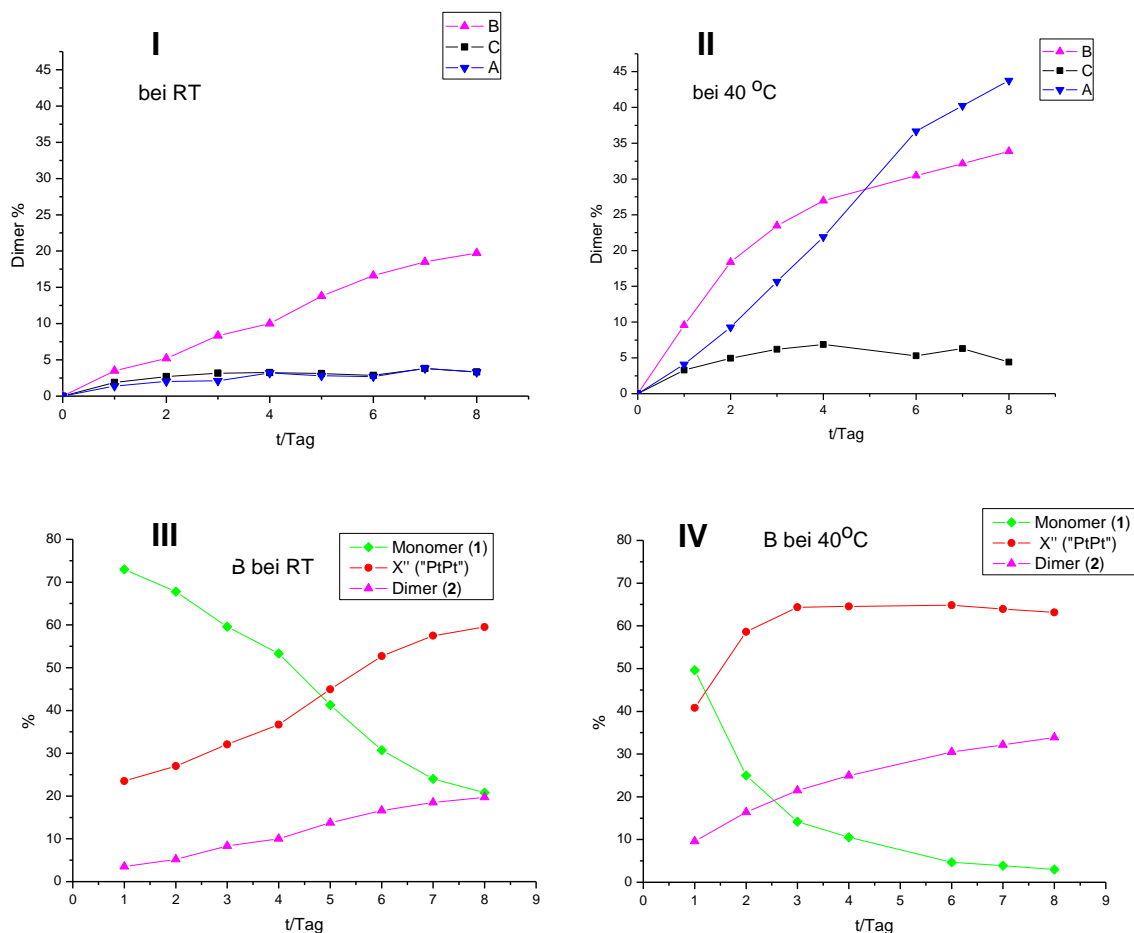


Abb. 41: Die Veränderung der prozentualen Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** mit zunehmender Reaktionszeit in den Proben A-C (I: bei RT; II: bei 40 °C) und die Entwicklung der prozentualen Verteilung des *Kopf-Schwanz*-Pt-Dimers **2** und der "PtPt"-Verbindung (X'') mit zunehmender Reaktionszeit in der Probe B (III: bei RT; IV: bei 40 °C).

In Abbildung 41 (II) ist zu erkennen, dass der Anteil des Pt-Dimers **2** in der Reaktion A (ohne $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$) nach fünf Tagen bereits mehr ist als bei der Reaktion B (mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$). Bei dem Versuch mit 40 °C lässt sich feststellen, dass die Temperatur eine größere Auswirkung auf die Dimerausbeute hat als der Katalysator $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$. Das Phänomen wird besonders deutlich, wenn man die Reaktionen A und B in Abb. 41 (I) und Abb. 41 (II) miteinander vergleicht. Während bei der Reaktion A in (I) der Anteil des Dimers **2** in den ersten vier Tagen nur sehr langsam zunimmt und der Anteil danach bei ca. 3 % konstant bleibt, steigt der Anteil des Pt-Dimers **2** in (II) der Reaktion A stark an. Gleiches gilt für die Reaktion B (mit $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$), das heißt, dass die

Reaktion mit Katalysator ebenfalls positiv beeinflusst wird und somit die Bedeutung der Temperatur nochmals unterstreicht.

Abb. 41 (III) und (IV) zeigen das Verhältnis vom Monomer **1**, Dimer **2** und X[“] ("PtPt") bei Raumtemperatur in (III) und bei 40°C in (IV).

In beiden Abbildungen ist ein Abnehmen des Monomers **1** und eine Zunahme des "PtPt"-Intermediats sowie des Dimer **2** zu beobachten. Sie unterscheiden sich jedoch in der Geschwindigkeit, in der dies geschieht. Während in III der Anteil des Monomers **1** im Verlaufe der Zeit gleichmäßig (nahezu linear) abnimmt und der Dimer und X[“] ("PtPt") recht gleichmäßig ansteigt, nimmt der Anteil an **1** in (IV) rapide ab und die Anteile des Dimers **2** und des "PtPt"-Intermediats steigen rapide an. Der Anteil des Dimers ist jedoch anfangs kleiner als der des "PtPt"-Intermediats, weil **1** zunächst in das "PtPt"-Intermediat und danach vom "PtPt"-Intermediat in den Dimer **2** übergeht. Im Vergleich mit der Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ laufen beide Vorgänge sehr langsam ab, was vermutlich auf die Reaktionsträgheit der Pt-Komplexe zurückzuführen ist. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Temperatur eine größere Bedeutung auf den Reaktionsverlauf als der Katalysator hat, weil die Reaktion bei 40°C, wie in (IV) sichtbar, schneller verläuft.

Literaturverzeichnis

1. A. Brennführer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4176-4196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114-4133.
2. N. M. Kostic, L.-M. Dutcă, in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 6* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, **2004**, 591-596.
3. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, New York, **1999**.
4. *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**
5. N. Farrell, Y. Qu, U. Bierbach, M. Valsecchi, E. Menta, *Platinum-Sulfur interactions Involves in Antitumor Drugs, Rescue Agents, and Biomolecules*, in B. Lippert, *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a leading Anticancer Drug*, Verlag Helvetica Chimica Acta Zürich **1999**, 479-496.
6. H. Schöllhorn, P. Eisenmann, U. Thewalt, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3384.
7. W. Z. Shen, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2007**.
8. J. J. Pienarr, M. Kostowski, R. Van Eldik, *Inorg. Chem.* **1999**, *28*, 373.
9. (a) J. F. Britten, B. Lippert, C. J. L. Lock, P. Pilon, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1936-1941; (b) F. Schwarz, B. Lippert, A. Iakovidis, N. Hadjiliadis, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 275-281.
10. G. Kampf, P. J. Sanz Miguel, M. Morell Cerdà, M. Willermann, A. Schneider, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6882-6891.
11. G. Kampf, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2001**.
12. (a) J. Šponer, P. Hobza, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3161-3164; (b) F. Dong, R. E. Miller, *Science* **2002**, *298*, 1227-1230; (c) J. Šponer, A. Mokdad, J. E. Šponer, N. Špačková, J. Leszczynski, N. B. Leontis, *J. Mol. Biol.* **2003**, *330*, 967-978.
13. Z. W. Shen, B. Costisella, B. Lippert, *Dalton Tran.* **2007**, 851-858.
14. M. Rossi, T. J. Kistenmacher, *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3962-3965.
15. M. Rossi, J. P. Caradonna, L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes* **1979**, *15*, 103-117.
16. P. J. Sanz Miguel, P. Lax, M. Willermann, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4552-4561.
17. R. Faggiani, B. Lippert, C.J.L. Lock, R. A. Speranzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 111.
18. G. S. Muraveiskaya, G. A. Kukina, V. S. Orlovy, O. N. Evstaf'era, M. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1976**, *226*, 596.

19. (a) G. Y. H. Chu, R. E. Duncan, R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2625. (b) W. M. Scovell, T. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 120. (c) J. Dehand, J. Jordanov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, *16*, 1588.
20. B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chim. Acta.*, **1980**, *46*, 171.
21. B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 451.
22. U. Thewalt, B. Lippert, D. Neugebauer, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1713.
23. B. Lippert, in *Cisplatin – Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Agent* (Hrsg.: B. Lippert), VHCA, Zürich and Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 379–403.
24. F. Liu, W. Chen, D. Wang, *Dalton Trans.* **2006**, 3015-3024.
25. L. Yin, P. J. Sanz Miguel, W. Z. Shen, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10723–10726.
26. (a) H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *Chem. Comm.* **1984**, 769-770; (b) B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1736-1741.

4. Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Im vorangegangenen Kapitel der Arbeit wurden Umsetzungen von $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**) mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ beschrieben. In diesem Kapitel wird ein neuer Ausgangsstoff, nämlich $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) verwendet. In dieser Verbindung sind die beiden Ammin-Liganden am Pt-Atom durch einen bpy-Liganden ersetzt. Im Vergleich mit dem Amminliganden ist bpy ein sterisch anspruchsvollerer Chelat-Ligand, der zugleich auch andere elektronische Eigenschaften hat.^[1] Außerdem hat er Neigung zu π - π -Stapelwechselwirkungen.^[2] In der vorliegenden Arbeit wird die Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ und $[(\text{bpy})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ umgesetzt. Folgende drei Fragen sind bei diesen Reaktionen von Interesse:

- Ist die "PtPd"-Verbindung mit diesem sterisch anspruchsvolleren bpy-Ligand isolierbar?
- Ist das Koordinationsverhalten aufgrund der π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den bpy-Liganden anders als bei der Reaktion ausgehend von $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**1**)?
- Funktioniert die Synthese des entsprechend Dimers, *Kopf-Schwanz*- $\{[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}^-N3,N4)]_2\}(\text{NO}_3)_2$ (**12**), ebenfalls mit Hilfe von Pd^{II} -Komplexen?^[3]

4.1 Darstellung eines $bpyPt^{II}$ -Komplexes mit $N3$ -koordinierten 1-Methylcytosinliganden

4.1.1 Synthese der Verbindung $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl](NO_3) \cdot 3 H_2O$ (**6**)

Der für mononukleare $Pt(1-MeC)$ -Komplexe typische Syntheseweg wird auch bei der Darstellung von $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl](NO_3) \cdot 3 H_2O$ (**6**) beschrieben (Abb. 42).

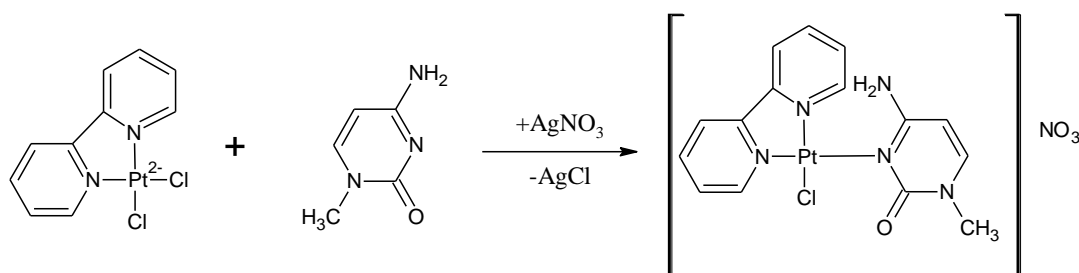


Abb. 42: Der Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung **6**.

Aber diese Synthese ist in Wasser nicht erfolgreich. Ein Grund hierfür liegt darin, dass $(bpy)PtCl_2$ schwer löslich in Wasser ist, während 1-MeC sich gut in Wasser löst. Obwohl $(bpy)PtCl_2$ und 1-MeC am Anfang im Verhältnis 1:1 in Wasser eingesetzt werden, liegt 1-MeC im Wasser im Überschuss gegenüber $(bpy)PtCl_2$ vor. Nach folgender Reaktionsgleichung wird die Reaktion, auf Grund der geringen Löslichkeit der Verbindung $(bpy)PtCl_2$,^[4] leicht in Richtung der Verbindung $[(bpy)Pt(H_2O)_2]^{2+}$ verschoben. Diese reagiert dann mit einem Überschuss an 1-MeC und es bildet sich vor allem der 1:2-Komplex $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2]^{2+}$ (**13**).



Um die entsprechende Monoaqua-Spezies zu erhalten wird das Lösungsmittel Wasser durch DMF ersetzt. $(bpy)PtCl_2$ ist gut löslich in DMF. Da DMF sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit ist, wird Argon als Schutzgas verwendet. Wenn $(bpy)PtCl_2$, 1-MeC und $AgNO_3$ in einem Verhältnis von 1:1:2 gleichzeitig in DMF reagieren, führt diese Reaktion zu einem Gemisch aus dem 1:1-Komplex **6** ($[(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl]^+$), dem 1:2 Komplex **13** ($[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2]^{2+}$) und dem *ht*-Pt-Dimer **12** (*ht*- $[(bpy)Pt(1-MeC-N3,N4)]_2^{2+}$).^[5]

Um das Zielprodukt, den 1:1-Komplex, in guter Ausbeute zu erhalten, wird eine modifizierte Methode verwendet. $AgNO_3$ wird nicht auf einmal, vollständig am Anfang der Reaktion zur Reaktionslösung gegeben, sondern stufenweise in drei Schritten mit jeweils einer Stunde

4. Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Abstand. So wird vermieden, dass ein lokaler Überschuss an Ag^+ vorliegt und beide Chloridionen gleichzeitig abgespalten werden. Mit dieser Methode wird die Verbindung **6** mit 65% Ausbeute hergestellt, und kann leicht isoliert werden.

DMF verdampft bei Raumtemperatur so langsam, dass die Auskristallisation von **6** aus DMF ungünstig ist. Deshalb wird DMF im Hochvakuum abgezogen und der gelbe Feststoff in 5 ml H_2O gelöst. Dabei wird der übliche Ausgangsstoff $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$, aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit zuerst als Niederschlag von der Lösung getrennt. Nach einem Tag wird der Komplex **6** als Hauptprodukt in Form von gelben, rhombischen Kristallen isoliert. Die Löslichkeiten des 1:2-Komplexes **13** und des Dimers **12** sind relativ gut, und beide Produkte fallen nach längerer Zeit aus der Lösung aus. Deshalb bedeuten diese keine Störung für die Isolierung der Zielverbindung **6**.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der reinen Verbindung **6** in Abb. 43 zeigt fünf Sets für die bpy-Protonen. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt aufgrund der Integration und der beobachteten Signalaufspaltung. Es werden ein Dublett bei 9.31 ppm, ein linienreiches Multiplett zwischen 8.37 und 8.36 ppm, ein weiteres Dublett bei 8.31 ppm sowie zwei Triplets bei 7.78 bzw. 7.60 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:4:1:1:1 beobachtet. Durch Addition der berechneten Integrale ergibt sich ein Verhältnis von acht bpy-Protonen zu einem $\text{H}5''$ -Proton des 1-MeC-Liganden. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das Verhältnis von bpy zu 1-MeC wie erwartet 1:1 vorliegt. Das Dublett bei sehr weit tiefem Feld wird dem $\text{H}6'$ Proton des bpy-Liganden zugeordnet, das andere Dublett für $\text{H}6$ zeigt dagegen einen wesentlich geringeren Tieffeldshift, da $\text{H}6'$ in unmittelbarer Nachbarschaft zum Cl^- -Liganden liegt und sich zwischen den beiden eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bildet.^[5]

^[6] Dies ist auch ein wichtiger Hinweis für das Vorliegen des 1:1 Komplexes. Die beiden Triplets im Hochfeld werden dem $\text{H}5$ und $\text{H}5'$ zugeordnet. Verdopplungen der $\text{H}6$ und $\text{H}5$ -Resonanzen (zwei Dubletts für $\text{H}6$, $\text{H}6'$ bzw. zwei Triplets für $\text{H}5$, $\text{H}5'$) sind deutlich zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zwei verschiedene Liganden, nämlich 1-MeC und Cl^- , an das Pt-Atom gebunden sind, und somit $\text{H}5$ und $\text{H}6$ mit $\text{H}5'$ und $\text{H}6'$ nicht mehr äquivalent sind.^[5] Das Multiplett entsteht durch Überlagerung der $\text{H}3/\text{H}3'$, $\text{H}4/\text{H}4'$ -Resonanzen. Die Dubletts bei 7.77 bzw. 6.17 ppm sind dem $\text{H}6''$ - bzw. $\text{H}5''$ -Proton des 1-MeC-Liganden und das Singulett bei 3.5 ppm der *N*1-Methylgruppe zuzuordnen, wobei $\text{H}6''$ -Resonanzen des 1-MeC-Liganden mit den $\text{H}5'$ -Resonanzen des bpy-Liganden überlappen. Im Vergleich mit der chemischen Verschiebung des freien 1-MeC-Liganden beträgt der Tieffeldshift hierbei für das $\text{H}6''$ -Proton 0.02 ppm, für das $\text{H}5''$ -Proton 0.03 ppm, aufgrund der Koordination des Pt-Atoms an *N*3 des 1-MeC-Liganden.

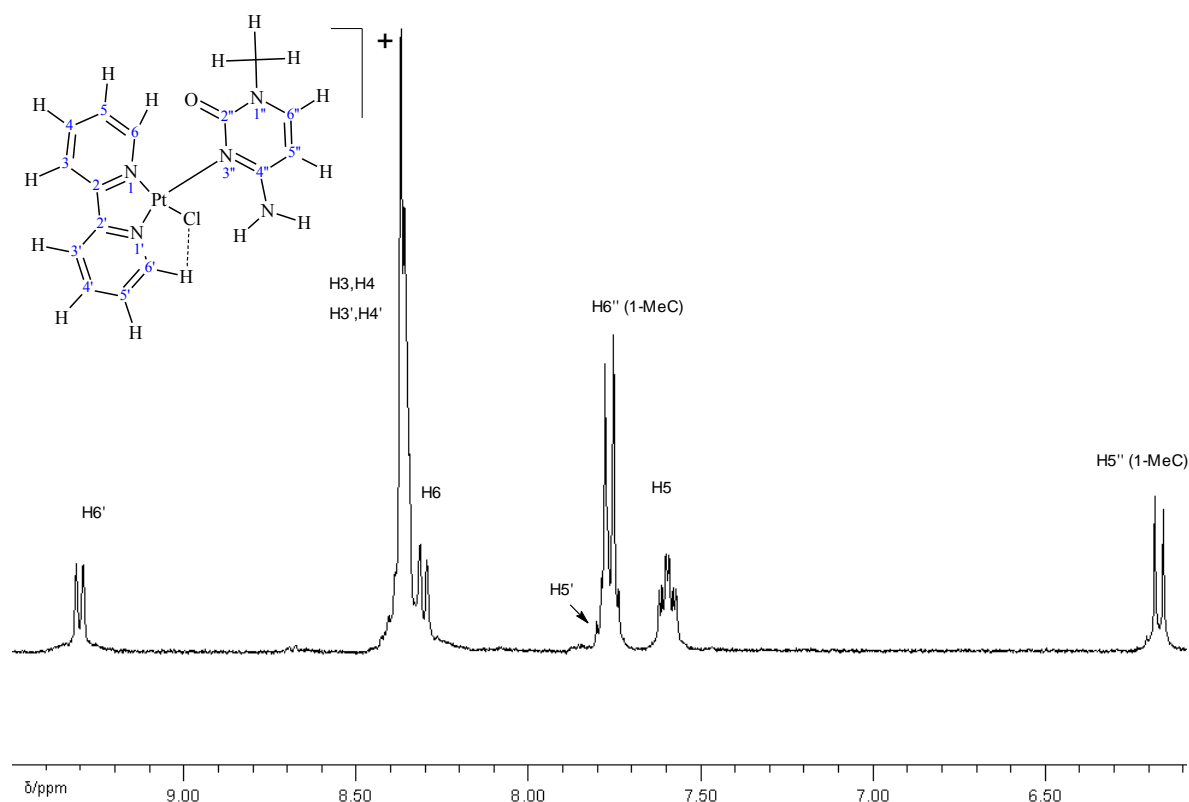


Abb. 43: Tieffeldteil des 1H -NMR Spektrums von **6** in D_2O , 300 MHz, $pD=4.3$.

4.1.2 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *cis*- $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl]NO_3 \cdot 3 H_2O$ (**6**)

Abb. 44 zeigt das Kation in der Festkörperstruktur der Verbindung **6**. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tabelle 7 aufgelistet. Ein 1-Methylcytosinligand, eine $(bpy)Pt^{2+}$ -Einheit und ein Chlorido-Liganden sind in der Verbindung **6** miteinander verbunden. Das Pt^{II} -Zentrum koordiniert an den *N3*-Ringstickstoff des 1-Methylcytosinliganden sowie mit einem Chlorido-Liganden. Wie die Bindungswinkel ($N11-Pt1-N21$: $80.7(4)^\circ$ und $N21-Pt1-N3$: $97.0(4)^\circ$) belegen, ist die Koordinationssphäre des Pt^{II} -Atoms quadratisch-planar mit leichter Verzerrung. In der Struktur finden sich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem $H6'$ -Proton des *bpy*-Liganden und Cl^- -Liganden mit einer Länge von 2.67 \AA . Der Winkel zwischen den aromatischen Ringen des *bpy*-Liganden und der 1-MeC-Liganden ist 88.0° . Die beiden Liganden sind also fast orthogonal zueinander angeordnet.

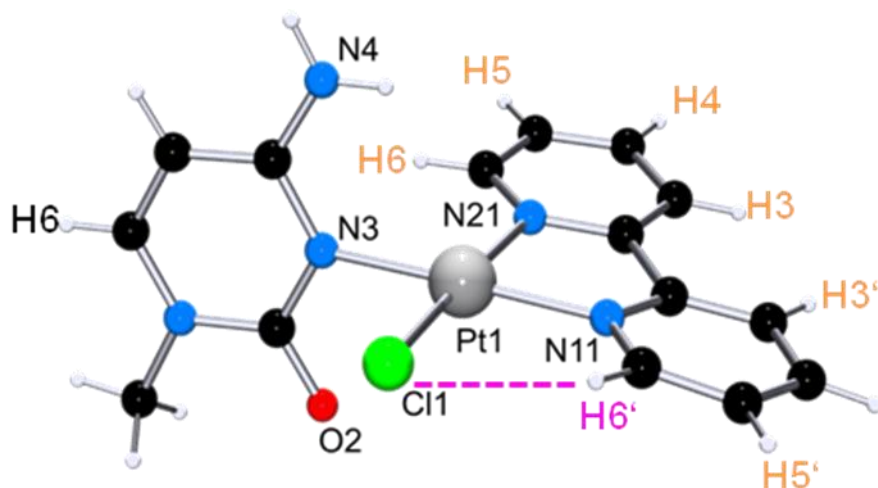


Abb. 44: Kristallstruktur des Kations von **6**.

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{1-MeC-N3})\text{Cl}](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Ausgewählte Bindungslängen/Å		Ausgewählte Bindungswinkel/°	
Pt1-N11	2.014(9)	N11-Pt1-N21	80.7(4)
Pt1-N21	2.023(9)	N11-Pt1-N3	176.4(4)
Pt1-N3	2.036(8)	N21-Pt1-N3	97.0(4)
Pt1-Cl1	2.291(3)	N11-Pt1-Cl1	95.8(3)
		N21-Pt1-Cl1	176.4(3)
		N3-Pt1-Cl1	86.6(3)

4.1.3 Versuch zur Darstellung von $\text{cis}-[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**)

6 wird mit 1Äq. AgNO_3 in Wasser umgesetzt. Damit wird der Cl^- -Ligand in der Verbindung **6** durch einen Aqua-Liganden ersetzt. Dies führt zur Monoaquaespezies $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**).

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung in Abb. 45 zeigt, dass die Tieffeldverschiebung der $\text{H6}'$ -Resonanz des bpy-Liganden für die Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) gegenüber der Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})\text{Cl}]\text{NO}_3$ (**6**) nicht mehr so ausgeprägt ist. Dies kann man durch die Entfernung des Cl^- -Liganden und der damit verbundenen Aufhebung der Wechselwirkung erklären. Das ist auch ein deutlicher Hinweis auf den Ersatz des Cl^- -

4. Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Liganden durch den Aqua-Liganden. Außerdem ist auffällig, dass das Signal von $\text{H5}'$ des bpy-Liganden von dem Signal von $\text{H6}''$ des 1-MeC-Liganden deutlich getrennt wird, nicht wie in Verbindung **6**, wo sich die beiden überlappen. Die $\text{H6}''$ - und $\text{H5}''$ -Resonanzen des 1-Methycytosinrings hingegen erfahren keine Veränderung. Daraus kann nur der Schluss gezogen werden, dass die Darstellung von **7** nach dieser Weise gelingt.

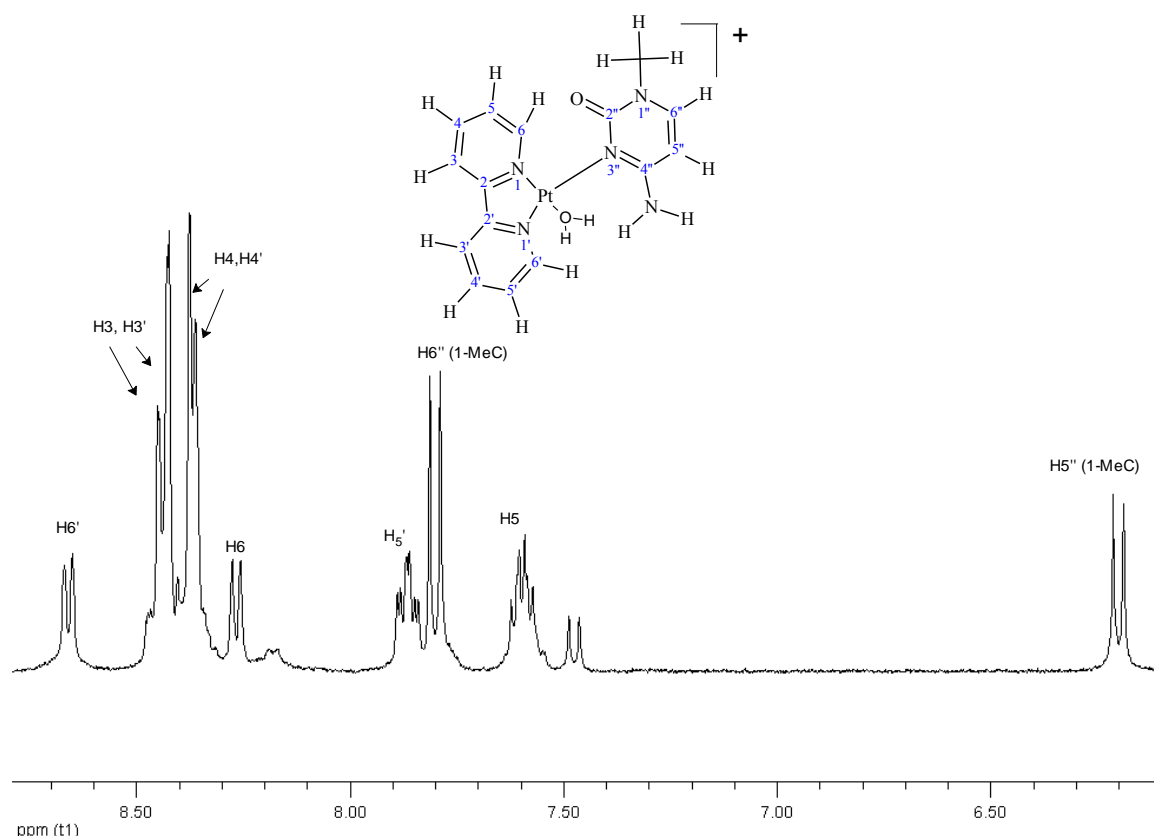


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^+$ (**7**) in D_2O , 300 MHz, $\text{pD}=2.45$, 72 Stunden nach Zugabe von AgNO_3 .

Das Spektrum zeigt allerdings zusätzliche Signale bei 7.47 ppm. Die Zuordnung der Signale ist zwar derzeit unklar, aber es konnten zwei Besonderheiten dieser Signale festgestellt werden: Erstens konnten mit Hilfe eines ^1H -2D-COSY-NMR-Spektrums keine Kopplungen dieser Signale zu anderen Signalen gefunden werden, weshalb auszuschließen ist, dass die Signale 1-MeC- oder dem bpy-Gerüst zuzuordnen sind. Zweitens sind die Signale pD -Wert abhängig. Wenn der pD -Wert von 2.5 auf 6 eingestellt wird, sind die Signale nicht mehr zu beobachten.

4.2 Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Das zuvor beschriebene $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})\text{Cl}]\text{NO}_3$ (**6**) und enPdCl_2 werden mit 3 Äq. AgNO_3 umgesetzt. Danach reagieren die entsprechenden Aqua-Spezies $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) und $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bei einem pD-Wert von 6.

Um die Reaktion näher zu verfolgen, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung aufgenommen. Die verschiedenen Spezies werden hier mit unterschiedlich farbiger Beschriftung angezeigt. Spektrum A in Abb. 46 zeigt die aromatischen Resonanzen von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) bei einem pD-Wert von 6 (\blacktriangle). Spektrum B zeigt die aromatischen Resonanzen eines Spektrums, das nach der Zugabe von $[\text{enPd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zu Lösung von **7** und einem weiteren Tag Reaktionszeit bei Raumtemperatur bei einem pD-Wert von 6 aufgenommen wird.

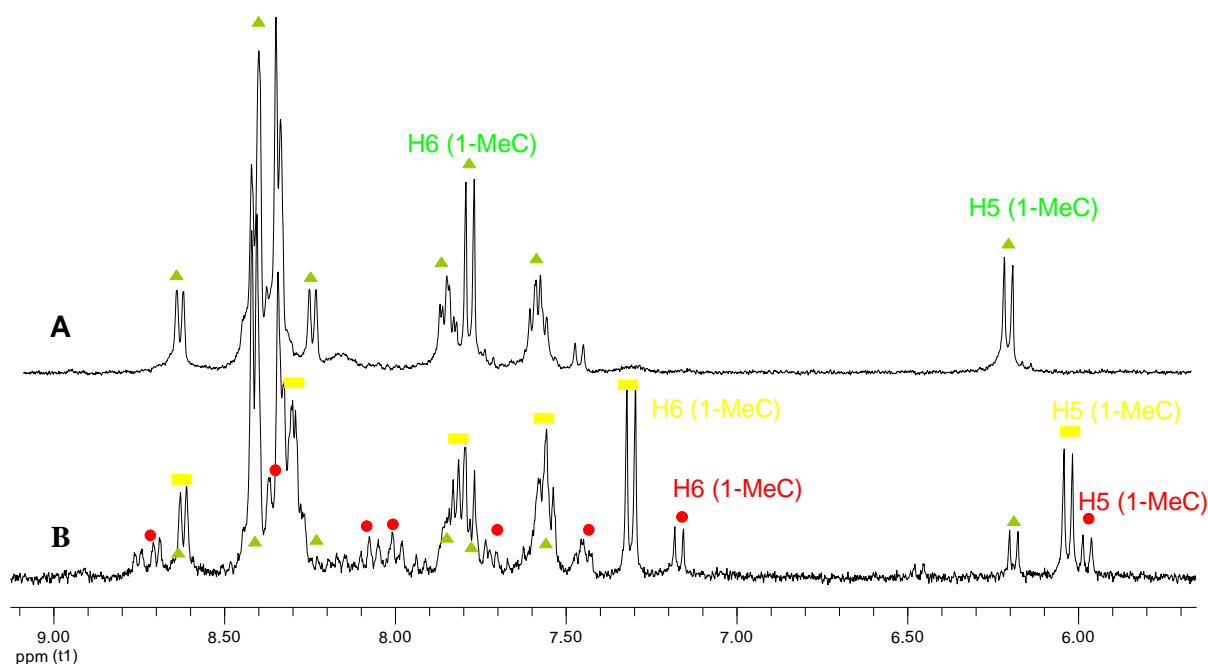


Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse zum Reaktionsverlauf von **7** mit $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Spektrum A zeigt die Resonanzen der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** bei einem pD-Wert von 6 (\blacktriangle). Spektrum B wird 1 Tag nach der Zugabe von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bei einem pD-Wertes von 6 bei RT aufgenommen und zeigt die Bildung von zwei neuen Produkten **8** (\blacksquare) und **9** (\bullet).

4. Umsetzung von $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)(H_2O)]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Die Bildung zweier neuer Produkte **8** (■) und **9** (●) ist erkennbar, da die Resonanzen von H5 und H6 des 1-Methycytosin-Liganden der beiden Produkte gegenüber denen in Spektrum A hochfeldverschoben sind. Außerdem sind die Resonanzen der Protonen des bpy-Liganden verändert. Nach der Reaktion werden die beiden Produkte gleichzeitig auskristallisiert. Eines der Produkte bildet gelbe Kristalle, das andere rote Kristalle.

Nach der Trennung der beiden Produkte wird ein 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** in DMF aufgenommen, damit die wichtigen Signale der OH- und NH-Gruppe, die aufgrund des Isotopenaustausches in D_2O nicht sichtbar sind, in DMF zu beobachten sind. Das Spektrum in Abb. 47 zeigt, dass die chemischen Verschiebungen von 4.11 ppm für die OH-Gruppe und 6.27 ppm für die NH-Gruppe in DMF auftreten, weshalb vermutet werden kann, dass das Pt- und das Pd-Atom in dieser Verbindung durch die μ -OH-Brücke und die exozyklische Aminogruppe verbunden sind. Die bpy-Signale von H3, H3', H4, H4', H6 und H6' erscheinen im Bereich zwischen 8.88 ppm und 8.48 ppm und überlappen sich. Weiterhin ist eine Verdoppelung der H5-Signale der bpy-Liganden zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Verbindung der bpy-Rest am Platinatom mit unterschiedlichen Liganden gebunden und somit nicht mehr äquivalent ist. Die bpy-Signale und H6-Signale des 1-Methycytosinliganden sind im Verhältnis 8:1 vorhanden.

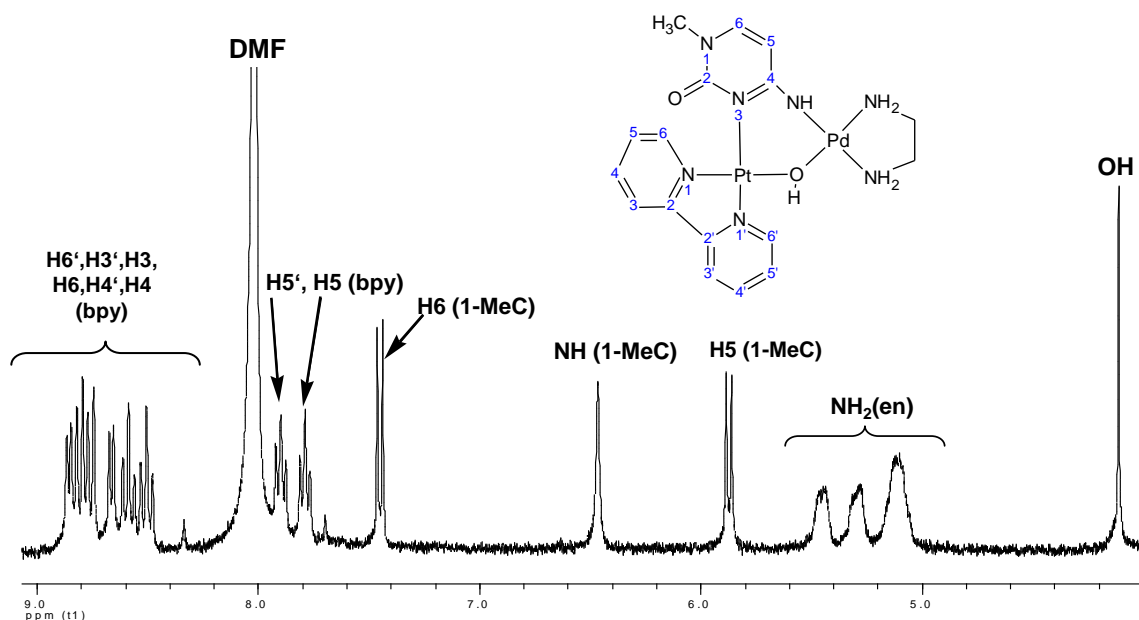


Abb. 47: 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** in $DMF-d_7$, 400MHz.

Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung bestätigt, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung um eine der Zusammensetzung $[(bpy)Pt(1-MeC^-N3,N4)(\mu-OH)Pd(en)](NO_3)_2 \cdot 1.5 H_2O$ (**8**) handelt. Das Kation ist chiral, und beide Enantiomere liegen im Kristall vor. Die

Struktur der Verbindung **8** (Abb. 48) zeigt die vermutete verbrückende Koordination zwischen der Pt- und Pd-Einheit über die OH-Gruppe und die NH-Gruppe. Dieses Bindungsmuster steht im Einklang mit der "PtPd"-Verbindung mit Amminliganden, die im Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Es wurden lediglich die Aminliganden am Pt gegen einen bpy-Liganden ausgetauscht.

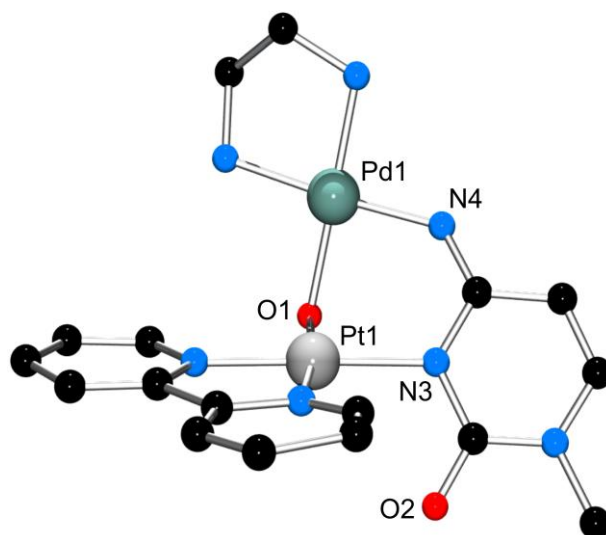


Abb. 48: Struktur des Kations von **8**.

Anders als im Fall von "PtPd" mit Amminliganden ist *N4* in **8** sp^2 -hybridisiert, wofür folgende Argumente sprechen: Der Abstand des Pd1 an *N4* gegenüber der 1-MeC-Ebene beträgt $0.355(17)$ Å. Pd1 liegt zwar demnach nicht perfekt in der 1-MeC-Ebene, trotzdem liegt diese Abweichung im Bereich der metallkoordinierten 1-MeC-Komplexe, in denen *N4* sp^2 -hybridisiert ($0\text{--}0.9$ Å) ist. Der C4-N4-Pd1-Winkel ist mit $132.3(7)^\circ$ deutlich größer als bei der tetraedischen Geometrie an *N4* (109.48°). Auch das ist ein Hinweis dafür, dass *N4* sp^2 -hybridisiert ist. Diese Verbindung kann möglicherweise aufgrund der sterischen Hinderung der bpy-Liganden und der sp^2 -Hybridisierung an *N4* vermutlich nicht wie "PtPd" mit Amminliganden in das Pt-Dimer übergehen.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung **8**.

Ausgewählte Bindungslängen/Å		Ausgewählte Bindungswinkel/°	
Pt1-O1	1.992(6)	N4-Pd1-O1	91.0(3)
Pt1-N31	2.007(8)	N4-Pd1-N14	92.0(3)
Pt1-N21	2.013(8)	N4-Pd1-N11	174.9(3)
Pt1-N3	2.039(9)	N14-Pd1-N11	82.9(3)

4. Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Pt2-N51	1.978(8)	N14-Pd1-O1	176.0(3)
Pd1-N4	1.977(7)	N4-Pd1-Pt1	79.4(2)
Pd1-N14	2.007(7)	N14-Pd1-Pt1	142.0(2)
Pd1-N11	2.023(7)	O1-Pt1-N31	91.7(3)
Pd1-O1	2.040(6)	O1-Pt1-N21	170.7(3)
Pt1-Pd1	2.9971(7)	N31-Pt1-N21	80.2(3)
N31-Pt1-Pd1	99.3(2)	O1-Pt1-N3	89.6(3)
N21-Pt1-Pd1	133.9(2)	N31-Pt1-N3	178.3(3)
N3-Pt1-Pd1	82.4(2)	N21-Pt1-N3	98.6(3)
		O1-Pt1-Pd1	42.59(17)

Die Kristalle der Verbindung **9** werden ebenfalls von dem Gemisch separiert und können auch ^1H -NMR-spektroskopisch in DMF vermessen werden.

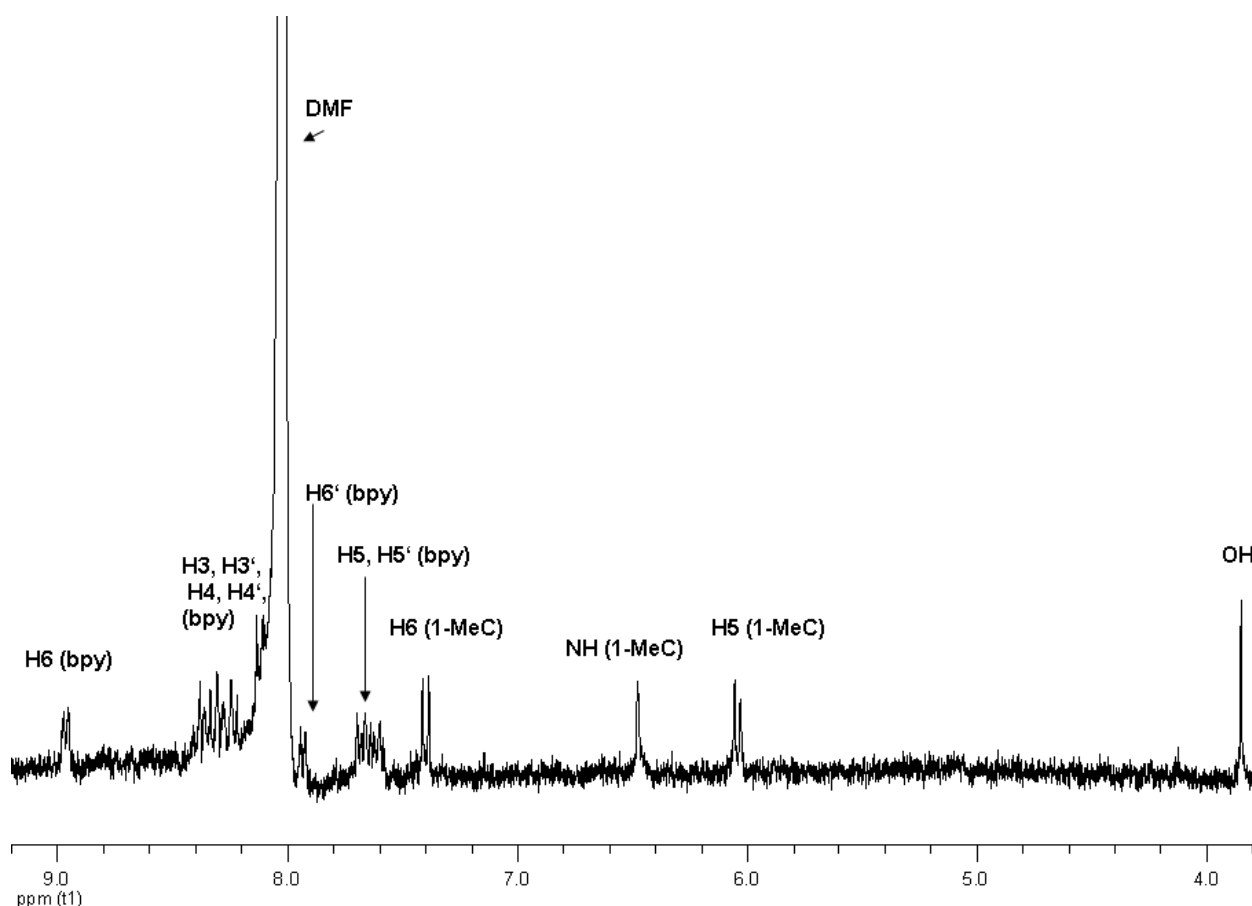


Abb. 49: ^1H -NMR Spektrum von **9** in DMF-d_7 , 400MHz.

Das Spektrum in Abb. 49 zeigt, dass die Signale der OH- und NH-Brücken noch vorliegen. Die chemische Verschiebung der OH-Gruppe beträgt 3.85 ppm, die der NH-Gruppe 6.48 ppm. Sie unterscheiden sich somit von denen der Verbindung **8**. Eine Verdoppelung der bpy-

Signale ist ebenfalls zu beobachten. Sie beruht darauf, dass die beiden aromatische Ringe im bpy-Liganden nicht äquivalent sind. Im Vergleich zur Verbindung **8** verändern sich die chemischen Verschiebungen der bpy-Signale. Die chemischen Verschiebungen von H5, H5' liegen im Bereich von 7.55 ppm bis 7.77 ppm. Die beobachteten Hochfeldverschiebungen gegenüber der Verbindung **8** hängen möglicherweise mit der Stapelung zwischen zwei bpy-Liganden in der Verbindung **9** zusammen.^{[7] [8]}

Die bpy-Signale und H6-Signale des 1-Methylcytosinliganden sind im Verhältnis 8:1 vorhanden. Es ist auffällig, dass die Resonanzen des en-Liganden verschwunden sind.

Die Lösung der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **9** bestätigt, dass ein Komplex der Zusammensetzung $[\{(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}^-N3,N4)(\mu\text{-OH})\}_2\text{Pd}](\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Die Kristallstruktur ist in Abb. 50 gezeigt und ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen werden in der Tabelle 9 aufgelistet.

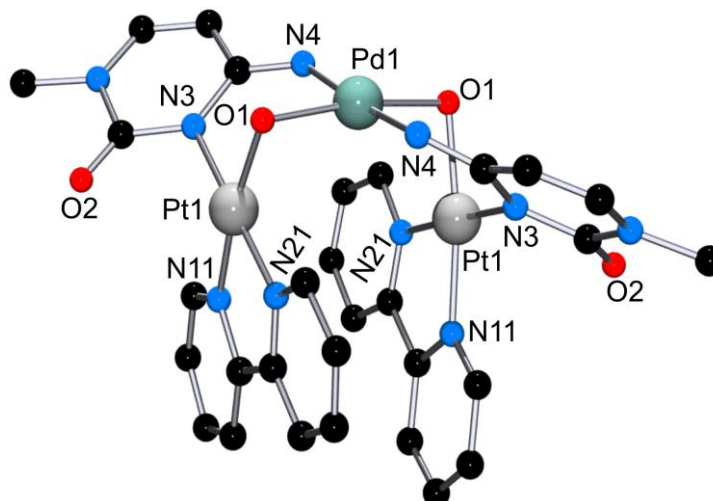


Abb. 50: Kristallstruktur des Kations von **9**.

Diese Verbindung ist ein Dimer, bestehend aus zwei Einheiten der Verbindung **7**. Nach der Abspaltung des en-Liganden wird das Palladium jeweils mit der deprotonierten *N4*-Gruppe und dem Sauerstoff (O2) der beiden 1-MeC-Liganden verbunden. Dies erfolgt durch eine Kondensationsreaktion mit den H_2O -Liganden des Platins. Die Geometrie um das Palladium-Atom ist quadratisch-planar mit leichten Verzerrungen. Anstatt idealer 90° Winkel findet man zweimal $88.7(2)^\circ$ und zweimal $91.7(2)^\circ$. Zwischen den beiden aromatischen Ringen der bpy-Liganden treten π - π -Stapelwechselwirkungen auf. Die beiden bpy-Liganden jedoch liegen nicht exakt parallel übereinander, sondern sind um einen Torsionswinkel von 43.9° gegeneinander verdreht. Der Winkel zwischen der Pt-Ebene und der Pd-Ebene ist mit 87° etwas kleiner als 90° . Die beiden 1-MeC-Liganden sind um 72.7° zueinander verdreht. Der

4. Umsetzung von [(bpy)Pt(1-MeC- N3)(H₂O)]²⁺ (**7**) mit Pd^{II}-Komplexen

Winkel zwischen der Pt-Ebene und dem 1-MeC ist mit 63.1°, im Vergleich mit dem der freien Verbindung **7** (88°), deutlich verkleinert. Der Winkel zwischen 1-MeC und der Pd-Ebene beträgt nur 36.3°.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in Verbindung **9**

Ausgewählte Bindungslängen/Å		Ausgewählte Bindungswinkel/°	
Pt1-N11	1.989(9)	N11-Pt1-N21	80.5(4)
Pt1-N21	2.002(8)	O1-Pt1-N3	88.1(3)
Pt1-O1	2.009(7)	N21-Pt1-O1	93.3(4)
Pt1-N3	2.037(6)	N11-Pt1-N3	98.0(3)
Pt1-Pd1	2.8968(10)	N11-Pt1-O1	172.4(2)
Pd1-N4	1.986(6)	N21-Pt1-N3	178.2(4)
Pd1-N4	1.986(6)	Pt1-Pd1-Pt1	92.86(4)
Pd1-O1	2.036(5)		
Pd1-O1	2.036(5)		
Pd1-Pt1	2.8968(10)		
O1-Pt1	2.009(7)		

Die Relation zwischen den beiden Produkten wird untersucht. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse in Abb. 51 zeigt den Reaktionsverlauf von Verbindung **8** zu Verbindung **9**. Das oberste Spektrum A wird unmittelbar nach dem Lösen der Verbindung **8** aufgenommen. Das Spektrum B wird nach einem weiteren Tag bei 40°C aufgenommen, Spektrum C nach weiteren 3 Tagen bei 40°C. Die Signale der Verbindung **8** sind mit gelber Farbe und die der Verbindung **9** mit roter Farbe hinterlegt. Die orange Farbe symbolisiert die Überlappung von Signalen. Es wird beobachtet, dass sich mit zunehmender Zeit das Verhältnis zugunsten der Verbindung **9** verschiebt. Der en-Ligand wird also abgespalten und es erfolgt eine Dimerisierung. Die Verbindung **8** geht zum Teil in die Verbindung **9** über.

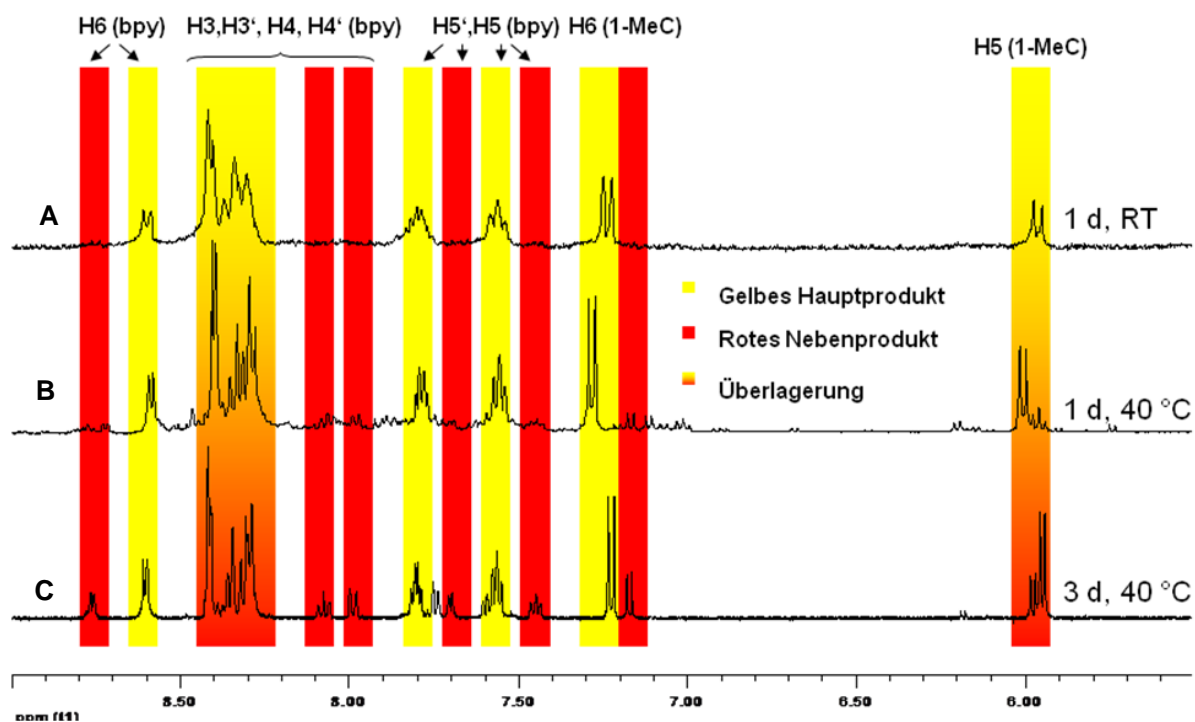


Abb. 51: ^1H -NMR-spektroskopische Analyse zum Reaktionsverlauf von Verbindung **8** zur Verbindung **9**.

4.3 Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Um zu untersuchen, ob ein analoges Ergebnis erhalten wird, wenn anstelle des en-Ligand der tmeda-Ligand eingesetzt wird, wird die Verbindung **7** mit $[\text{Pd}(\text{tmeda})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ im NMR-Maßstab in D_2O mehrere Tage bei einem pH Wert von 6 gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass sich keine neue Verbindung bildet. Bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit verändern sich die NMR-Spektren kaum. Der Grund liegt vielleicht darin, dass tmeda ein sterisch anspruchsvollerer Ligand ist, was die Koordination der Pd^{2+} -Einheit an die entsprechende Position der Verbindung **7** erschwert.

4.4 Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) mit $[(\text{bpy})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Der bpy-Ligand hat, analog zum zuvor verwendeten tmeda-Liganden, großen räumlichen Bedarf, sowie zusätzlich die Neigung zu π - π -Stapelwechselwirkungen. In dem folgenden Abschnitt steht eine Umsetzung der Verbindung **7** mit $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ im Mittelpunkt. Die Frage ist, ob diese Reaktion abläuft, des Weiteren ist auch von Interesse, an welcher Stelle die Verbindung **7** sich mit $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ verbinden wird, und ob die Bindungsmuster analog zur Verbindung **8** sind. Mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren in Abb. 52 wird der Reaktionsverlauf zeitlich verfolgt.

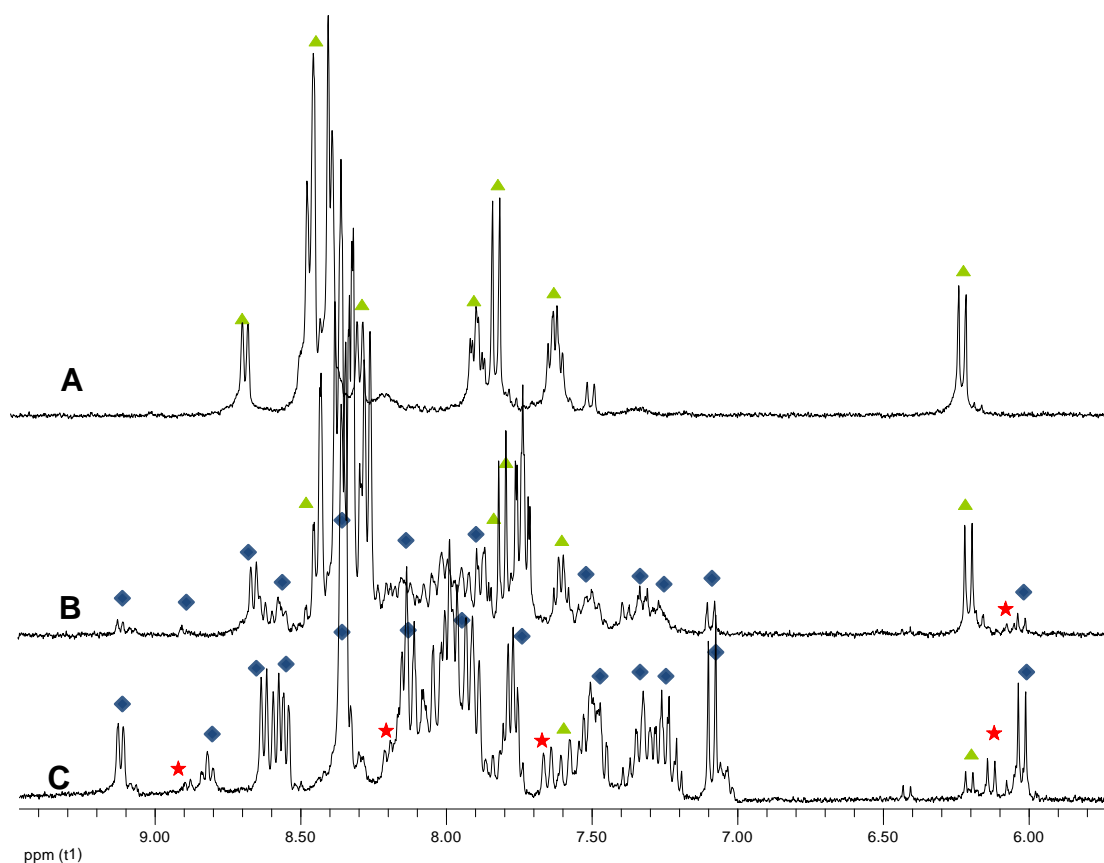


Abb. 52: ^1H -NMR-spektroskopische Analyse zum Reaktionsverlauf von **7** mit $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Spektrum A zeigt die Resonanzen der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC-N3})(\text{D}_2\text{O})]^{2+}$ (**7**) bei einem pD-Wert von 6 (\blacktriangle). Spektrum B wird 1 Tag nach der Zugabe von $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ bei einem pD-Wertes von 6 bei RT aufgenommen und zeigt die Bildung zweier neuer Produkte (\star) und (\blacklozenge). Spektrum C wurde nach einer Reaktionszeit von drei Tagen aufgenommen.

4. Umsetzung von $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)(H_2O)]^{2+}$ (**7**) mit Pd^{II} -Komplexen

Im Spektrum A sind die Resonanzen der aromatischen Protonen im 1H -NMR-Spektrum von der Verbindung **7** vor Zugabe von $[Pd(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ zu sehen. Spektrum B wurde einen Tag nach Start der Reaktion durch Zusatz von $[Pd(bpy)(H_2O)_2]^{2+}$ bei einem pH-Wert von 6 aufgenommen. Es zeigt, neben den Signalen der Ausgangsverbindung **7** (\blacktriangle), die beginnende Bildung von zwei neuen Verbindungen (\star) und (\blacklozenge). Spektrum C wurde nach einer Reaktionszeit von drei Tagen aufgenommen und zeigt bereits überwiegend die Resonanzen der Verbindung (\blacklozenge). Die H5- und H6-Resonanzen des 1-MeC-Liganden in den neuen Verbindungen (\star) und (\blacklozenge) erfahren gegenüber der Verbindung **7** einen Hochfeldshift, die für eine Deprotonierung der exozyklischen Aminogruppe sprechen. Die Kristallisation dieser beiden neuen Verbindungen (\star) und (\blacklozenge) ist nicht gelungen. Die beiden können aber weiter mit $AgNO_3$ umgesetzt werden. Zwei Produkte **10** und **11** können als Ag-Derivate der Verbindungen (\star) und (\blacklozenge) kristallisiert werden. Dadurch kann man die Strukturen der beiden unbekanntenen Verbindungen (\star) und (\blacklozenge) indirekt ableiten.

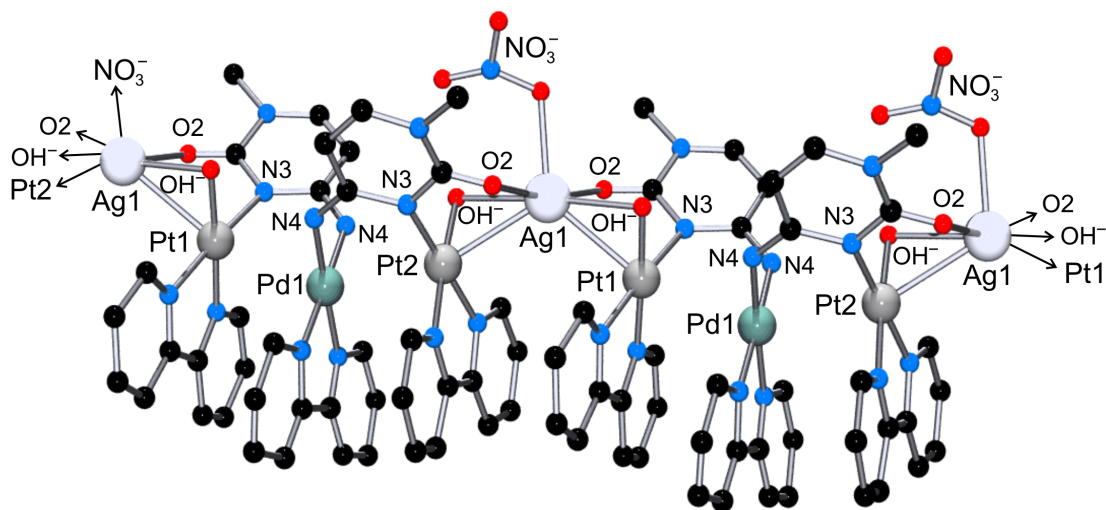


Abb. 53: Kristallstruktur des Kations von **10**

Rote röntgenfähige Kristalle der Verbindung **10** konnten erhalten werden. Abb. 53 zeigt das Kation von $[\{(bpy)Pt(1-MeC^-N3,N4)(\mu-OH)\}_2Pd(bpy)]Ag(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ (**10**). Die Qualität der Kristalle **10** ist nicht gut. Aus diesem Grund wird bei dieser Struktur nicht weiter auf Details eingegangen. Es ist ein Koordinationspolymer, in der die trinukleare Pt-Pd-Pt-Einheiten durch Ag^+ -Ionen miteinander verknüpft sind. Jede Einheit besteht aus einer $bpyPd^{II}$ -Einheit und zwei $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)(H_2O)]^{2+}$ -Spezies. Die Struktur dieser Verbindung ist bemerkenswert, da anders als bei den vorher beschriebenen Verbindungen keine intramolekulare Kondensation über Sauerstoff-Atome zwischen beiden Pd- und Pt- bzw. Pt-

und Pt- Aquaspezies zu finden ist, sondern eine intermolekulare über $N4$ auftritt. Ein weiteres bemerkenswertes Charakteristikum der Struktur ist die Anordnung der bpy-Liganden. Alle bpy-Ringe sind durch Stapelungskräfte fast parallel und direkt übereinander angeordnet. Dadurch wird ihre Verdrehung um den Pt-Pd-Pt Vektor eingeschränkt. Bpy-Ringe und 1-MeC-Liganden liegen auf entgegengesetzten Seiten.

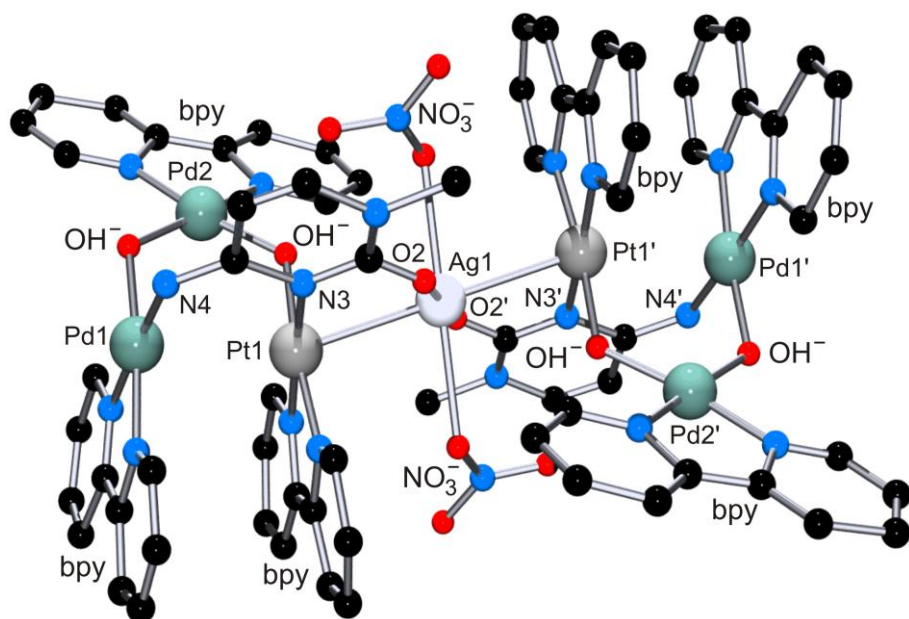


Abb. 54: Kristallstruktur des Kations von **11**

Die Kristallstruktur des Kations des anderen Produkts $[[[(bpy)Pd][(bpy)Pt](1-MeC^{-}O2,N3,N4)[(bpy)Pd(\mu-OH)_2]]_2Ag(NO_3)_2](NO_3)_7 \cdot 18 H_2O$ (**11**) wird in Abb. 54 gezeigt. In ihm werden zwei Pd-Pt-Pd-Einheiten durch ein Ag^+ -Ion miteinander verbunden. Das Ag^+ -Ion koordiniert mit zwei Sauerstoffatomen ($O2$) der beiden 1-MeC-Liganden und liegt auf einem Inversionszentrum. Eine der beiden $(bpy)Pd^{2+}$ -Einheiten koordiniert über die deprotonierte Aminogruppe ($N4$) und ist damit parallel zur $(bpy)Pt^{2+}$ -Einheit. Die beiden Metalle binden wiederum eine zweite $(bpy)Pd^{2+}$ -Einheit durch Kondensation der Aqualiganden.

Der $Ag1-Pt1'$ -Abstand mit 2.92 \AA und der $Ag1-Pt1$ -Abstand mit 2.93 \AA sind im Bereich $Pt \rightarrow Ag$ dativer Bindungen.

Die Koordinationsgeometrien um die Pt- und Pd-Ionen sind quadratisch-planar mit geringen Verzerrungen. Neben den Sauerstoffatomen ($O2$) der beiden 1-MeC-Liganden ist das $Ag1$ -Ion zusätzlich an Sauerstoffatome der beiden Nitrationen gebunden. Unter Berücksichtigung von $Pt1$ und $Pt1'$ kann man von einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Ag^+ -Ion sprechen.

Der bpy-Ligand an Pt^{I} und der bpy-Ligand an Pd^{I} bzw. der bpy-Ligand an Pt^{I} und der bpy-Ligand an Pd^{I} liegen aufgrund von die π - π -Stapelwechselwirkungen fast parallel übereinander. Der Abstand zwischen den beiden bpy-Liganden beträgt etwa 3.54 Å.

Unmittelbar nach Auflösen von Verbindung **11** in D_2O wird ein Spektrum wie in Abb. 55 gezeigt, beobachtet (H6: 7.07 ppm, H5: 6.04 und 6.00 ppm, N1- CH_3 : 3.24 und 3.25 ppm). Auffällig ist, dass zwei Signale für H5 und N- CH_3 zu erkennen sind. Die Größe des gemeinsamen Integrals über beide H5-Resonanzen des 1-MeC entspricht der Größe des Integrals über die einzelne H6-Resonanz des 1-MeC. Außerdem sind mit Hilfe eines ^1H -2D-COSY-NMR-Spektrums in Abb. 56 zu erkennen, dass zwei Signale für H5 und ein Signale für H6 miteinander koppeln. Dies bedeutet also, dass zwei H6 Signale deckungsgleich sind. Tatsächlich findet man, dass nach Zugabe eines Überschusses an Ag^+ zu einer Lösung von **11** ein zweites tieffeldverschobenes H6-Dublett erscheint (Abb. 57). Die Resonanzen der beiden Spezies liegen bei 3.28 ppm, 6.09 ppm und 7.14 ppm, sowie 3.32 ppm, 6.18 ppm und 7.19 ppm im Verhältnis 6:4. Ein deutlicher Einfluss auf 1-MeC $^-$ -Resonanzen durch Ag^+ -Koordination an O2, welche möglicherweise durch eine dative Bindung zu Pt verstärkt wird, wurde auch schon früher beschrieben.^[9] Um welche beiden Spezies es sich handelt, ist nicht klar. Wenig wahrscheinlich ist, dass eine Protonierung von μ -OH-Gruppen (und damit eine Öffnung der Verbindung) eine Rolle spielt, denn bei Zugabe von DNO_3 (pD = 4) wird keinerlei Veränderung des Spektrums beobachtet.

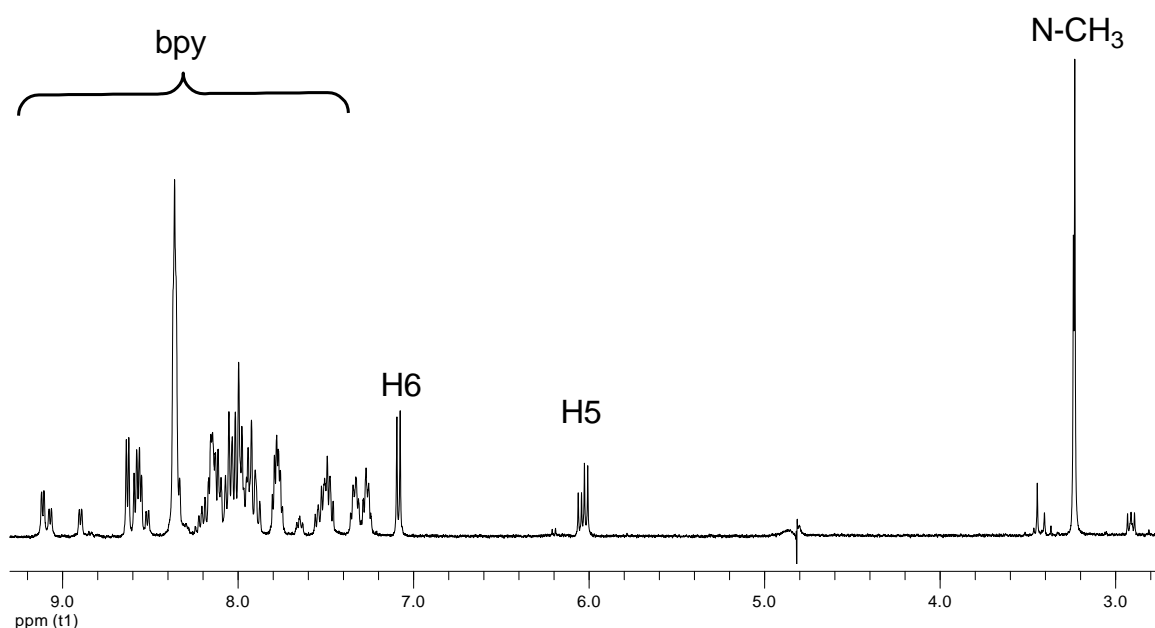


Abb. 55: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **11** (D_2O , pD-Wert von 7, 400 MHz).

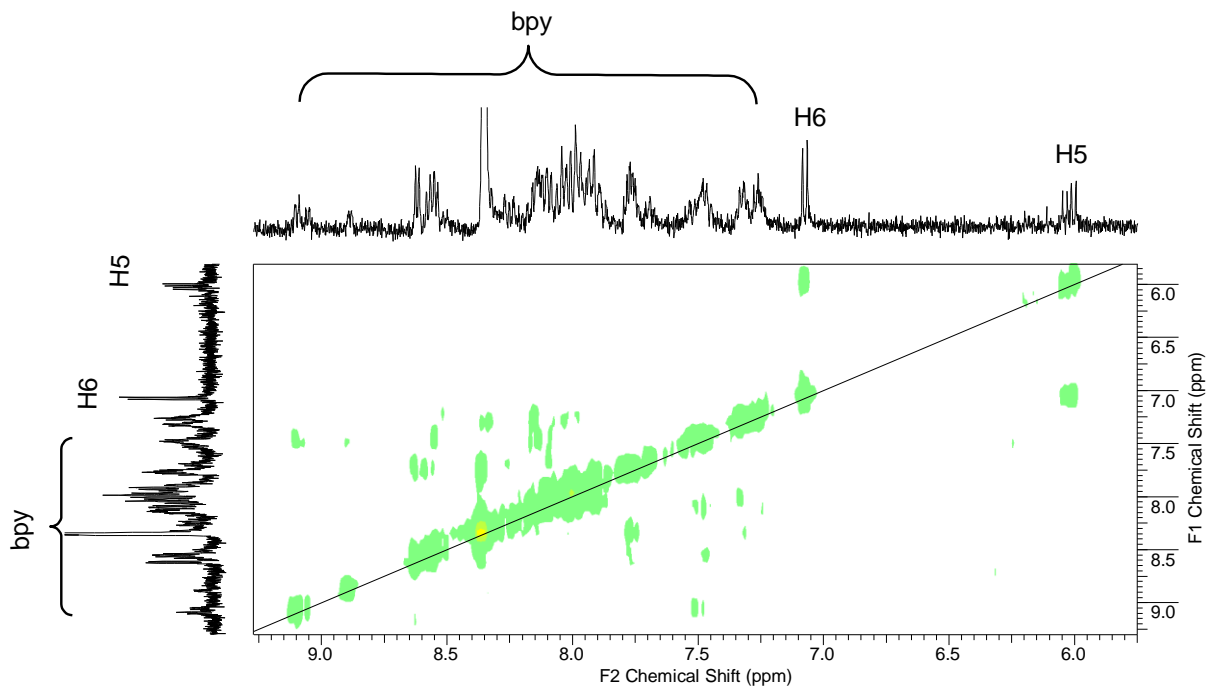


Abb. 56: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **11** (D_2O , pD-Wert von 7, 400 MHz).

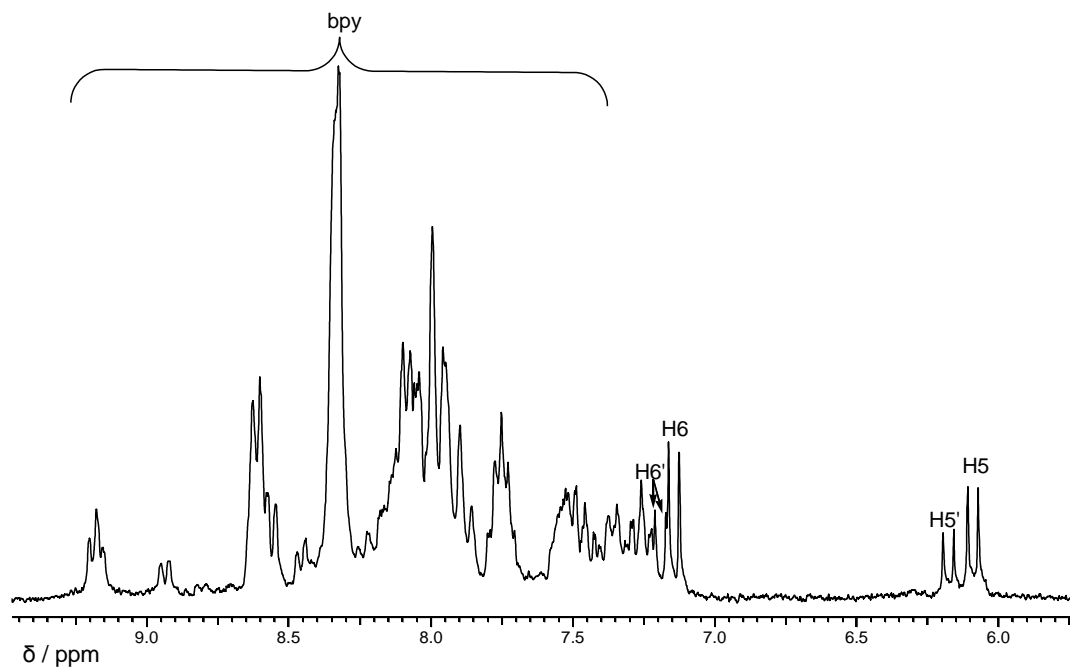


Abb. 57 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **11** nach der Zugabe eines Überschuss an Ag^+ in Lösung (D_2O , pD-Wert von 7, 200 MHz).

4.5 Darstellung von $\{[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}^-N3,N4)]_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

Die Synthese des Dimers $\{[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC}^-N3,N4)]_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**12**) ausgehend von der Verbindung **7** und Umsetzung mit Pd-Komplexen war nicht erfolgreich. Allerdings konnte das Dimer **12** auf anderem Weg erhalten werden. Die Synthese erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde die Verbindung $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$ mit 2 Äq. AgNO_3 bei 70°C drei Tage lang umgesetzt, um die beiden Chlorid-Liganden abzuspalten. Im zweiten Schritt wurde 1 Äq. 1-MeC zugegeben und die Reaktionsmischung bei einem pH-Wert von 9 eine Woche lang gerührt.^[10]

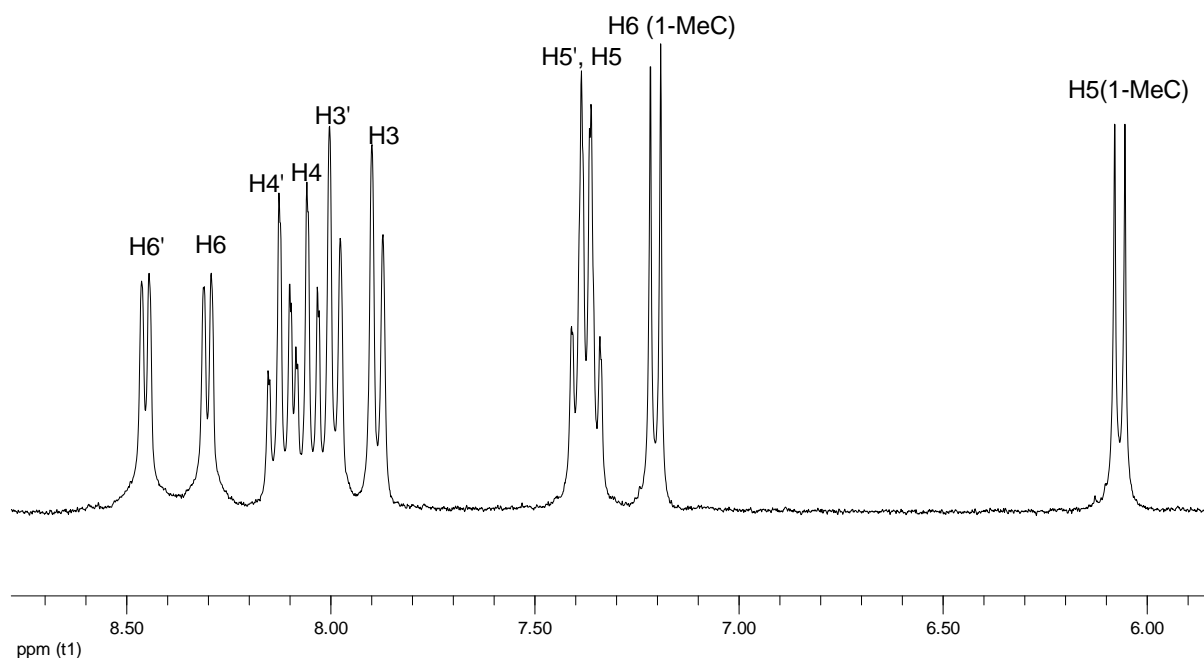


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** (D_2O , pD-Wert von 8, 300 MHz).

Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der reinen Verbindung **12** zeigt die in Abb. 58 aufgeführten Signale. Gegenüber dem freien 1-MeC-Liganden werden für das H6-Proton, das H5-Proton, und das CH_3 -Proton des 1-Methylcytosins Hochfeldverschiebungen beobachtet. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Deprotonierung des 1-Methylcytosins an *N4*. Das Integralverhältnis der H6- und H5- Resonanzen von 1-MeC zu allen bpy-Resonanzen beträgt 4:16, entsprechend 4 Protonen für zwei 1-MeC-Liganden, sowie 16 Protonen für zwei bpy-Liganden. Alle bpy-Resonanzen, die zwischen 8.46 und 7.33 ppm liegen, sind gegenüber dem 2:1-Komplex **13** deutlich zu höherem Feld verschoben. Es ist eine Verdoppelung aller bpy-

4. Umsetzung von $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (7) mit Pd^{II} -Komplexen

Resonanzen zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im *Kopf-Schwanz*-Dimer die bpy-Reste am Platinatom an unterschiedliche *trans*-Liganden gebunden sind und somit nicht mehr äquivalent sind. Die bpy-Resonanzen lassen sich wie folgt zuordnen: Die beiden Dubletts bei tiefem Feld werden den H6- und H6'-Protonen zugeordnet, die beiden Triplets den H4- und H4'-Protonen sowie die weiteren Dubletts den H3- und H3'-Protonen. Die Triplets von H5- und H5'-Protonen sind überlagert.

Literaturverzeichnis

1. D. Bhattacharyya, A. P. Marzilli, G. L. Marzilli, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7644.
2. G. Natile, G. L. Marzilli, *Coord. Chem.* **2006**, *250*, 1315.
3. L. Yin, P. J. Sanz Miguel, W.-Z. Shen, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10723.
4. G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1934**, 965.
5. W.-Z. Shen, G. Trötscher-Kaus, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 8203–8214.
6. P. Brandi-Blanco, P. J. Sanz Miguel, B. Müller, E. G. Bardají, M. Willermann. B. Lippert, *Inorg.Chem.* **2009**, *48*, 5208–5215.
7. W. Micklitz, J.Riede, B. Huber, G. Müller, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1979.
8. G. Trötscher, W. Micklitz, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2541.
9. G. Kampf, P. J. Sanz Miguel, M. Morell Cerdà, M. Willermann, A. Schneider, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6882–6891.
10. G. Trötscher, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1991**.

5. Untersuchung der Affinität von $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

5.1 Eigenschaften von **2**

Wie in Kapitel 3.5 bereits erwähnt wurde, hat dinukleares $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) eine gewisse Affinität zu Kationen. Beispielsweise koordiniert Ag^+ als Kation an die O2-Position von **2**, und es entsteht ein Polymer **4**.^[1] Außerdem ist der Komplex **2** positiv geladen und hat vier Ammin-Liganden, die als potenzielle Donorzentren für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur Verfügung stehen. Wegen dieser beiden Eigenschaften könnte das Kation **2** geeignete Anionen durch Wasserstoffbrücken binden (Abb. 59).^[2] In dem folgenden Abschnitt wird die Affinität zwischen dem Kation **2** und den Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} im Festkörper und in Lösung qualitativ und quantitativ untersucht.

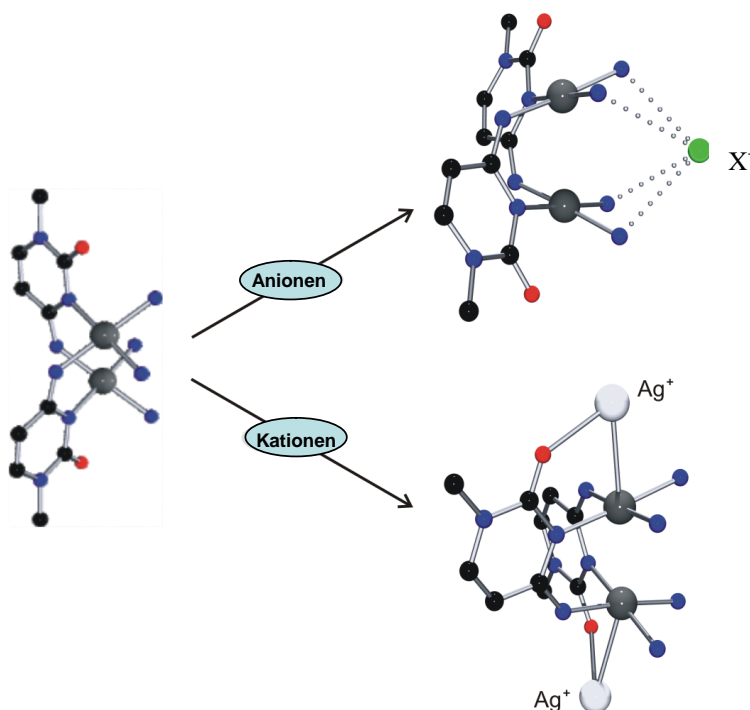


Abb. 59: Die duale Affinität des kationischen Komplexes **2** gegenüber Anionen und Kationen.

5.2. Die Affinität von **2** zu den Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} im Festkörper

Der Komplex *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ (**2a**)^[3-5] wird jeweils mit den Natriumsalzen der Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} in Wasser versetzt. Aus der Lösung können Kristalle der Salze *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}(Cl)(NO_3) \cdot 2 H_2O$ (**2b**), *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}(Br)_2 \cdot 2 H_2O$ (**2c**), und *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}(SO_4) \cdot 5.25 H_2O$ (**2d**) isoliert werden.

In den Verbindungen **2a-2d** sind die beiden 1-MeC-Liganden in den Kationen **2** *Kopf-Schwanz* orientiert. Die beiden Pt-Atome sind jeweils über *N3* und die deprotonierte Aminogruppe *N4* der beiden 1-MeC-Liganden koordiniert. Außerdem ist das Kation **2** chiral und bildet zwei Enantiomere, die im Kristall im Verhältnis von 1:1 vorliegen. Einige ausgewählte Strukturdaten (Pt...Pt Abstände, Winkel zwischen den beiden Pt-Ebenen und Torsion des Pt...Pt-Vektors) in den Verbindungen von **2a-2d** werden in Tabelle 10 aufgeführt. Bei Betrachtung dieser Werte lässt sich erkennen, dass die Abnahme der Winkel zwischen den beiden Pt-Ebenen begleitet ist von einer Verkürzung der Pt...Pt-Abstände sowie von einer Vergrößerung der Torsionswinkel.

Tab. 10: Ausgewählte Pt...Pt-Abstände, die Winkel zwischen den beiden Pt-Ebenen [τ] und Torsionswinkel des Pt...Pt-Vektors [ω] in den Kristallstrukturen von **2a-2d**.

Komplexe	Pt...Pt [Å]	τ [°]	ω [°]	Ref.
[2](NO ₃) ₂ · 2H ₂ O (2a)	2.981(2)	34	16	Literatur ^[2]
[2]Cl(NO ₃) · 2H ₂ O (2b)	2.9638(5)	33	22	<i>In der Arbeit</i>
[2]Br ₂ · 2H ₂ O (2c)	2.9695(13)	33	19	<i>In der Arbeit</i>
[2]SO ₄ · 5.25H ₂ O (2d)	2.9593(6)	29	7	<i>In der Arbeit</i>
	2.9213(6)	26	14	

Die Abstände zwischen dem *N4*-gebundenen Pt^{II}-Ion und der 1-MeC⁻-Ebene variieren beträchtlich (0.02 bis 0.89 Å), was auf eine variable Hybridisierung des *N4* der 1-MeC⁻-

5. Untersuchung der Affinität von $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

Liganden hindeutet. Das Ergebnis steht auch im Einklang mit einer gewissen Variabilität der C4-N4-Bindung der 1-MeC⁻ Liganden in diesen Verbindungen. (vgl. die Bindungsabstände von C4-N4: 1.320(9) Å in **2b**; 1.335(6) Å in **2c**; 1.299(8), 1.330(9), 1.319(8), 1.295(9) Å in **2d**).

Die Anordnung der beiden Amminliganden an Pt ist unterschiedlich. Ein NH₃-Ligand liegt *trans*-ständig zur Aminogruppe N4 („*trans*-N4“), der andere *trans*-ständig zum endozyklischen N3-Stickstoff („*trans*-N3“) vor. Beim Vergleich der Pt-NH₃-Bindungslängen wird festgestellt, dass die Bindung zum „*trans*-N4“-Amminliganden länger ist als der zum „*trans*-N3“-Amminliganden ist (z.B. Pt1-N11, 2.050 (10), Pt1-N12, 2.014 (8), für **2d**).

Abb. 60 zeigt Abbildungen der Verbindungen **2a-2d**. In jeder Verbindung bildet das Anion vier Wasserstoffbrücken mit den vier Ammin-Liganden des dinuklearen Kations **2**. Nur eines der jeweiligen Anionen in **2a-2c** weist Wechselwirkungen mit dem dinuklearen Kation **2** auf, die übrigen dienen dem Ladungsausgleich. In **2d** liegt nur ein doppelt geladenes Sulfat-Anion vor, der Komplex ist somit neutral.

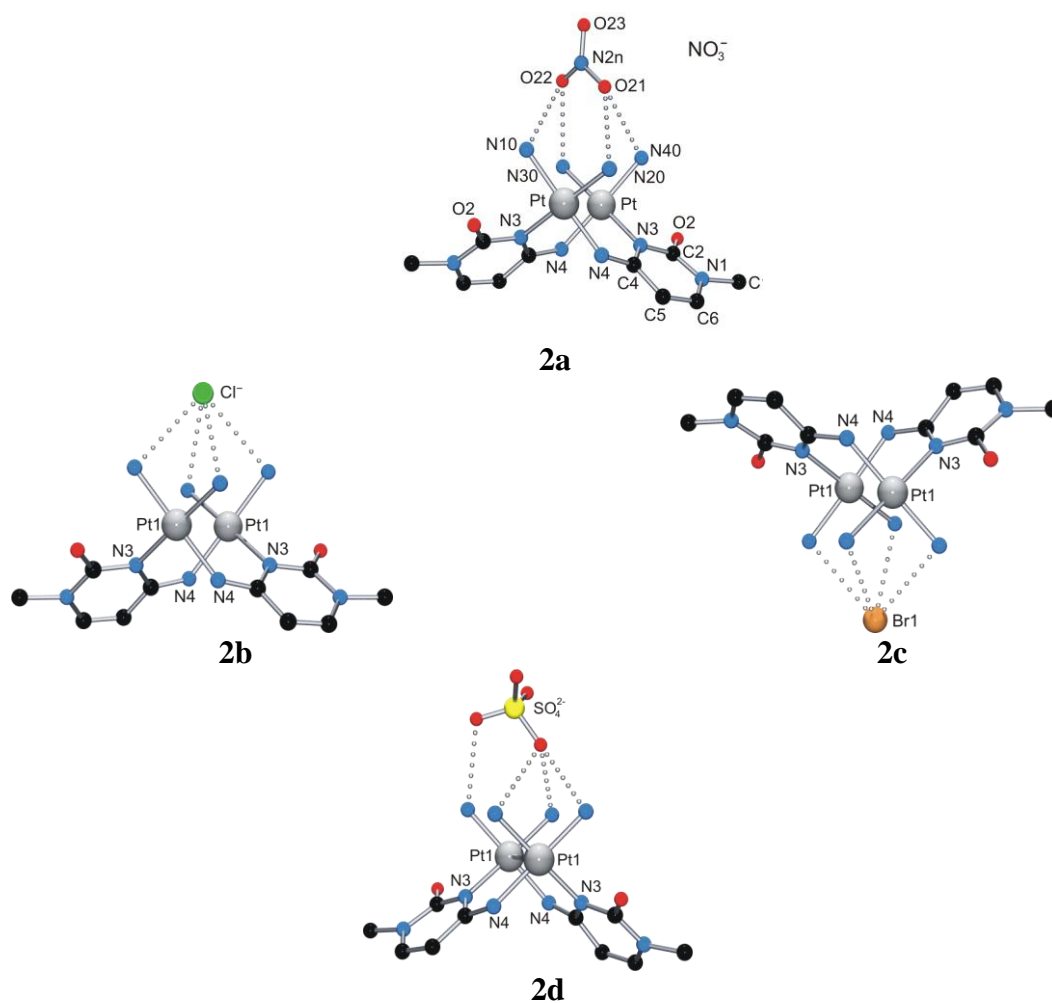


Abb. 60: Die Kristallstrukturen von **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.

5. Untersuchung der Affinität von *cis-hf*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\}^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

In **2a** stehen die Wasserstoffbrücken mit einer Länge von 3.04 Å und 3.09 Å etwa fast senkrecht zum Pt...Pt Vektor. Im Fall von **2b** variieren die Wasserstoffbrückenlängen zwischen 3.242(8) Å und 3.646(10) Å. Darüber hinaus hat das Chlorid-Ion van-der-Waals Kontakte zu C(5)H eines benachbarten Kations (3.609(8) Å) und zu einem Wassermolekül (3.063(15) Å). Außerdem liegt ein NO_3^- Anion sandwich-artig zwischen zwei 1-MeC⁻-Liganden der beiden dinuklearen Kationen **2** (Abb. 61). Das Phänomen einer solchen π -Anion-Wechselwirkung ist typisch für elektronenarme Heteroaromaten.^[6]

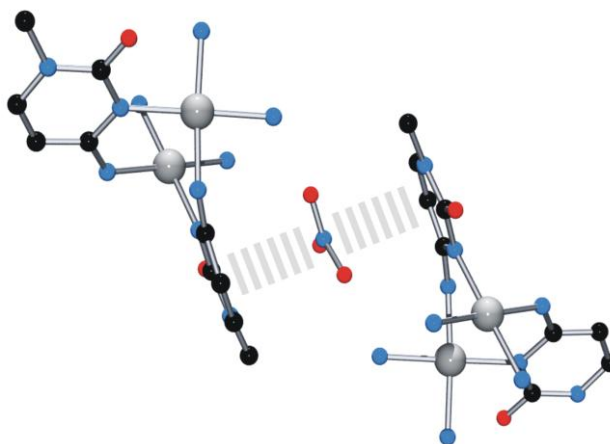


Abb. 61: Das NO_3^- ist sandwichartig zwischen zwei 1-MeC⁻-Liganden in **2b** lokalisiert.

Die Bindung von Br^- erfolgt in ähnlicher Weise wie die von Cl^- . In der Kristallstruktur von **2c** ist das Br^- -Ion über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Bindungsabstände zwischen Br^- und NH_3 variieren im Bereich zwischen 3.312(15) und 3.585(16) Å.

Das Sulfat Gegenion in **2d** ist ungeordnet und asymmetrisch zu den vier Ammin-Liganden gebunden. Zwei der vier Sauerstoffatome des SO_4^{2-} Ions sind an Wasserstoffbrücken beteiligt. Eines bildet drei Wasserstoffbrücken zu drei Ammin-Liganden aus. Das andere bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem vierten Ammin-Ligand aus. Die Wassermoleküle in den Kristallen **2d** sind an zahlreichen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen beteiligt.

5.3. Wechselwirkungen zwischen *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\]^{2+}$ (**2**) und verschiedenen Anionen in Lösung

Die Struktur von **2** bietet die Möglichkeit, als Anionenrezeptor zu funktionieren. Man spricht bei Systemen, die durch nicht kovalente Wechselwirkungen miteinander ein stabiles Addukt bilden, von einem Wirt-Gast-System, in diesem Fall ist das dinukleare Kation **2** der Wirt, das Anion fungiert als Gast.

Für eine einfache Wirt-Gast-Reaktion, bei der jedes Wirts-Molekül jeweils ein Gast-Molekül binden kann, ist folgende Reaktionsgleichung aufzustellen.^[7]



Die Assoziationskonstante K ist nach dem Massenwirkungsgesetz als Verhältnis der im Gleichgewicht vorliegenden Konzentration des Wirt-Gast-Komplex HG zu den Konzentrationen des freien Wirtsmoleküls H und des freien Gastmoleküls G definiert:

$$K = \frac{|HG|}{|H| \cdot |G|}$$

Würde das Kation **2** die Anionen durch Wasserstoffbrücken binden, ließe sich eine Änderung der chemischen Verschiebung beteiligter Protonen beobachten. Deshalb kann die Wechselwirkung zwischen dem dinuklearen Kation **2** und verschiedenen Anionen in der Lösung mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Wasser als Lösungsmittel für die 1H -NMR-Spektroskopie ist wenig sinnvoll, da aufgrund effektiver Hydratation von Kationen und Anionen in Wasser die chemischen Verschiebungen von H_6 (6.88 ppm, d), H_5 (5.74 ppm, d), und CH_3 (3.29 ppm, s) bei pD 6 in **2a-2d** keine großen Unterschied haben. Außerdem liegen wegen des Isotopenaustausches ($H \rightarrow D$) keine Signale für die Ammin-Liganden in Wasser im 1H -NMR-Spektrum vor. Anstatt Wasser wird deshalb $DMSO-d_6$ als Lösungsmittel verwendet, da weder Hydratation noch Isotopen-Austausch im aprotischen Lösungsmittel auftreten. Die 1H -NMR-spektroskopische Analyse der Verbindungen **2a-2d** in $DMSO-d_6$ zeigt zusätzlich ein Signal für NH und zwei unterschiedliche Signale, die zwei nicht äquivalenten Amminliganden entsprechen, nämlich $NH_3(A)$ und $NH_3(B)$. Eine Erklärung für die doppelten NH_3 -Signale liegt in der Anordnung der Ammin-Liganden, die *cis*-ständig zu $N4$ und *trans*-ständig zu $N4$ vorliegen. Die NOE-Experimente in Abb. 62 führen zur richtigen Zuordnung der NH_3 -Signale. Es ist zu beobachten, dass sich nur ein Signal der beiden NH_3 -Signale bei Einstrahlen der NH -Resonanz verstärkt. Deshalb muss dieses $NH_3(A)$ der *cis*-ständigen zugeordnet werden, folglich ist $NH_3(B)$ *trans*-ständig.^[8]

5. Untersuchung der Affinität von $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

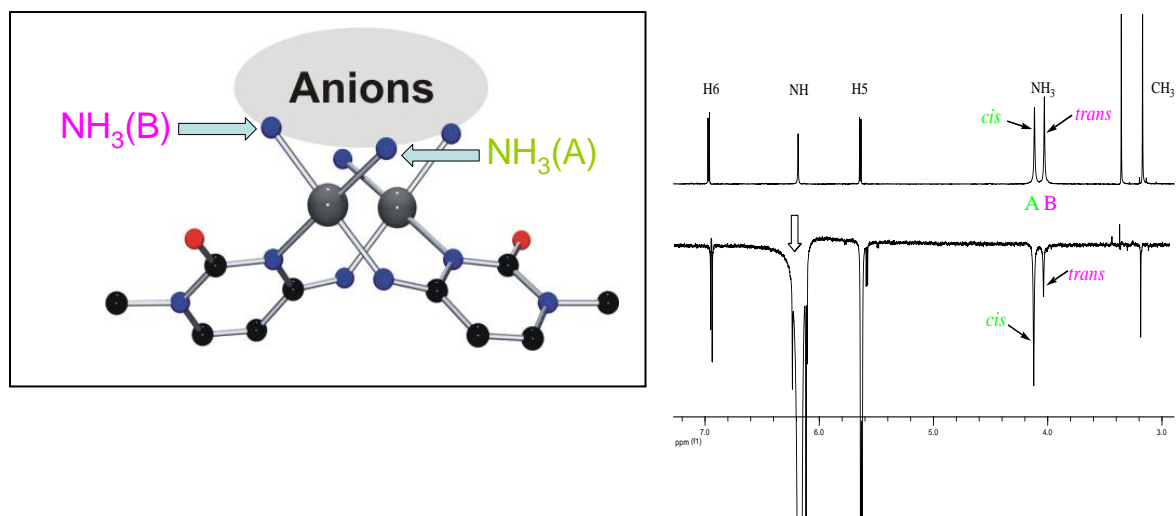


Abb. 62: Zuordnung der beiden Ammin-Ligand-Signale durch NOE-Experimente.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) und den Anionen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} wurden drei Methoden (Verdünnungsreihe, Titration und Jobplot) verwendet.

Beim Verdünnungsexperiment werden die Kristalle von **2a-2d** in DMSO- d_6 gelöst. Die Lösungen werden von 10 mM auf 2 mM schrittweise verdünnt. Es wird festgestellt, dass die Verdünnung keinen signifikanten Einfluss auf die Resonanzen von H6, H5, NH und CH₃ hat, während sich die chemischen Verschiebungen von NH₃(A) und NH₃(B) kontinuierlich ändern. Die Beobachtung spiegelt wider, dass nur die Ammin-Liganden an der Bindung der Anionen beteiligt sind, was bereits bei der Diskussion der entsprechenden Festkörperstrukturen erwähnt wurde. Die Verdünnungskurven in Abb. 63 werden durch Auftragung der chemischen Verschiebungen von NH₃(A) und NH₃(B) gegen die variierte Konzentration erhalten. Durch Vergleich der Daten wird ersichtlich, dass NH₃(A) und NH₃(B) in **2a-2d** bei gleicher Konzentration unterschiedliche chemische Verschiebungen haben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Affinität von **2** für verschiedene Anionen unterschiedlich ist. Außerdem erfahren die Amminliganden NH₃(A) und NH₃(B) in **2b-2d** mit der Verdünnung eine Hochfeldverschiebung. Im Gegensatz dazu bleiben die Amminliganden NH₃(A) und NH₃(B) in **2a** bei der Verdünnung fast konstant. Dieses Ergebnis läßt den Schluss zu, dass Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} im Vergleich zu NO_3^- stark gebunden werden. Einen Sonderfall stellt SO_4^{2-} dar, denn die NH₃-Resonanz in **2d** wird im Vergleich zu **2a-2c** um etwa 0.3-0.4 ppm tieffeldverschoben, während die H6-Resonanz um etwa 0.1 ppm hochfeldverschoben gegenüber Verbindungen **2a-2c** ist. Während Ersteres ein Hinweis auf

5. Untersuchung der Affinität von $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

starke Wasserstoffbrücken zwischen den Amminliganden und Sulfat ist, ist Letzteres aus der Festkörperstruktur von **2d** nicht abzuleiten. Eine Erklärung hierfür liegt möglicherweise darin, dass Wasser in der DMSO- d_6 -Probe enthalten ist. Wasser wirkt sich durch sein Konkurrenzverhalten auf die Assoziation zwischen Kation und Anion aus und verfälscht dadurch die Messungen. Dies führt auch zu einem weiteren systematischen Fehler bei der Auswertung der Titrationskurven und Jobplotkurven von **2** für SO_4^{2-} .

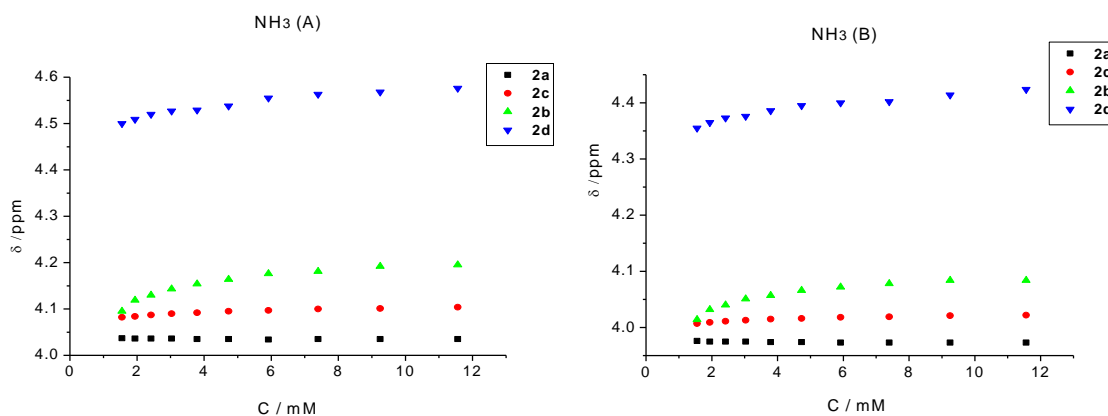


Abb. 63: Auftragung der Änderung der chemischen Verschiebung der Ammin-Liganden des Kations **2** in DMSO- d_6 in Abhängigkeit der Verdünnung der Lösungen von **2a**, **2b**, **2c**, **2d**.

Zur Quantifizierung der Affinität von **2** für verschiedene Anionen werden weiterhin NMR-Titrations mit verschiedenen Salz-Lösungen durchgeführt. Dabei wird **2** in Form des Nitrat-Salzes eingesetzt, weil dieses Anion nicht oder nur sehr schwach gebunden wird, wie aus den Verdünnungsreihen hervorgeht. Die Titrations erfolgen bei konstanten Konzentrationen der Kations **2** von etwa 0.01 mM. Dazu werden zunehmende Mengen der Anionen (Cl^- , Br^-) als Salzlösungen titriert. Als erstes Beispiel wird die Titration des Kations **2** mit Cl^- durchgeführt. Abb. 64 zeigt die Änderungen der chemischen Verschiebung der Ammin-Liganden in DMSO- d_6 in Abhängigkeit von der Cl^- -Konzentration.

5. Untersuchung der Affinität von *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

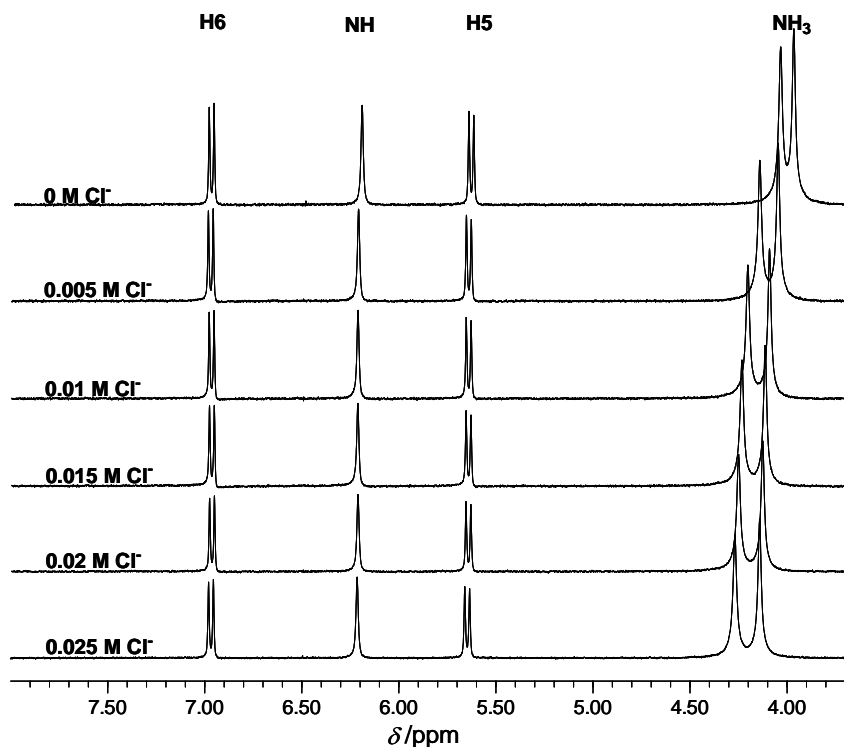


Abb. 64: ¹H-NMR-Spektren von **2** in DMSO-d₆ nach Zusatz unterschiedlicher Mengen Cl⁻.

Die Titrationskurven in Abb. 65 (links) werden dann durch Auftragung der chemischen Verschiebung der Amminliganden gegen die variierende Konzentration von Cl⁻ erhalten. Anhand dieser Kurven kann man die Stöchiometrie zwischen dem Kation **2** und Cl⁻, ermitteln. Legt man an die Kurve Tangenten, jeweils eine am steilen Anstieg der Bindungskurven und bei maximaler Sättigung, erhält man einen Schnittpunkt. Der x-Wert dieses Punktes stellt die Cl⁻ Konzentration ($c = 0.01$ M) dar. Die Konzentration von **2** ist ebenfalls 0.01 M. Daher lässt sich auf ein Verhältnis vom Kation **2** und Cl⁻ von 1:1 schließen. Auf diese Weise lässt sich die Stöchiometrie zwischen **2** und Cl⁻ in Lösung bestimmen und anschließend können die Assoziationskonstante nach entsprechenden mathematischen Funktionen gemäß Kapitel 8.1.1.2 berechnet werden.^[9]

Der Job-Plot ist eine exakte Methode der kontinuierlichen Variation für die Stöchiometriebestimmung.^[10] Beim Job-Plot wird eine Reihe von Lösungen von Wirt-Molekül und Gast-Molekül unter der Bedingung vorbereitet, dass die Summe der Konzentrationen beider Komponenten konstant bleibt. Die Molenbrüche der Wirt- und der Gast-Komponente in jeder Probe sind in Tab. 11 angegeben. Die Job-Plot-Kurven werden dann durch Auftragung der variablen chemischen Verschiebung, multipliziert mit Molenbruch, gegen den Molenbruch erhalten. Ein Maximum (oder Minimum) der Kurven zeigt die Stöchiometrie zwischen Wirt- und Gast-Molekül an. Die Abb. 65 (rechts) zeigt die

5. Untersuchung der Affinität von *cis-hf*-[Pt(NH₃)₂(1-MeC⁻-N3,N4)]₂²⁺ (**2**) zu verschiedenen Anionen

Job-Plot-Kurven von **2** mit Cl⁻. Betrachtet man das Maximum der Kurve bei 0.5, so ist die Stöchiometrie 1:1. Dieses Ergebnis stimmt mit dem der Titrationskurve über.

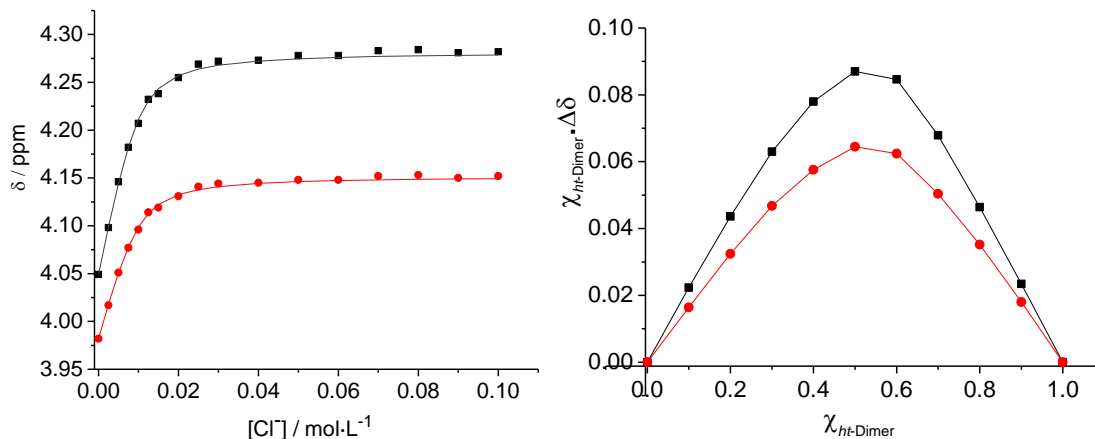


Abb. 65: Titration von **2** mit Cl⁻ in DMSO-d₆ (links) und Job-Plot Analyse für die Wechselwirkung von **2** mit Cl⁻ (rechts).

Tab. 11: Zusammensetzungen der Proben für die Job-Plot-Kurven.

Probe	χ_A (Molenbrüche von 2)	χ_B (Molenbrüche von 2)	Probe Lösung (Lösung von 2) (μl)	Lösung von Cl ⁻ (μL)
1	$\chi_A = 1.0$	$\chi_B = 0$	+600	+0
2	$\chi_A = 0.9$	$\chi_B = 0.1$	-60	+60
3	$\chi_A = 0.8$	$\chi_B = 0.2$	-67	+67
4	$\chi_A = 0.7$	$\chi_B = 0.3$	-75	+75
5	$\chi_A = 0.6$	$\chi_B = 0.4$	-86	+86
6	$\chi_A = 0.5$	$\chi_B = 0.5$	-100	+100
7	$\chi_A = 0.4$	$\chi_B = 0.6$	-120	+120
8	$\chi_A = 0.3$	$\chi_B = 0.7$	-150	+150
9	$\chi_A = 0.2$	$\chi_B = 0.8$	-200	+200
10	$\chi_A = 0.1$	$\chi_B = 0.9$	-300	+300

Lösung von **2**: 600 μL 0.028 M Lösung der Verbindung **2a** in DMSO-d₆.

Lösung von Cl⁻: 1500 μL 0.028 M Lösung von Cl⁻ in DMSO-d₆.

Die in DMSO-d₆ vorgenommene Titration von *ht-cis*-[Pt(NH₃)₂(1-MeC⁻-N3,N4)]₂²⁺ (**2**) mit Br⁻ zeigt ein ähnliches Bild. Die Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung der

5. Untersuchung der Affinität von $cis\text{-}ht\text{-}[\{(NH_3)_2Pt(1\text{-}MeC^--N3,N4)\}_2]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

Ammin-Liganden mit steigender Br^- -Zugabe ist in Abb. 66 dargestellt. Die Titrationskurven in Abb. 67 (links) werden durch Auftragung der chemischen Verschiebung der Amminliganden gegen die variierende Konzentration von Br^- erhalten. Die Stöchiometrie, die mit Hilfe von Job-Plot-Kurven (Abb.67, rechts) ermittelt wird, ist ebenfalls 1:1.

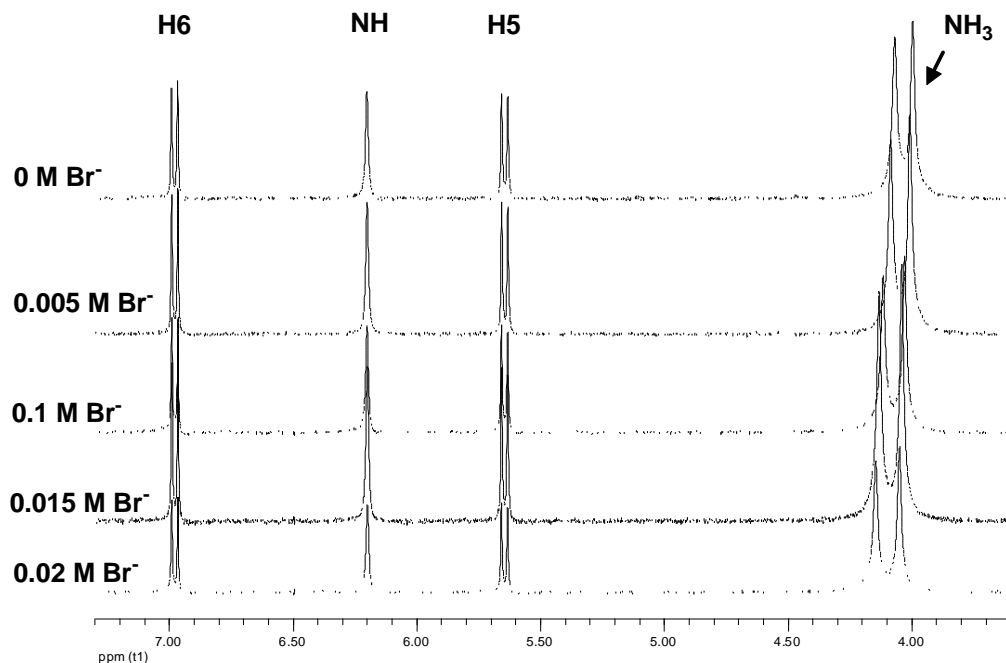


Abb. 66: 1H -NMR-Spektren von **2** in $DMSO-d_6$ nach Zusatz unterschiedlicher Mengen Br^- .

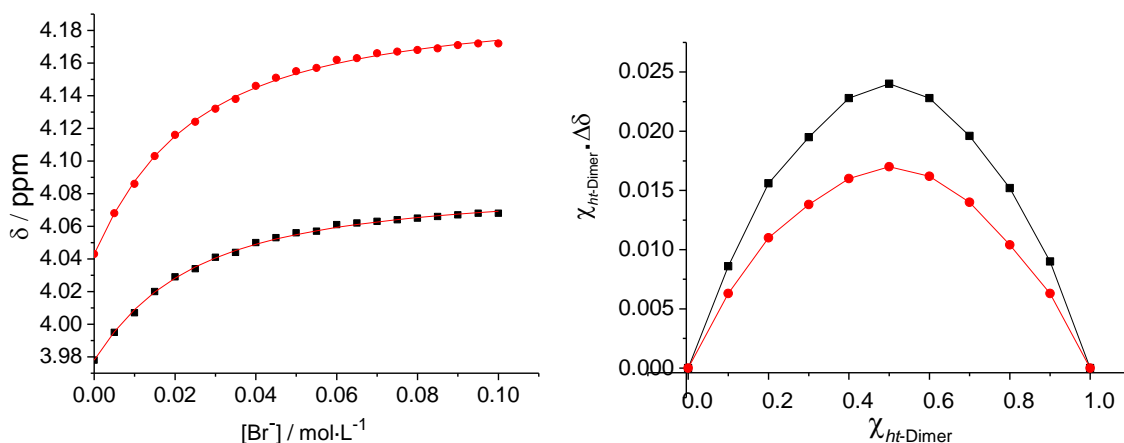


Abb. 67: Titration von **2** mit Br^- in $DMSO-d_6$ (links) und Job-Plot Analyse für die Wechselwirkung von **2** mit Br^- (rechts).

Die ermittelten Assoziationskonstanten von **2** für Cl^- , Br^- und die maximal beobachtete Änderung der chemischen Verschiebung der Resonanzen der Amminliganden sind in Tab. 12 aufgeführt. Man erkennt, dass die Affinität für Cl^- größer als für Br^- ist. Dieses Ergebnis

5. Untersuchung der Affinität von *cis-hf*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2\]^{2+}$ (**2**) zu verschiedenen Anionen

könnte mit der Größe der Anionenradien zusammenhängen. Der Ionradius von Br^- ist größer als der von Cl^- , daher bindet **2** das größere Br^- -Ion weniger stark. Folglich ist **2** schlechter für die Erkennung größerer Anionen geeignet.

Tab. 12: Ermittelte Assoziationskonstanten von **2** für Cl^- und Br^- und die maximal beobachtbare Änderung der chemischen Verschiebung der NH_3 -Resonanz während der jeweiligen Titration (in DMSO- d_6).

	Cl^-	Br^-
K / mol^{-1}	706 ± 60	55.8 ± 1.8
log K	2.84(9)	1.74(7)
$\Delta\delta_{max} / ppm$	0.25	0.14

Literaturverzeichnis

1. L. Yin, P. J. Sanz Miguel, W.-Z. Shen, B. Lippert, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10723.
2. (a) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1609; (b) P. D. Beer, E. J. Heyes, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 167; (c) N. Gimeno, R. Vilar, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3161; (d) P. A. Gale, *Chem. Commun.*, **2008**, 4525.
3. R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, R. A. Speranzini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1111.
4. J. F. Britten, B. Lippert, C. J. L. Lock, P. Pilon, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1936;
5. F. Schwarz, B. Lippert, A. Iakovidis, N. Hadjiliadis, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *168*, 275.
6. (a) P. Gamez, T. J. Mooibroek, S. J. Teat, J. Reedijk, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 435; (b) I. A. Gural'skiy, P. V. Solntsev, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Chem. Commun.*, **2006**, 4808; (c) S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4508.
7. L. Fielding, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 6150-6170.
8. H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Eine Einführung in die Protonenresonanz-Spektroskopie und ihre Anwendung in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**, 125.
9. D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431-441.
10. K. A. Connors, *Bindung Constants: The Measurement of the Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2](NO_3)_2$ (**13**)

6.1 Eigenschaften des Komplexes $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2](NO_3)_2$ (**13**)

6.1.1 Die Rotamerenverteilung

Die Verbindung $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2](NO_3)_2$ (**13**) ist in einer früheren Arbeit dargestellt und charakterisiert worden.^[1] Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung in Abb. 68 zeigt, dass ein Pt-Atom an zwei 1-Methylcytosin-Liganden über die N3-Ringstickstoffe koordiniert. Außerdem sind die beiden 1-MeC-Liganden *Kopf-Schwanz*-orientiert. Diese Anordnung wird im Festkörper durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der exozyklischen Aminogruppe N4H2 und C2O-Gruppen stabilisiert. Die Bindungsabstände von Wassermolekülen betragen 2.87 Å, 2.94 Å, 2.97 Å und 3.04 Å.

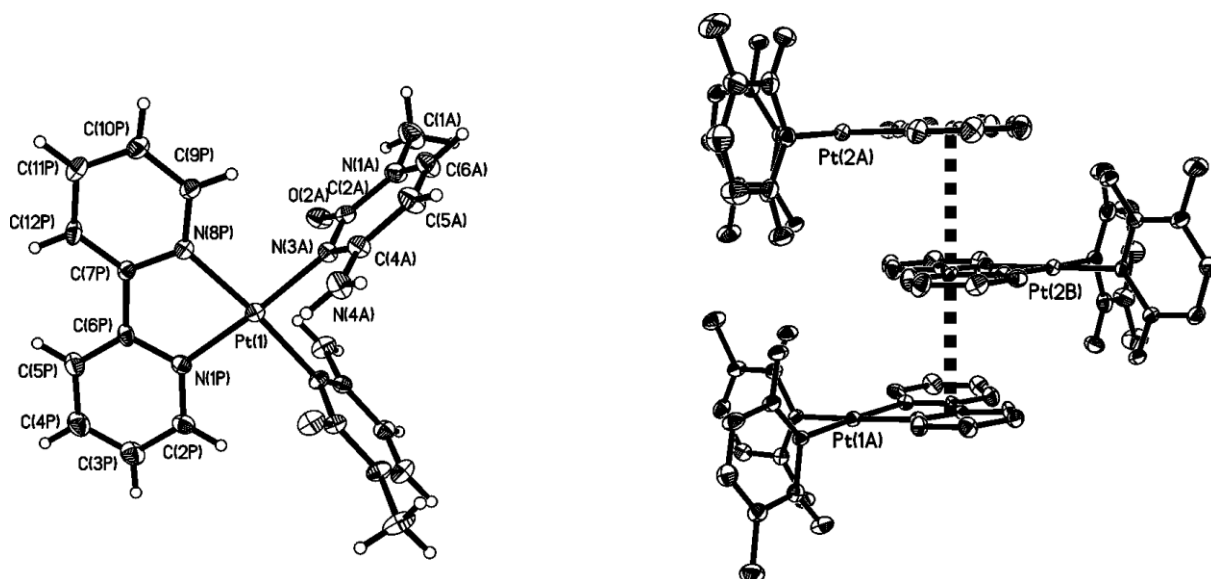


Abb. 68: Das Kation aus der Festkörperstruktur von $[(bpy)Pt(1-MeC)_2](NO_3)_2$ (**13**)^[1].

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**)

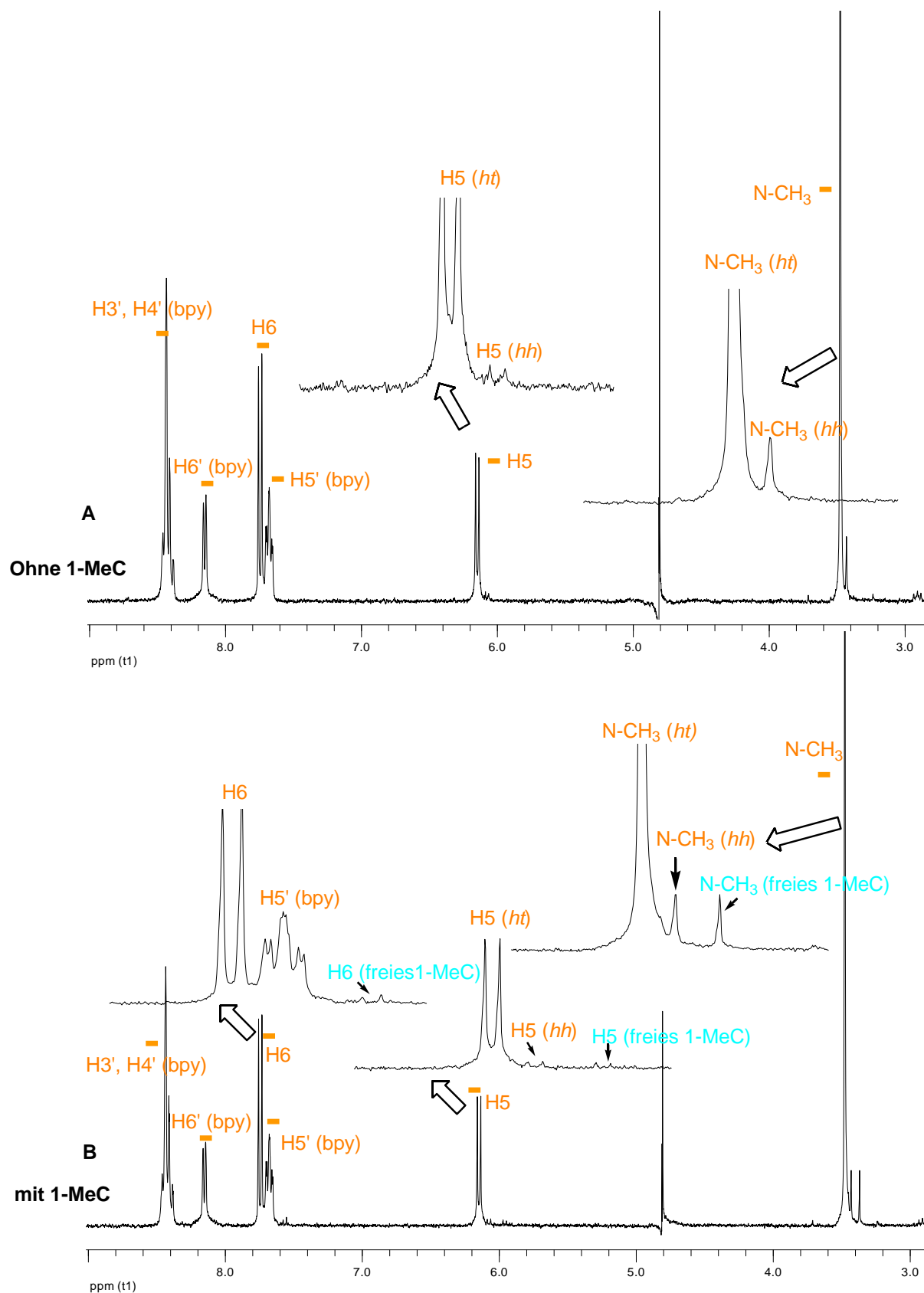


Abb. 69: A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** in D_2O ; B: Zugabe des freien 1-MeC-Liganden zu einer Lösung von **13** (D_2O , pD 7, 22 °C, 400 MHz).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Nach dem Auflösen der Kristalle von **13** in D₂O (pD-Wert = 5.2) werden ¹H-NMR-Spektren (Abb. 69A) aufgenommen. Die H5-, H6- und CH₃-Signale des 1-Methylcytosinliganden sind gegenüber freiem 1-Methylcytosin um jeweils 0.1, 0.1 und 0.12 ppm geringfügig tieffeldverschoben. Der Tieffeldshift ist ein Hinweis auf die erfolgte Platinkoordination an N3 des 1-Methylcytosinliganden. Neben den H5 und CH₃-Signalen von 1-MeC sind hochfeldverschobene Signalsets geringerer Intensität jeweils bei 6.08 ppm und 3.44 ppm zu beobachten. Im Gegensatz dazu sind keine Signale neben den Resonanzen von H6 des 1-MeC-Liganden und bpy zu erkennen. Es gibt drei Möglichkeiten die Signale zu interpretieren: (i) Sie sind von freiem 1-MeC Ligand, (ii) sie gehören zu einem möglichen Nebenprodukt, dem 1:1 Komplex **6**, oder (iii) sie sind der *Kopf-Kopf*-Anordnung zuzuordnen. Wird zusätzlich freies 1-MeC zu der Probe gegeben (Abb. 69 B), ist keine Zunahme dieser Signale zu beobachten, sondern es treten zusätzliche Signale des freien 1-MeC auf. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale stimmen mit denen der Verbindung **6** (H6 bei 6.17 ppm, H5 bei 7.76 ppm, CH₃ bei 3.5 ppm) nicht überein. Aufgrund dieser zwei Tatsachen sind die ersten zwei Möglichkeiten auszuschließen. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass diese Signale von dem *Kopf-Kopf*-Konformer stammen müssen. Dies lässt sich demnach nur so erklären, dass ein Gleichgewicht zwischen *Kopf-Kopf*-Konformer und *Kopf-Schwanz*-Konformer in der Lösung vorliegt. Die *Kopf-Schwanz*-Konformation geht zum kleinen Teil durch Rotation eines 1-Methylcytosinliganden um die Pt-N3-Bindung in der Lösung in eine *Kopf-Kopf*-Konformation über.

Abb. 70 zeigt eine Änderung der Rotamerenverhältnisse zwischen *Kopf-Kopf*-Konformation und *Kopf-Schwanz*-Konformation mit zunehmender Zeit. Unmittelbar nach Lösen der Kristalle von **13** sind überwiegend Signale, die der *Kopf-Schwanz* Spezies zugeordnet werden, zu erkennen. Das Verhältnis zwischen *Kopf-Schwanz*-Konformation und *Kopf-Kopf*-Konformation beträgt 34:1. Beobachtet man die Lösung weiterhin, sieht man, dass die *Kopf-Schwanz*-Spezies zum Teil weiter in die *Kopf-Kopf*-Spezies übergeht. Nach 2 Stunden ist das Gleichgewicht erreicht. Das Verhältnis zwischen *Kopf-Schwanz*-Konformation und *Kopf-Kopf*-Konformation ist auf 16:1 gestiegen. Anschließend verändert sich dieses Verhältnis im Lauf der Zeit nicht mehr. Die Ergebnisse zeigen, dass die *Kopf-Schwanz*-Konformation im Vergleich zur *Kopf-Kopf*-Konformation im Wasser um einen Faktor von ca. 20 bevorzugt wird. Gleichzeitig ist zu beobachten, dass eine Drehung des 1-MeC Liganden über die Pt-N3-Bindungen relativ schnell vonstatten geht.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

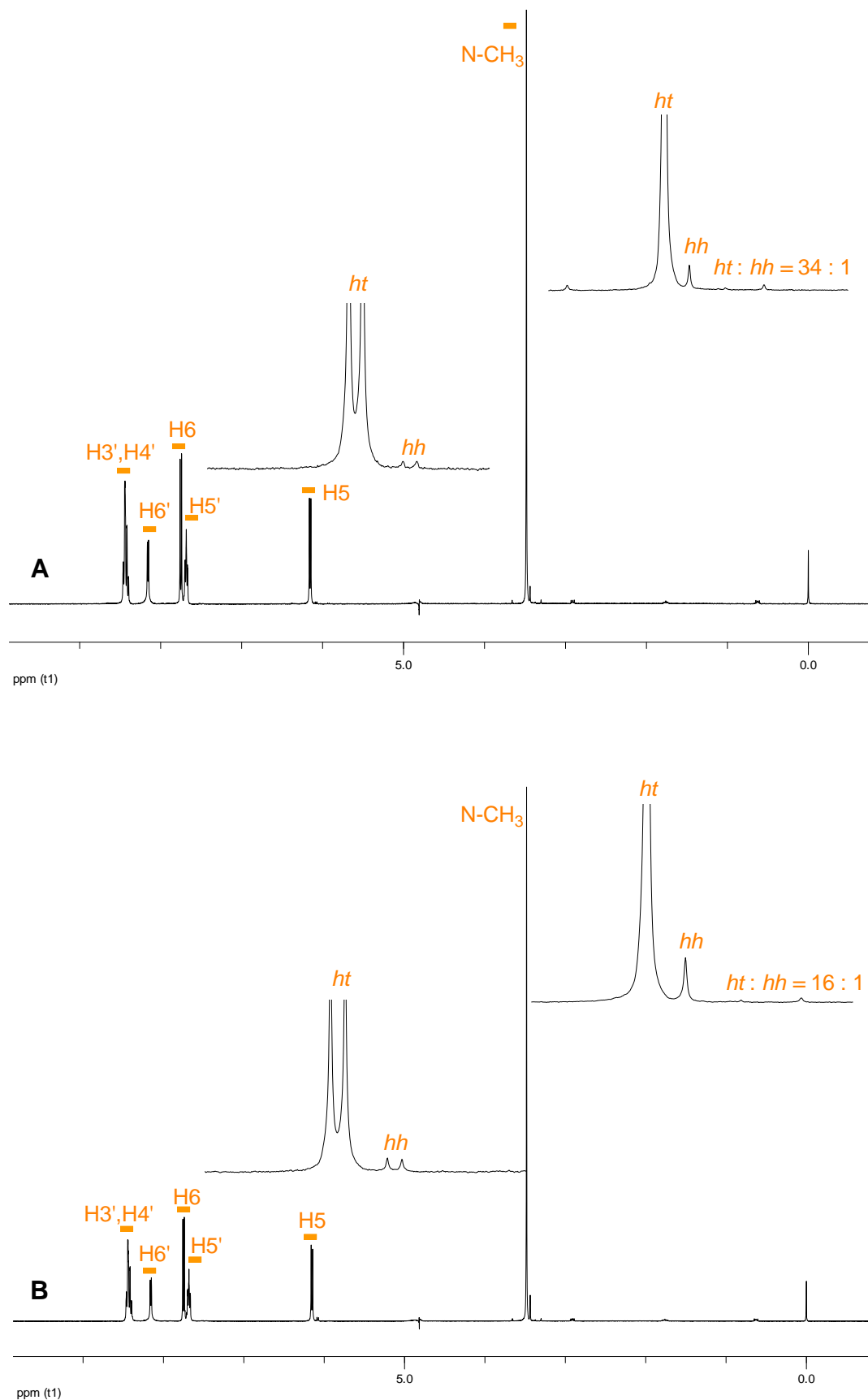


Abb. 70: Zeitabhängige ¹H-NMR-Spektren von **13**, (pD-Wert von 5.2, 22 °C, D₂O, 400 MHz)
 A: unmittelbar nach der Probenvorbereitung, B: 2 Stunden nach Lösen von **13** (bpy-Resonanzen: H6', H5', H4', H3').

6.1.2 Überblick der Koordinationsmöglichkeiten des Komplexes [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) gegenüber a₂Pd^{II}

In einer früheren Arbeit wurde die Reaktion des *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂-Komplexes mit enPd²⁺ beschrieben.^[21] Das entsprechende Produkt besitzt die Zusammensetzung *cis-ht*-[Pt(NH₃)₂(1-MeC⁻)₂(enPd)₂](NO₃)₄, wobei die beiden 1-MeC-Liganden in einer *Kopf-Schwanz*-Anordnung vorliegen. Die beiden enPd²⁺-Einheiten werden paarweise von den deprotonierten, exozyklischen Amino- (*N4*) und Sauerstofffunktionen (*O2*) gebunden.^[21] In Analogie dazu bietet der Komplex [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) ebenfalls weitere Koordinationstellen über das Sauerstoff-Atom (*O2*) und die Aminogruppe *N4* der beiden 1-MeC-Liganden für Metallionen an. In diesem Abschnitt sollte das Koordinationsverhalten der Verbindung **13** gegenüber Pd^{II}-Verbindungen untersucht werden. Dabei werden drei verschiedene a₂Pd^{II}-Spezies, nämlich (en)Pd²⁺, (tmeda)Pd²⁺ und (bpy)Pd²⁺, eingesetzt. Die entstehenden Komplexe werden charakterisiert. Außerdem steht die Frage nach der Anordnung der 1-MeC Liganden in den entsprechenden mehrkernigen Komplexen im Mittelpunkt.

6.2 Umsetzung mit (en)Pd^{II}

Die Verbindung **13** wird mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ versetzt. Um das Reaktionsverhalten zu untersuchen, wurden ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösung jeweils bei verschiedenen pD-Werten, Temperaturen, und Konzentrationsverhältnissen zwischen **13** und [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ aufgenommen. Man erkennt deutlich, dass ohne Anheben des pD-Werts nur die Edukte in der Reaktionslösung vorliegen. Beim Hinzufügen von Base setzt die Reaktion ein, daher wird der pD-Wert von zwei auf fünf erhöht. Für diesen pD-Wert sprechen zwei Gründe: Zum Einen ist eine Koordination des Pd^{II} über die exozyklischen Aminogruppe der *bis*-(1-MeC)Pt-Komplexe unter diesen Bedingungen möglich, wie bei der Verbindung *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂.^[2] Zum Anderen wird die Konkurrenz-Reaktion, die Dimerisierung, die unter basischen Bedingungen verläuft, vermieden.^[3]

Eine Erwärmung der Reaktionslösung auf 40 °C beschleunigt die Reaktion ebenfalls. Die Daten verdeutlichen dies: Bei RT benötigt **13** 20 Tage, um komplett in das Endprodukt überzugehen, bei 40 °C jedoch nur 3 Tage.

Verbindung **13** wird mit enPd²⁺ bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:4 bei RT und einem pD von 5 eingesetzt. Die ¹H-NMR-Spektren in Abb. 71 zeigen anhand der Resonanzen im aromatischen Bereich die voranschreitende Bildung verschiedener Produkte mit zunehmender Zeit. Die verschiedenen Produkte werden hier mit unterschiedlich farbiger Beschriftung angezeigt. Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt aufgrund der Integration und der beobachteten Signalaufspaltung. Die auftretenden Resonanzen werden vor allem in vier Gruppen eingeteilt. Das unterste Spektrum A zeigt, dass verschiedene Produkte bereits nach 30 Minuten zu erkennen sind. Die Spektren B, C und D werden jeweils nach zwei Stunden, vier Tagen und 20 Tagen aufgenommen. Die gelb markierte Gruppe kann der Ausgangsverbindung (**13**) zugeordnet werden. Bereits zwei Stunden nach dem Beginn der Reaktion reagiert **13** fast komplett mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ zu verschiedenen Produkten. Die Resonanzen eines Produkts (rot) sind kurz nach dem Reaktionsbeginn zu beobachten. Ihre Intensität steigt ständig mit zunehmender Reaktionszeit. Nach 20 Tagen überwiegt dieses Produkt (rot) in der Reaktionslösung, während andere Produkte nicht mehr zu beobachten sind. Vermutlich ist das Produkt (rot) thermodynamisch das stabilste, weshalb andere Produkte entweder vorübergehend auftreten oder in das Produkt (rot) übergehen. Also kann die rote Gruppe als Endprodukt interpretiert werden. Im präparativen Ansatz kann dieses Produkt (rot) aus Wasser kristallisiert werden. In dieser Verbindung liegt eine *Kopf-Kopf*-

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**)

Konformation der beiden 1-MeC-Liganden vor. Die Struktur ist schematisch in Abb. 72 (a) gezeigt.

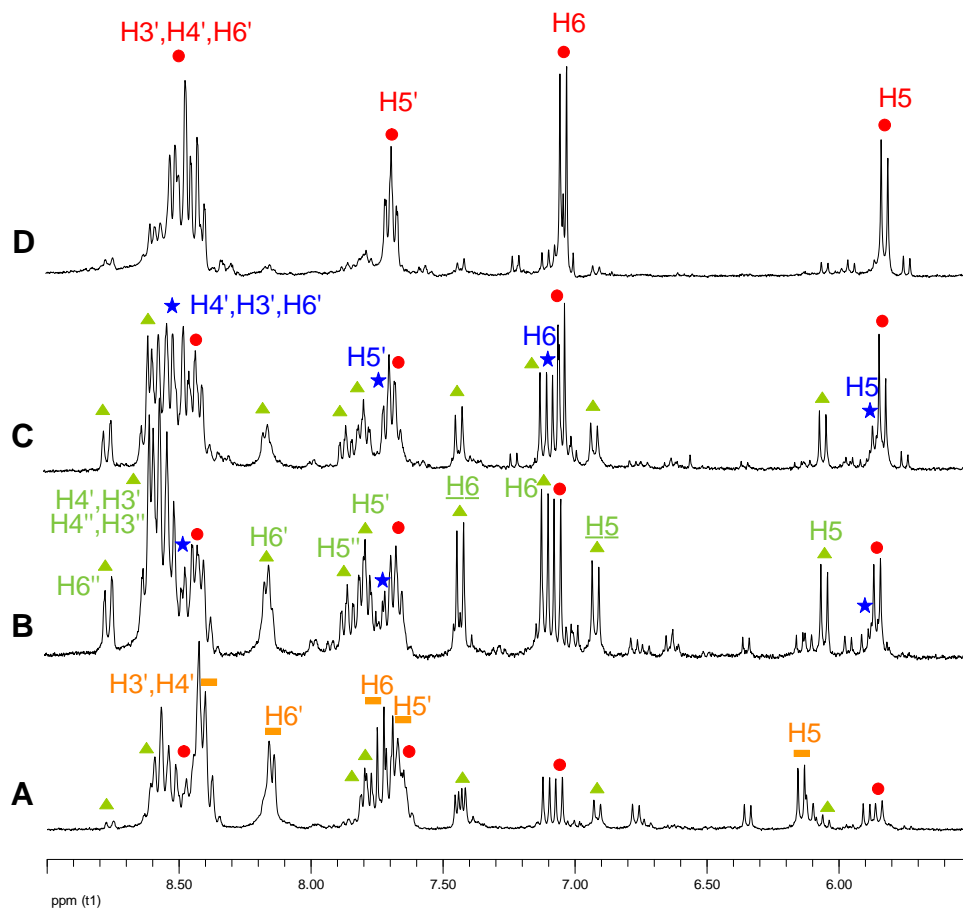


Abb. 71: ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**) mit $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ im Verhältnis von 1:4 bei einem pD Wert von 5 und RT; A: Aromatische Resonanzen 30 Minuten nach Beginn der Reaktion. B: aromatische Resonanzen 2 Stunden nach Beginn der Reaktion. C: aromatische Resonanzen 4 Tage nach Beginn der Reaktion. D: aromatische Resonanzen 20 Tage nach Beginn der Reaktion. Symbolerklärung: **13** (orangene Farbe), zwei Zwischenprodukte (grüne und blaue Farbe), ein Endprodukt (rote Farbe).

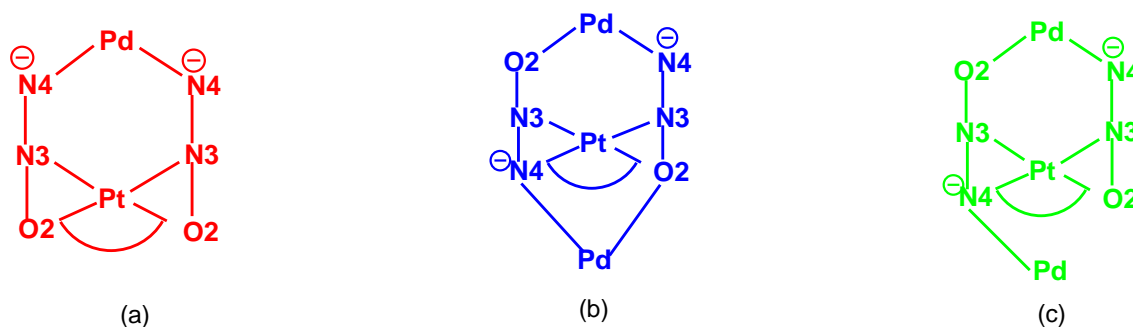


Abb. 72: Strukturvorschlag für die Verbindungen (rot, blau, grün).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Die grünen und blauen Gruppen sind zwei Zwischenprodukten zuzuordnen. Die beiden treten nach kurzer Reaktion auf, und ihre Intensität nimmt im Verlauf der Reaktion zuerst zu, und dann wieder ab. 20 Tage nach dem Beginn der Reaktion sind die beiden fast verschwunden.

Im Vergleich mit denen des Endprodukts (rot) weisen die Resonanzen des Zwischenprodukts (blau) ähnliche Aufspaltungsmuster und einen sehr geringen Verschiebungsunterschied auf. Aber das Verhältnis zwischen en und 1-MeC ist bei den beiden Produkten (rot und blau) unterschiedlich, bei dem Endprodukt (rot) ist es 1:2, während es beim Zwischenprodukt (blau) 1:1 ist. Konkret wird die Integration des H5-Protons des 1-MeC und die der Protonen der en-Liganden verglichen. Es wird ein Verhältnis von 2:8 im Produkt (blau) gefunden, entsprechend zwei H5-Protonen für zwei 1-MeC-Liganden und 8 Protonen für zwei en-Liganden. Daher lässt sich begründen, dass hier das Verhältnis zwischen dem en- und dem 1-MeC-Liganden 1:1 ist. Vermutlich werden die beiden enPd^{II}-Einheiten jeweils mit einer Aminogruppe des einen 1-MeC-Liganden und einem Sauerstoffatom des anderen 1-MeC-Liganden im Zwischenprodukt (blau) gebunden. Die beiden 1-MeC-Liganden sind *Kopf-Schwanz*-orientiert. Die vorgeschlagene Struktur des Zwischenprodukts (blau) ist in der Abb. 72 (b) angegeben.

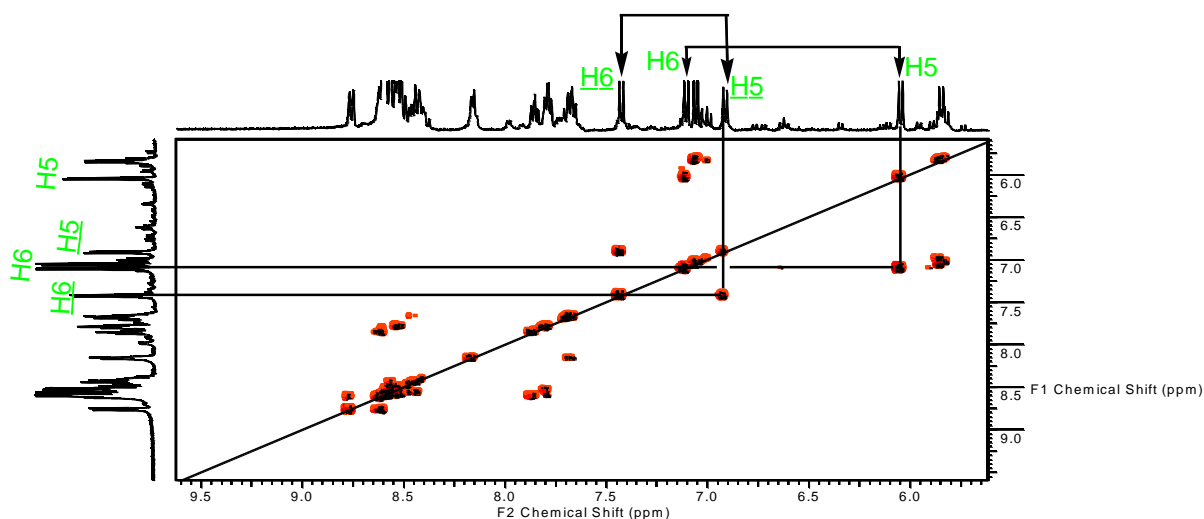


Abb. 73: ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum des Zwischenprodukt (grün) in D₂O pD 5, 5 Tage nach Beginn der Reaktion von **13** mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ mit Kreuzsignalen zwischen H5, H5 und H6, H6 der 1-MeC-Liganden.

Die Signalverdopplung der 1-MeC und bpy-Resonanzen im Zwischenprodukt (grün) deutet auf eine chemische Nichtäquivalenz der 1-MeC-Liganden hin. Die Signale können den Protonen des 1-MeC-Liganden mit Hilfe eines ¹H-2D-COSY-NMR-Spektrums (Abb. 73)

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

zugeordnet werden. Man kann erkennen, dass H5 und H6 miteinander koppeln, sowie H5 und H6 koppeln. Die vorgeschlagene Struktur des Zwischenprodukts (grün) ist in Abb. 72 (c) angegeben.

Die Isolierung der Zwischenprodukte (grün und blau) ist zwar bei der Reaktion mit (en)Pd^{II} nicht gelungen, aber Produkte mit ähnlichen Strukturen werden bei der späteren Umsetzung mit (tmeda)Pd^{II} und (bpy)Pd^{II} kristallisiert und charakterisiert.

Neben den Signalen für das Endprodukt (rot), das Produkt (blau) und das Produkt (grün) sind viele weitere Signale geringster Intensität zu beobachten. Diese Signale sind den Spezies zuzuordnen, die im Verlauf der Reaktion sehr wenig gebildet werden und nur vorübergehend auftreten.

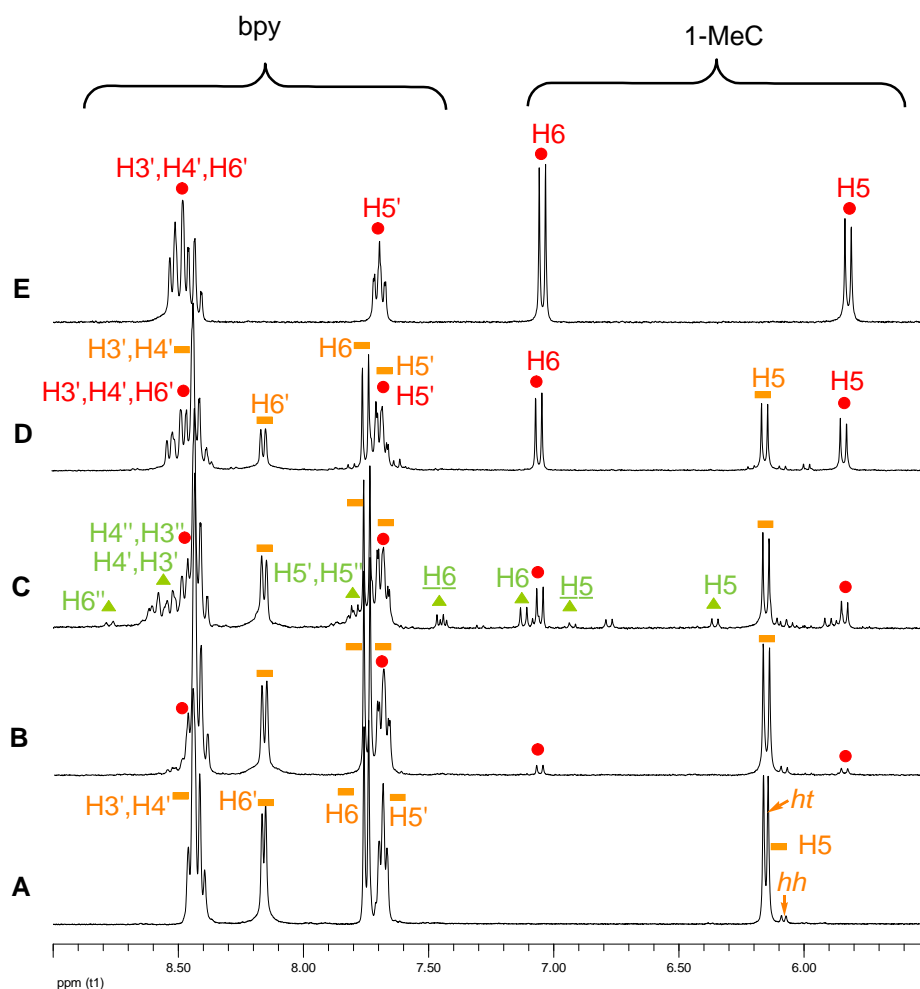


Abb. 74: Die Bildung von Produkten bei der Reaktion von **13** mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ im Verhältnis von 1:1 bei einem pD Wert von 5 und RT; A: Aromatische Resonanzen des Komplexes **13**; B: aromatische Resonanzen ein Tag nach Beginn der Reaktion; C: aromatische Resonanzen 2 Tage nach Beginn der Reaktion; D: aromatische Resonanzen 11 Tage nach Beginn der Reaktion. E: aromatische Resonanzen 30 Tage nach Beginn der Reaktion. Symbolerklärung: **13** (orange Farbe), zwei Zwischenprodukte (grüne und blaue Farbe), ein Endprodukt (rote Farbe).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Die Reaktion von **13** mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ erfolgt ebenfalls im Verhältnis von 1:1 bei RT. Das Spektrum A in Abb. 74 wurde nach Lösen von **13** in der Abwesenheit von [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ aufgenommen und zeigt die aromatischen Resonanzen von **13**. Nach Zugabe von [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ und Einstellen des pD-Wertes auf 5 wird das Spektrum B nach einem Tag Reaktionszeit aufgenommen. Die Spektren C, D, E werden nach jeweils zwei Tagen, elf Tagen und 30 Tagen bei RT aufgenommen. Sie zeigen die Entwicklung der Produktbildung nach verschiedenen Reaktionszeiten. Es ist zu erkennen, dass weniger Produkte im Vergleich mit der Reaktion im Verhältnis von 1:4 auftreten, und dass diese auch viel langsamer gebildet werden. Aber in Analogie zu der Reaktion im Verhältnis von 1:4 werden alle Zwischenprodukte nach langer Reaktionszeit zu einem Produkt umgewandelt. Das Spektrum E zeigt nach 30 Tagen praktisch ausschließlich Resonanzen des Endprodukts (rot).

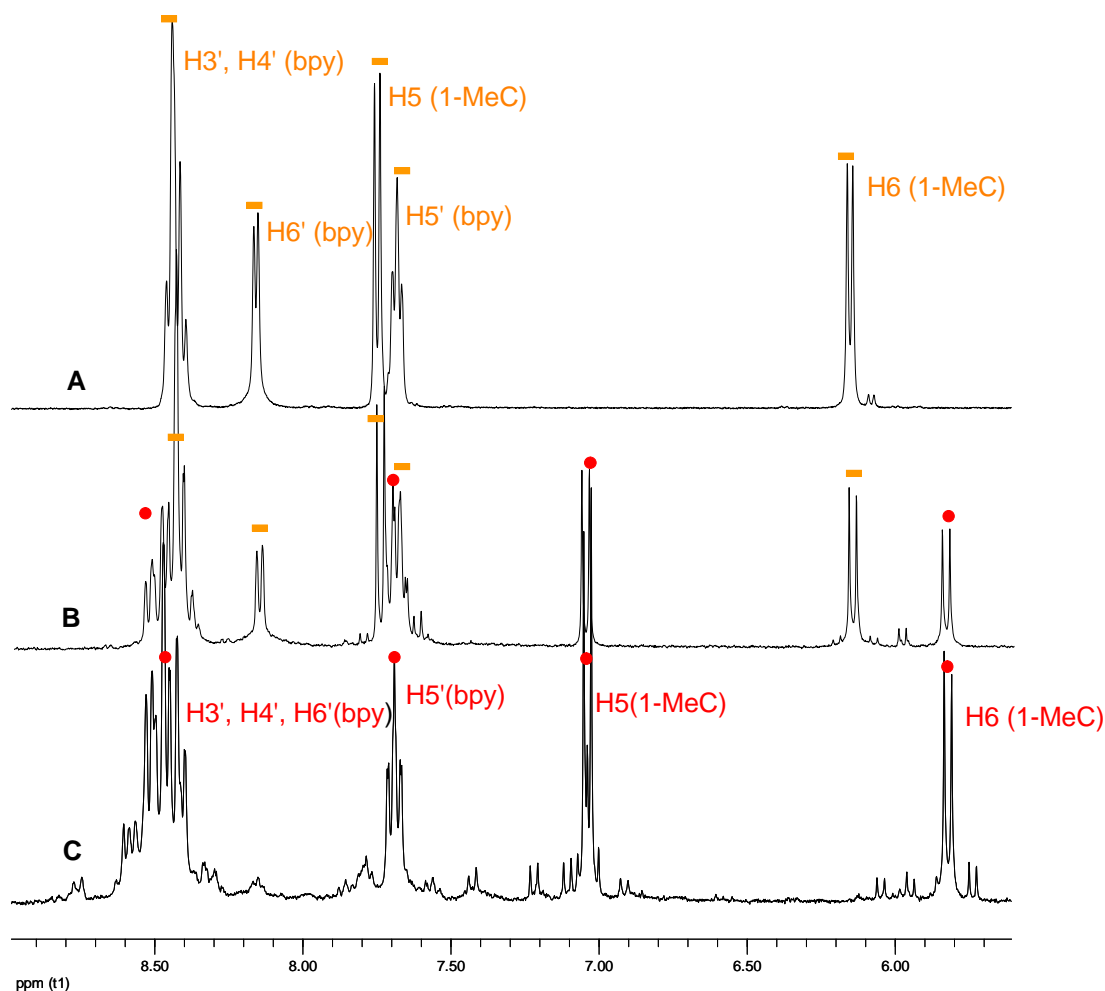


Abb. 75: A: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **13**, B und C: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung von **13** mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ 20 Tage nach Reaktionsstart in den Verhältnissen, B: 1:1; C: 1:4 (D₂O, 300 MHz, 20 Tage, RT, pD 5, TSP). Symbolerklärung: **13** (orangene Farbe), Endprodukt (rote Farbe).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Um deutlich den Reaktionsverlauf bei den unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen der reagierenden Partner, zu vergleichen wurde die in Abb. 75 dargestellte ¹H-NMR-spektroskopische Analyse durchgeführt. Spektrum A zeigt die Resonanzen der aromatischen Protonen in **13** (orange). Spektrum B und C wurden 20 Tage nach Zugabe von 1 Äq. bzw. 4 Äq [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ bei RT und einem pD-Wert von 5 aufgenommen.

Die Signale des Endprodukts (rot) sind in beiden Spektren (B und C) zu beobachten. Aber dieselben Signale des Produkts (rot) sind in unterschiedlichen Intensitäten vorhanden. Spektrum B zeigt, dass das Verhältnis der Signale zwischen **13** und dem Endprodukt (rot) 1:1 beträgt. Im Spektrum C sind fast keine Signale von **13** vorhanden, sondern nur die des Endprodukts (rot). Es ist festzuhalten, dass ein Überschuss von [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ zu einem größeren Produktanteil führt.

6.2.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *hh*-[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)](NO₃)₂ · 5 H₂O (**14**)

Die Struktur des Endprodukts (rot) kann durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die elementaranalytische Untersuchung deutet auf eine Verbindung der Zusammensetzung *hh*-[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)](NO₃)₂ · 5 H₂O (**14**) hin.

Die Struktur des Kations **14** wird in Abb. 76 gezeigt und ausgewählte Bindungswinkel und – Längen werden in Tab. 13 aufgelistet. Die beiden 1-Methylcytosinringe von **14** sind im Festkörper *Kopf-Kopf*-orientiert. Die bpyPt^{II}-Einheit koordiniert am N3-Ringstickstoff der beiden 1-MeC-Liganden. Die enPd^{II}-Einheit ist an den beiden deprotonierten Aminogruppen (N4) gebunden.

In der Elementarzelle liegen zwei Enantiomere vor, die sich in den Konfigurationen der en-Liganden (λ and δ) unterscheiden. Die Diederwinkel der PtN3-Ebene gegen die beiden 1-MeC-Ebene betragen 86.4(2) ° (Pt1N3 / 1-MeC (A)) und 72.0(2) ° (Pt1N3 / 1-MeC (B), 72.0(2) °). Die Diederwinkel der PdN4-Ebene gegen die beiden 1-MeC-Ebene sind 69.1(2) ° (Pd1N4 / 1-MeC (A)) und 86.7(2) ° (Pd1N4 / 1-MeC (B)). Pt1 steht zu der 1-MeC-Ebenen näher als Pd1 (Pt1-1-MeC (A), 0.111(11) Å und Pt1-1-MeC (B), 0.129(11) Å; Pd1-1-MeC (A), 0.545(13) Å und Pd1-1-MeC (B), 0.463(15)). Der Winkel zwischen der

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)]₂(NO₃)₂ (**13**)

Platinkoordinationsebene und Palladiumkoordinationsebene beträgt 27.8(2)°. Der Torsionswinkel zwischen der Pd1- und Pt1-Koordinationsebene hat eine Größe von 14.7 °.

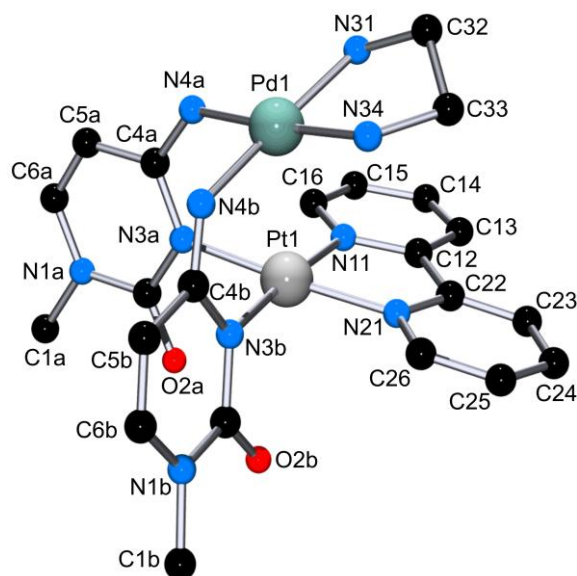


Abb. 76: Struktur des Kations **14**.

Der Pd-Pt Abstand mit einer Länge von 2.8949(7) Å liegt im Bereich analoger *Kopf-Kopf*-Komplexe, die Stapel-Wechselwirkungen zwischen den Chelat-Liganden haben, z.B. *hh*-[Pd(bpy)]₂(1-MeU⁻-O3,O4)₂²⁺ (Pd-Pd, 2.848(1) Å).^[4] Im Vergleich dazu sind längere Abstände in *Kopf-Kopf*-Komplexen zu finden, in denen es keine Stapel-Wechselwirkungen zwischen den Liganden gibt (2.92 bis 3.01 Å).^{[5][6]} Der Pd-Pt-Abstand in **14** legt nahe, dass bpy- und en-Liganden sich wechselseitig „spüren“.

Abb. 77 zeigt die π-π-Stapel-Wechselwirkung zwischen zwei übereinander liegenden Kationen **14**. Der Abstand zwischen den Ebenen der beiden bpy-Liganden beträgt etwa 3.3 Å. Die Abstände zwischen C32 (en) bzw. C33 (en) und der bpy-Ebene sind unterschiedlich (3.737(11) Å und 4.471(11) Å). Dies liegt darin begründet, dass zwei Konformationen des en Liganden (λ and δ) vorliegen.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

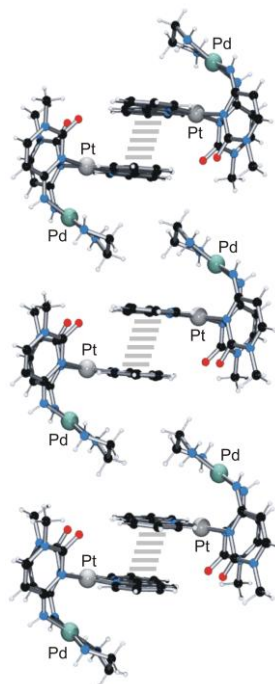


Abb. 77: Kristallpackung des Kations **14**.

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **14**

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–N11	2.006(6)	Pt1–N21	2.014(6)
Pt1–N3B	2.043(6)	Pt1–N3A	2.050(6)
Pt1–Pd1	2.8949(7)	Pd1–N4B	1.999(7)
Pd1–N4A	2.004(7)	Pd1–N34	2.033(7)
Pd1–N31	2.045(7)		
Ausgewählte Bindungswinkel			
N11–Pt1–N21	80.8(2)	N11–Pt1–N3B	175.0(3)
N21–Pt1–N3B	95.5(2)	N21–Pt1–N3A	174.9(2)
N11–Pt1–N3A	94.1(2)	N3B–Pt1–N3A	89.6(2)
N3B–Pt1–Pd1	82.50(19)	N4B–Pd1–N34	90.3(3)
N11–Pt1–Pd1	101.3(2)	N21–Pt1–Pd1	97.37(18)
N3A–Pt1–Pd1	83.19(19)	N4B–Pd1–N4A	91.0(3)
N4A–Pd1–N34	176.3(3)	N4B–Pd1–N31	174.5(3)
N4A–Pd1–Pt1	78.8(2)	N31–Pd1–Pt1	102.8(2)

6.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **14**

Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der reinen Verbindung **14** (in Abb. 78) steht im Einklang mit der Struktur. Die Resonanzen dieser Verbindung sind gegenüber **13** für das H6- bzw. H5-Proton um 0.7 ppm bzw. 0.33 ppm zu hohem Feld verschoben. Dies ist auf die Deprotonierung der Aminogruppe der 1-MeC-Liganden zurückzuführen.

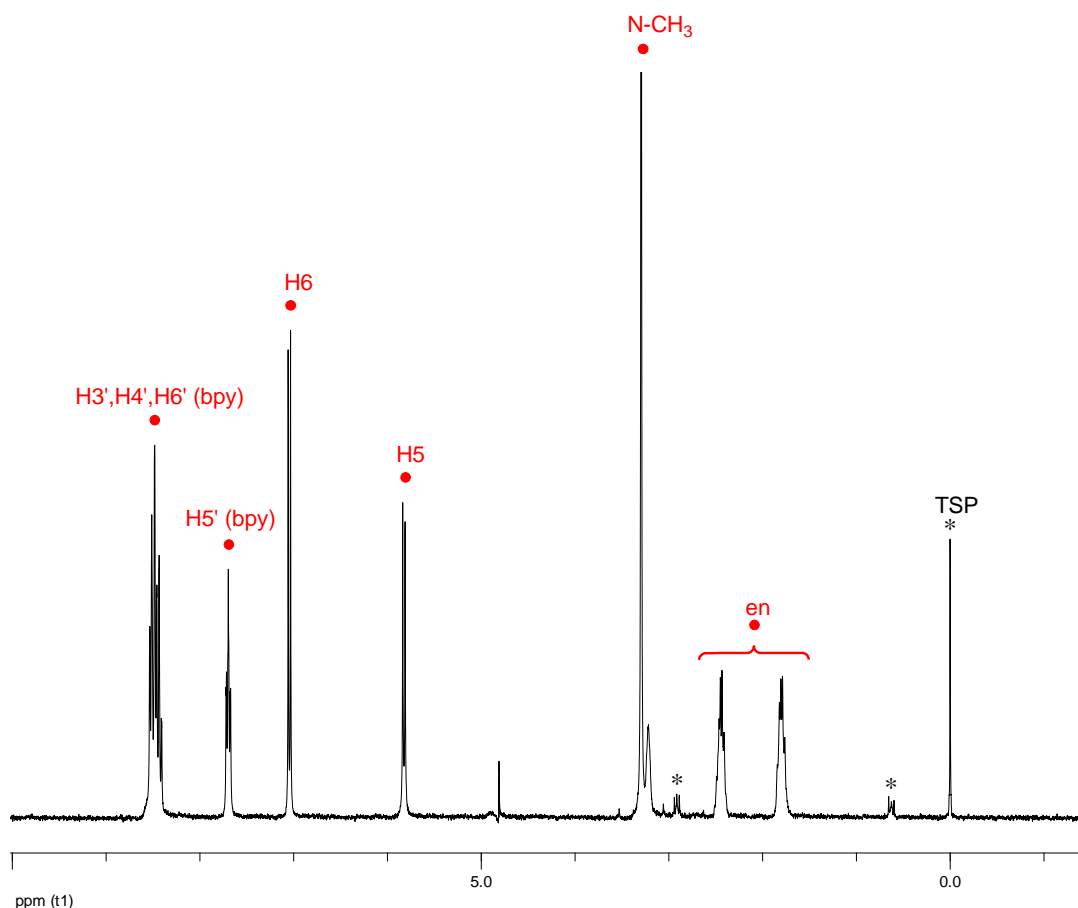


Abb. 78: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **14** (D₂O, pD-Wert von 6.9, 300 MHz, TSP).

Die Signale des bpy-Liganden der Verbindung **14** teilen sich in zwei unterschiedliche Protonenresonanzen auf: Ein Multiplett bei tiefem Feld und eine triplettähnliche Resonanz bei hohem Feld mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1. Das „Triplett“ wird dem H5'-Proton zugeordnet, weil dieses am stärksten abgeschirmt wird. Das Multiplett entspricht der Überlagerung der H4', H3' und H6'-Resonanzen. Die beiden bpy-Ringe sind äquivalent. Das Integralverhältnis zwischen den Protonen H5 des 1-MeC und H6 des 1-MeC sowie die gesamten Protonen des bpy beträgt 2:2:8, entsprechend zwei 1-MeC-Liganden und einem bpy-Liganden. Auffällig sind die Resonanzen der en-Liganden. Die sind nicht wie in den mononuklearen (en)-Pt- oder (en)-Pd-Komplexen nur ein breites Singulett, sondern zwei

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Multipletts im Verhältnis von 1:1, welche ihren jeweiligen Schwerpunkte bei 1.81 und 2.44 ppm (D₂O) haben, also um 0.63 ppm voneinander getrennt sind. Diese Tatsache ist vermutlich auf zwei Gründe zurückzuführen. Zum Einen sind die Abstände zwischen den Kohlenstoff-Atomen (C32, C33) des en-Liganden und der bpy-Ebene unterschiedlich. Zum Anderen sind diese Abstände relativ kurz. Deshalb verhindert der bpy-Ligand die Inversion des en-Ringes. Dadurch findet keine rasche Racemisierung des en-Liganden statt.

Die Reaktion von [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) mit (en)Pd^{II} kann so zusammengefasst werden, dass das vorher erwähnte Gleichgewicht zwischen *Kopf-Kopf*-Konformation und *Kopf-Schwanz*-Konformation bei **13** in Lösung durch die Zugabe von (en)Pd^{II} verändert wird. Die Koordination zwischen (en)Pd^{II} und **13** erfolgt über die deprotonierte Aminogruppe oder/und über O2-Sauerstoff-Atome der beiden 1-MeC Liganden. Auf diese Weise werden mehrere Koordinationsmuster im Verlauf der Reaktion auftreten. Am Ende der Reaktion ist aber nur ein Endprodukt **14** in Lösung vorhanden. In der Verbindung **14** nehmen die beiden 1-MeC-Liganden eine *Kopf-Kopf*-Konformation ein, obwohl die *Kopf-Schwanz*-Anordnung von **13** bei Abwesenheit von enPd^{II} in wässriger Lösung bevorzugt wird. Im Verlauf der Reaktion rotiert ein 1-MeC-Ligand um die Pt-N3-Bindung, um so das stabile Produkt **14** zu bilden.

6.2.3 Koordination von Ag⁺ an **14**

Die Verbindung **14** stellt zwei freie Sauerstoffatome zur Verfügung. Deshalb hat sie noch die Möglichkeit, zusätzliche Metallionen zu binden. Die Umsetzung der Verbindung **14** mit Ag⁺-Ionen wird unter neutralen Bedingungen durchgeführt.

Nach jeder Zugabe von AgNO₃ zur Lösung der Verbindung **14** werden die Signale für H5 und H6 weiter tieffeldverschoben (Abb. 79). Bei Erhöhung der Konzentration des Ag⁺-Ions von 0.1 M auf 0.5 M werden die Signale für H5, H6 jeweils um 0.03 ppm und 0.04 ppm tieffeldverschoben. Dadurch kann eine Koordination von Silberionen nachgewiesen werden.

Aus einem präparativen Ansatz können röntgenfähige Kristalle **15** erhalten werden. Aus elementaranalytischen Untersuchungen wird die Zusammensetzung von $hh-[(bpy)Pt(1-MeC-N3,N4)_2Pd(en)]_2Ag](NO_3)_5 \cdot 14 H_2O$ (**15**) bestimmt. Der Aufbau der Verbindung **15** konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)]₂(NO₃)₂ (**13**)

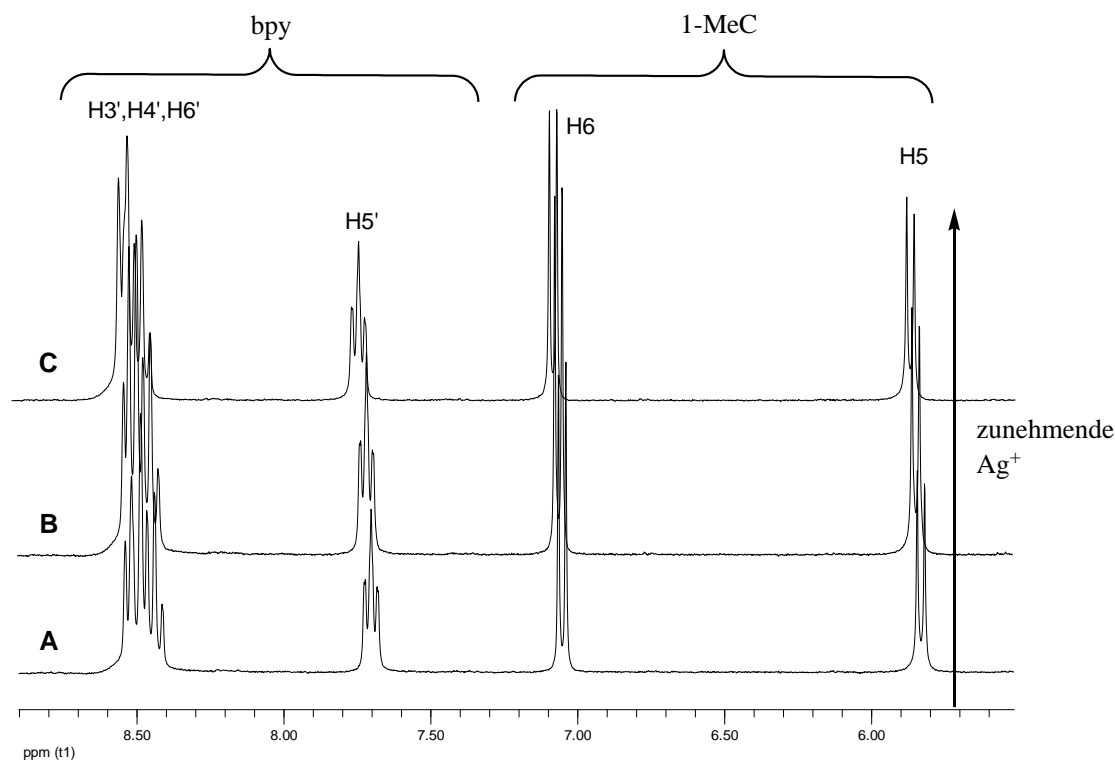


Abb. 79: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **14** in Abhängigkeit der zunehmenden Ag⁺-Ionen-Menge: A: 0 M; B: 0.1 M; C: 0.5 M.

Die Struktur der Verbindung **15**, die in Abb. 80 wiedergegeben wird, ist eine leicht gewinkelte Kette mit drei unterschiedlichen Metallionen, nämlich Pd²⁺, Pt²⁺ und Ag⁺. Die Ag⁺-Ionen koordinieren über vier O2-Positionen der 1-MeC-Liganden so, dass zwei *hh*-"PdPt"-Verbindungen **14** durch sie verbrückt werden und eine fünfkernige "PdPtAgPtPd"-Spezies entsteht.

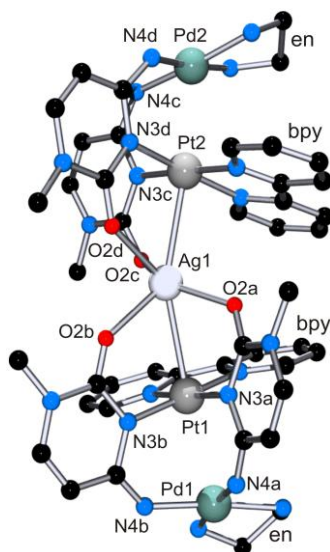


Abb. 80: Struktur des Kations **15**.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Die Koordinationsgeometrie des Ag⁺-Ions ist tetraedrisch, mit leichten Verzerrungen (Abb. 81). Die Bindungsabstände zwischen dem Ag⁺-Ion und den Sauerstoffatomen sind verschieden. Es bilden sich zwei kurze und zwei lange Ag-O-Bindungen aus (Ag1-O2a, 2.254(7) Å; Ag1-O2c, 2.274(7) Å; Ag1-O2b, 2.400(8) Å; Ag1-O2d, 2.433(8) Å). Diese unterschiedlichen Bindungsabstände bedingen unterschiedliche Bindungswinkel zwischen dem Ag⁺-Ion und den Sauerstoffatomen. Insbesondere zwei Winkel (O2b-Ag1-O2d, 74.0(3)°, und O2a-Ag1-O2c, 141.8(3)°) weichen deutlich vom idealen 109 °-Winkel in einem Tetraeder ab. Neben den Sauerstoffatomen koordiniert das Ag⁺-Ion zusätzlich an die Pt1- und Pt2-Zentren. Dabei handelt es sich in beiden Fällen um zusätzliche dative Pt1→Ag1-Bindungen (Ag1-Pt1, 3.0554(9) Å; Ag1-Pt2, 3.0324(9) Å). Durch den Pt1-Ag1-Pt2-Winkel von 153.76(4) ° ist die Pt2-Ebene gegenüber der Pt1-Ebene um 85.8° verdreht. Die Winkel Pd-Pt-Ag sind mit 170.40(3)° für Pd1-Pt1-Ag1 und 171.71(3)° für Pd2-Pt2-Ag1 annähernd linear.

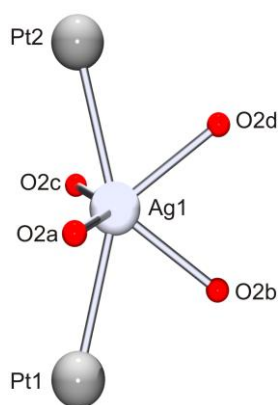


Abb. 81: Koordinationsumgebung von Ag1 in **15**.

Die Koordination des Ag-Ions an **14** führt zu einigen strukturellen Veränderungen in den "PdPt"-Einheiten. So sind im Vergleich zur "PdPt"-Verbindung **14** die Diederwinkel zwischen der Platinkoordinationsebene und der Palladiumkoordinationsebene in Verbindung **15** (Pt1N3 / Pd1N4, 31.6(3) ° und Pt2N3 / Pd2N4, 30.7(3) °) vergrößert, die Pt-Pd-Abstände verlängert (Pt1-Pd1, 2.9476(9) Å und Pt2-Pd2, 2.9430(10) Å), die Abstände von Pd1 bzw. Pd2 zu den beiden 1-MeC-Abstände sind ebenfalls verlängert (Pd1-1-MeC (A), 0.581(19) Å; Pd1-1-MeC (B), 0.484(19) Å; Pd2-1-MeC (C), 0.443(19) Å; Pd2-1-MeC (D), 0.432(19) Å). Auch sind die Abstände der CH₂-Gruppen der en-Liganden zu den bpy-Liganden der Pt-Zentren mit 4.001(16) Å für C3 und 4.65(2) Å für C2 der (en)Pd1-Einheit und mit 3.951(17) Å für C6 und mit 4.723(16) Å für C7 der (en)Pd2-Einheit länger als in Verbindung **14** (3.737(11) Å und 4.471(11) Å).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Tab. 14: : Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **15**

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–N11	2.007(9)	Pt1 –N21	2.029(8)
Pt1–N3A	2.040(8)	Pt1–N3B	2.046(8)
Pt1–Pd1	2.9476(9)	Pt1–Ag1	3.0554(9)
Pt2 –N31	2.005(8)	Pt2–N41	2.013(9)
Pt2 –N3C	2.046(8)	Pt2–N3D	2.072(9)
Pt2 –Pd2	2.9430(10)	Pt2–Ag1	3.0324(9)
Ag1–O2A	2.254(7)	Ag1–O2C.	2.274(7)
Ausgewählte Bindungswinkel			
N11–Pt1–Pd1	97.8(2)	N21– Pt1–Pd1	96.6(2)
N3A –Pt1–Pd1	83.8(2)	N3B–Pt1–Pd1	83.2(2)
N11 –Pt1–Ag1	91.7(2)	N21– Pt1–Ag1	86.2(2)
N3A–Pt1–Ag1	86.8(2)	Pd1–Pt1–Ag1	170.40(3)
N3B–Pt1–Ag1	94.9(2)	N31–Pt2–Pd2	97.0(2)
N41–Pt2–Pd2	97.8(2)	N3C –Pt2–Pd2	83.7(2)
N3D –Pt2–Pd2	82.8(2)	N31–Pt2–Ag1	91.3(2)
N41–Pt2–Ag1	84.1(2)	N3C–Pt2–Ag1	88.1(2)
N3D –Pt2–Ag1	96.2(2)	Pd2–Pt2–Ag1	171.71(3)
N4A–Pd1–Pt1	76.6(2)	N4–Pd1–Pt1	109.0(3)

6.3 Umsetzung mit (tmeda)Pd^{II}

Eine Isolierung der Zwischenprodukte (grün und blau) ist bei der Reaktion mit (en)Pd^{II} nicht gelungen. Um die Strukturen dieser Zwischenprodukte bestimmen zu können, wird ein anderer Ligand mit größerem sterischen Bedarf verwendet. Dabei wird untersucht, ob die Liganden mit unterschiedlichen Geometrien die Produktbildung beeinflussen.

Die Reaktion von **13** mit [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ wird im Verhältnis von 1:1 bei einem pD-Wert 5 und 40 °C durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren in Abb. 82 zeigt an, in analoger Weise zu

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)]₂(NO₃)₂ (**13**)

der Reaktion mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺, dass mehrere Produkte im Verlauf der Reaktion mit [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ gebildet werden.

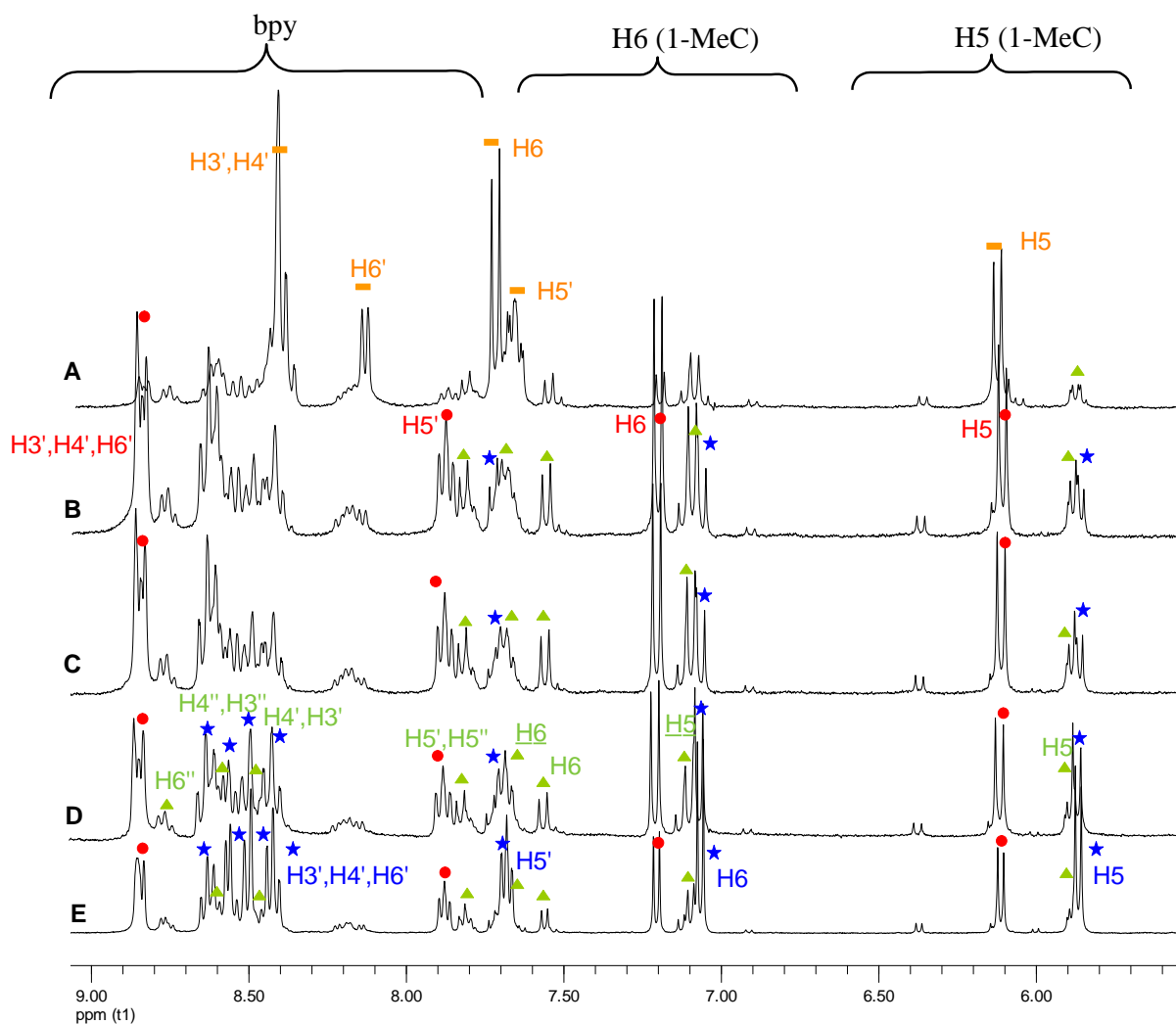


Abb. 82: ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **13** mit [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ im Verhältnis von 1:1 bei einem pD Wert von 5 und 40 °C; A: aromatische Resonanzen ein Tag nach Beginn der Reaktion. B: aromatische Resonanzen 2 Tage nach Beginn der Reaktion. C: aromatische Resonanzen 4 Tage nach Beginn der Reaktion. D: aromatische Resonanzen 11 Tage nach Beginn der Reaktion. E: aromatische Resonanzen 30 Tage nach Beginn der Reaktion. Symbolerklärung: **13** (orange Farbe), drei Produkte (grüne, blaue, rote Farbe, entsprechende Struktur: s. Abb. 72).

Die Zuordnung der Resonanzen erfolgt aufgrund der Integration und der beobachteten Signalaufspaltung. Allerdings bleiben im Verlauf der Reaktion die Produkte (grün) und (blau) in der Lösung bis zum Ende vorhanden. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur Reaktion mit (en)Pd^{II}, in der sie nur kurzzeitig als Zwischenprodukte auftreten und danach weiter reagieren. Nach drei Tagen können röntgenfähige Kristalle des grün markierten Produkts der Zusammensetzung $ht\text{-}[\{(\text{bpy})\text{Pt}\}(1\text{-MeC}^{\text{-}}\text{-N3,N4})(1\text{-MeC}^{\text{-}}\text{-O2,N3,N4})_2\{\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{tmeda})\}]$

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)](NO₃)₂ (**13**)

{Pd(tmeda)}] (NO₃)₃ · 5 H₂O (**16**) erhalten werden. Nach zehn Tagen können Kristalle des blau markierten Produkts aus der Lösung isoliert werden. Die Zuordnung der Produkte erfolgte, indem die Kristalle in D₂O gelöst wurden und die ¹H-NMR-Spektren der reinen Verbindungen mit den Spektren der Reaktionslösung verglichen wurden.

6.3.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-N3,N4)(1-MeC⁻-O2,N3,N4)]₂{Pd(NO₃)(tmeda)}{Pd(tmeda)}] (NO₃)₃ · 5 H₂O (**16**)

Die Abb. 83 gibt die Festkörperstruktur des Kations von **16** wieder. Ausgewählte Bindungswinkel und –längen sind in Tab. 15 aufgelistet.

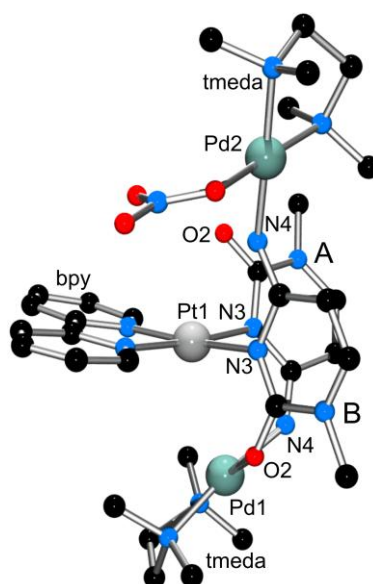


Abb. 83: Struktur des Kations **16**.

In Verbindung **16** sind die beiden 1-MeC-Ringe *Kopf-Schwanz*-orientiert. Die beiden 1-MeC sind nicht äquivalent, weil eine (tmeda)Pd^{II}-Einheit auf der einen Seite der Pt-Ebene an das Sauerstoffatom O2 und die deprotonierte N4-Aminogruppe des 1-MeC-Liganden gebunden ist und auf der anderen Seite der Pt-Ebene die zweite (tmeda)Pd-Einheit nur an die deprotonierte Aminogruppe des 1-MeC-Liganden. Die vierte Koordinationsstelle des Pd wird vom Sauerstoffatom eines Nitrat-Anions eingenommen. Dadurch ist eine Seite geschlossen und die

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

andere offen. Die Abstände zwischen Pt und Pd (Pt1-Pd1, 3.1109(7) Å; Pt1-Pd2, 4.9749(7) Å) sind hier relativ lang. Diese großen Abstände sind eine Folge des großen sterischen Anspruchs sowie der Orientierungen der (tmeda)Pd^{II}-Einheiten.

Beide Pd-Atome liegen außerhalb der Ebenen der 1-MeC-Liganden. Dabei ist der Abstand des Pd2, an dem nur ein 1-MeC-Ligand koordiniert ist, zu der 1-MeC-Ebenen deutlich länger als der des Pd1, an dem zwei 1-MeC-Liganden koordiniert sind. (Pd1-1MeC (A), 0.467(14) Å; Pd2-1MeC (B), 0.592(14) Å).

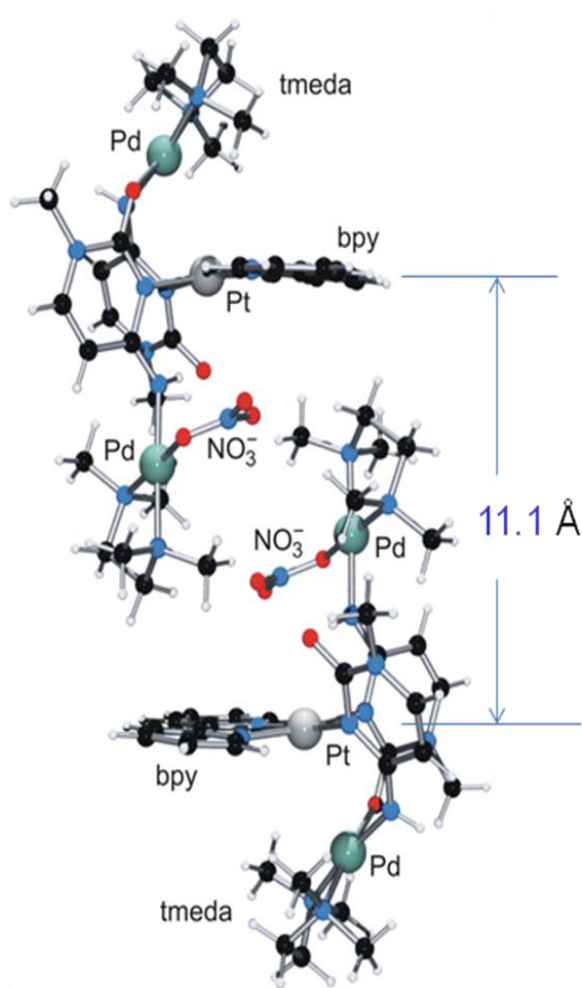


Abb. 84: Anordnung von zwei Kationen **16** zueinander.

Abb. 84 zeigt einen Ausschnitt der Packung von **16**. Der Abstand zwischen den bpy-Liganden benachbarter Kationen beträgt 11.1 Å.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **16**.

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–N21	1.997(8)	Pt1–N11	2.023(7)
Pd2–O11	2.020(6)	Pd2–N41	2.025(7) . ?
Pt1–N3A	2.046(7)	Pd1–O2B	2.018(6)
Pt1–N3B	2.051(7)	Pd1–N34	2.039(7)
Pd2–N44	2.048(7)	Pd2–N4B	2.013(6)
Pt1–Pd1	3.1109(7)	Pd1–N31	2.043(8)
Pd1–N4A	2.009(7)		
Ausgewählte Bindungswinkel			
N21–Pt1–N11	81.3(3)	N21–Pt1–N3A	96.1(3)
N11–Pt1–N3A	174.7(3)	N21–Pt1–N3B	173.8(3)
N11–Pt1–N3B	95.1(3)	N3A–Pt1–N3B	87.1(3)
N21–Pt1–Pd1	105.03(19)	N11–Pt1–Pd1	102.7(2)
N3A–Pt1–Pd1	82.39(19)	N4A–Pd1–N34	92.2(3)
N3B–Pt1–Pd1	80.58(19)	N4A–Pd1–O2B	90.8(3)
O2B–Pd1–N34	173.2(3)	N4A–Pd1–N31	173.1(3)
O2B–Pd1–N31	89.8(3)	N34–Pd1–N31	86.5(3)
N4A–Pd1–Pt1	73.8(2)	O2B–Pd1–Pt1	72.58(17)
N34–Pd1–Pt1	114.1(2)	N31–Pd1–Pt1	112.9(2)

6.3.2 Das Verhalten von **16** in Lösung

Abb. 85 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum unmittelbar nach Lösen des Kristalls **16**. In der Verbindung **16** sind die beiden 1-MeC-Liganden nicht äquivalent. Dies äußert sich in der Signalverdopplung der H5- und H6-Dubletts der 1-MeC-Liganden (H5, 5.89 ppm und H5, 7.1 ppm; H6, 7.11 ppm und H6, 7.37 ppm), sowie im Auftreten von zwei Singulett für die Methylgruppen (CH₃, 3.48 ppm und CH₃, 3.39 ppm); Auch die bpy-Resonanzen sind verdoppelt.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen
Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

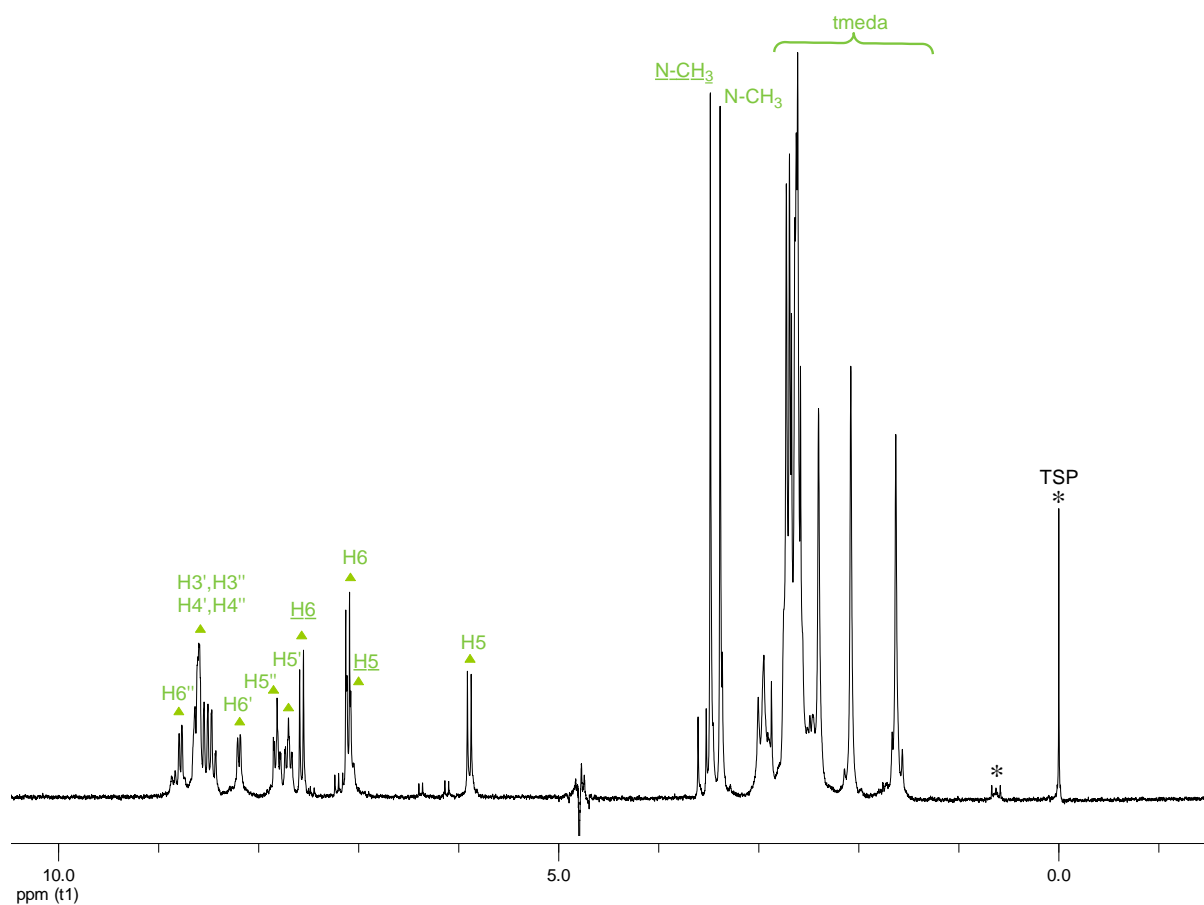


Abb. 85: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **16** (D₂O, pD-Wert von 7, 300 MHz, TSP).

16 Tage nach der Isolierung von Verbindung **16** fällt ein kristallines Produkt **17** in derselben Lösung aus. **17** lässt sich in D₂O lösen. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 86) sind die Signale geringer Intensität dem Komplex **13** als Verunreinigung zuzuordnen. Neben diesen Resonanzen sind weitere, hochfeldverschobene Signale zu erkennen. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster mit dem blauen Produkt, das in der Umsetzung mit (en)Pd^{II} als Zwischenprodukt vorkommt, sind die Signale der analogen Verbindung mit (tmeda)Pd^{II} zuzuordnen. Diese Verbindung **17** sollte demnach ein Pd-Pt-Pd-Dreikern-Komplex sein, in dem zwei (tmeda)Pd^{II}-Einheiten jeweils über eine deprotonierte Aminogruppe (*N4*) und ein Sauerstoff-Atom (*O2*) koordinieren.

Es ist anzunehmen, dass die Spezies (blau und grün) in Lösung durch den Einsatz vom tmeda-Liganden gegenüber entsprechenden en-Liganden stabilisiert werden.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

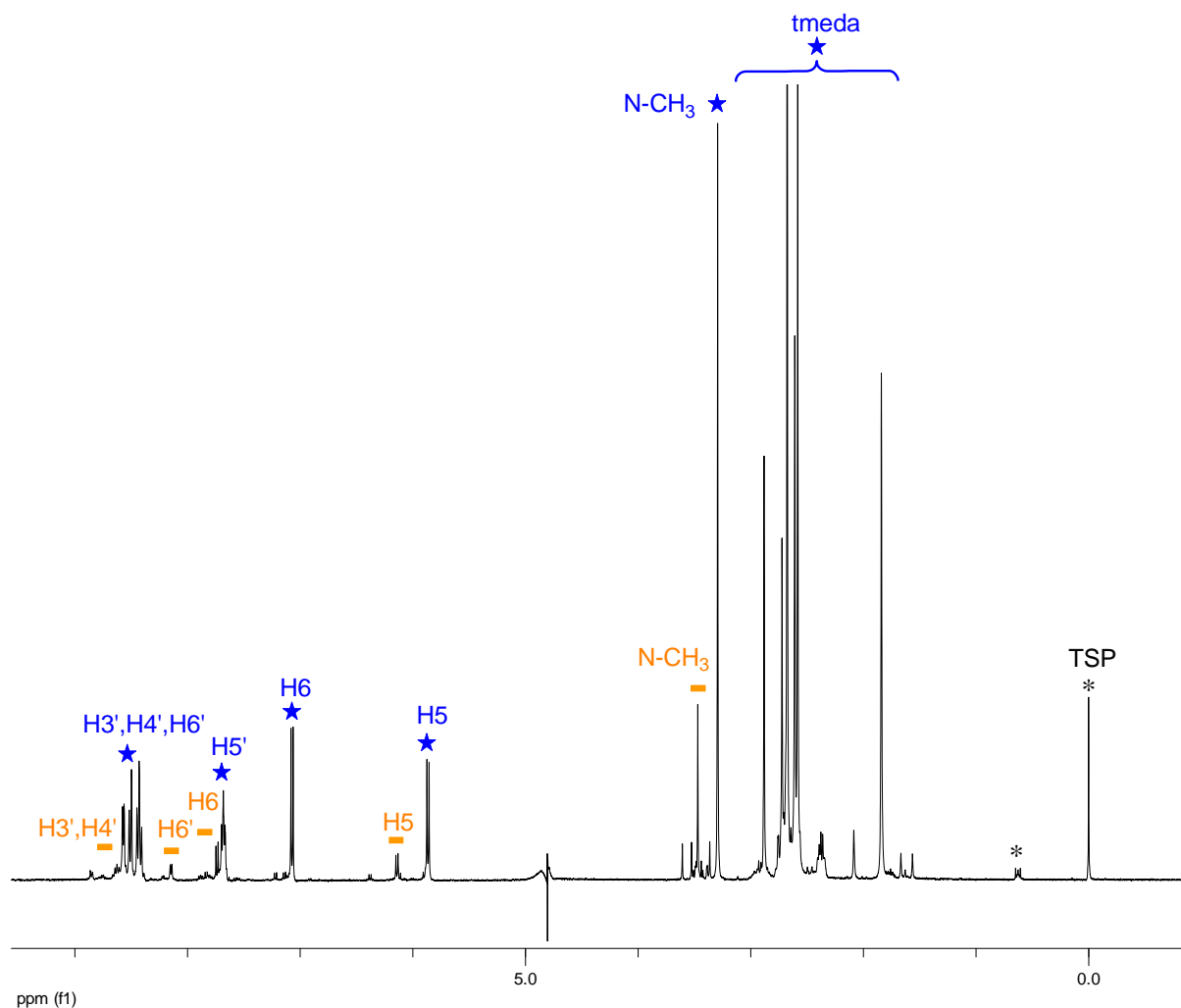


Abb. 86: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **17** (D₂O, pD-Wert von 8, 400 MHz, TSP).

Die ¹H-NMR-Spektren in Abb. 87 zeigen die zeitliche Änderung der Verbindung **16** in D₂O. Das Spektrum A wird unmittelbar nach Lösen der Verbindung **16** aufgenommen. Nur die Signale der Verbindung **16** sind zu beobachten. Das Spektrum B wird nach einem Tag aufgenommen. Es ist erkennbar, dass sich zwei weitere Produkte (blau und rot) in der Lösung gebildet haben. Die Spektren C und D werden nach jeweils weiteren 15 bzw. 25 Tagen aufgenommen. Im Verlauf der Reaktion liegt die Verbindung (rot) kurzzeitig vor und ist dann verschwunden. Zum Schluss bleibt nur das Produkt **17** (blau) in Lösung. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen dieses Produkts mit **17** (Abb. 86) zeigt, dass die identisch sind. Dies lässt vermuten, dass das Produkt **16** (grün) die Vorstufe des Produkts **17** (blau) ist. Das (tmeda)Pd^{II} an der offenen Seite der Verbindung **16** bindet an das Sauerstoffatom (O₂) des zweiten 1-MeC-Liganden in Lösung.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

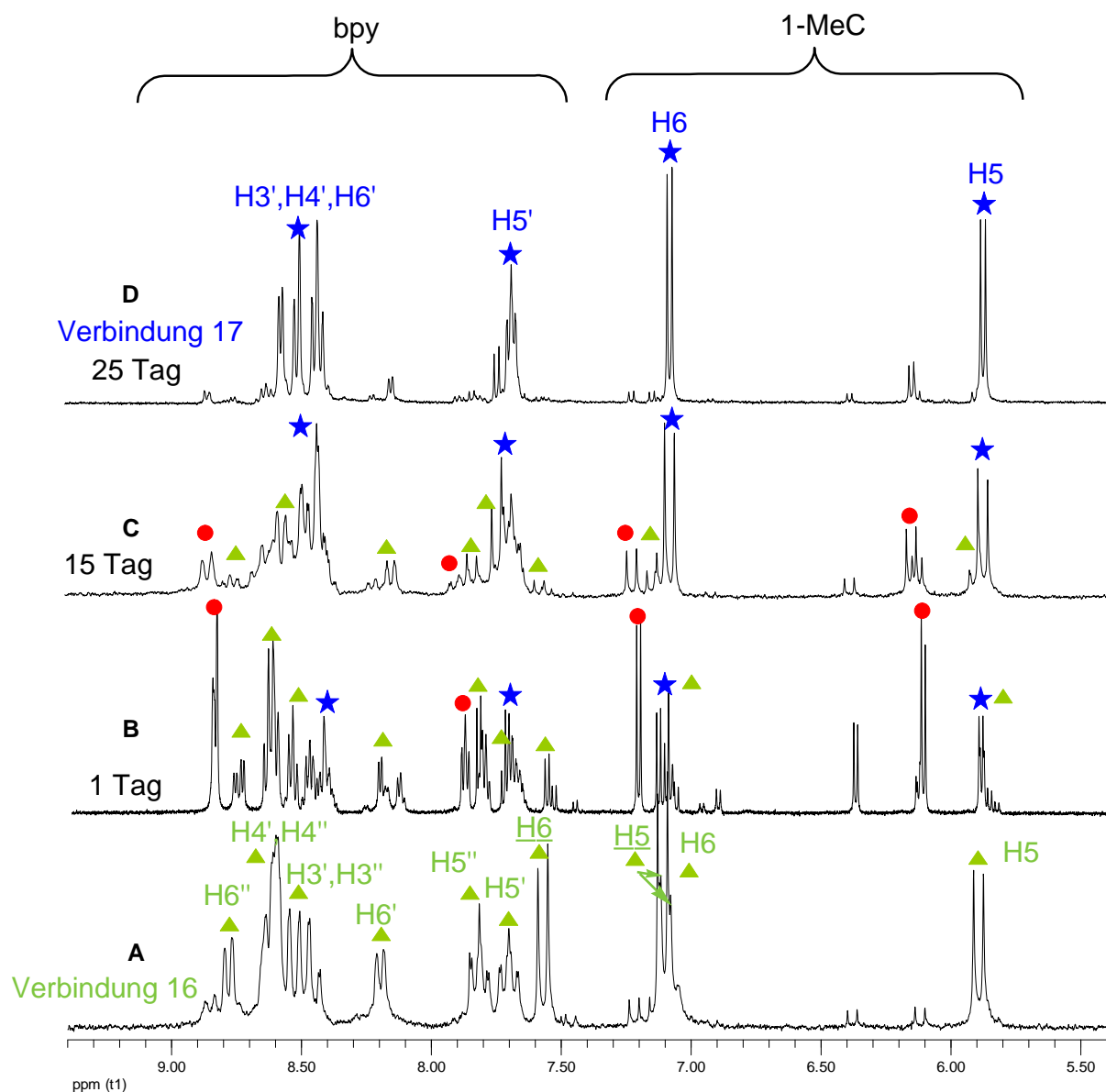


Abb. 87: Zeitabhängige ¹H-NMR-Spektren von **16** (pD Wert von 7.2, 22 °C): A: Unmittelbar nach Lösen der Verbindung **16** in D₂O; B: 1 Tag nach Lösen der Verbindung **16** in D₂O; C: 15 Tage nach Lösen der Verbindung **16** in D₂O; D: 25 Tage nach Lösen der Verbindung **16** in D₂O.

6.4 Umsetzung mit (bpy)Pd^{II}

Die Reaktion von **13** mit [(bpy)Pd(H₂O)₂]²⁺ in einem Verhältnis von 1:1 bei RT wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ und [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ ist eine Erhöhung des pH-Werts auf 5 für diese Reaktion nicht erforderlich. Diese Reaktion erfolgt offenbar auch bei niedrigerem pH, und tatsächlich liegt der pD-Wert der Probe nach erfolgter Reaktion bei 1. Überraschenderweise wird die exozyklische Gruppe N4 unter so stark sauren Bedingungen trotzdem deprotoniert, obwohl die pK_a-Werte der N4H₂ Gruppe im freien 1-MeC (*ca.* 16.7)^[7] und im Pt-(1-MeC-N3) (*ca.* 13)^[8] relativ hoch sind. Allerdings ist [(bpy)Pd(H₂O)₂]²⁺ (pK_{a1} = 4.80)^[9] relativ sauer, so dass selbst im Säuren noch etwas deprotonierte Spezies vorliegen sollte, die dann als Base fungieren kann.

Die ¹H-NMR-Spektren in Abb. 88 zeigen die Bildung mehrerer Produkte im Verlauf der Reaktion. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Integration und Betrachtung der Signalaufspaltung. Man erkennt deutlich, dass die Intensität des Produkts (blau) mit zunehmender Reaktionszeit steigt. Zum Schluss überwiegt alleinig dieses Produkt. Dieses ist analog zum Produkt (blau) bei der Reaktion mit (en)Pd^{II} und (tmeda)Pd^{II}. Das Produkt ist eine dreikernige Pd-Pt-Pd Verbindung mit zwei äquivalenten *Kopf-schwanz*-orientierten 1-MeC-Liganden.

Die anderen Resonanzen entsprechen dem Produkt (rot) und dem Produkt (grün), die erst zunehmen, dann abnehmen und schließlich verschwunden sind.

Wenn der Komplex **13** und [(bpy)Pd(H₂O)₂]²⁺ in einem Verhältnis von 1:4 bei RT reagieren, begünstigt dies die Bildung des Produktes (blau). In diesem Fall ist nach einem Tag nur noch das Produkt (blau) in der Reaktionslösung.

In präparativen Ansätzen konnte das Produkt (blau) kristallin isoliert werden. Die elementaranalytischen Untersuchungen weisen auf eine Verbindung der Zusammensetzung *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(bpy)}₂](NO₃)₄ · 10.75 H₂O (**18**) hin.

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)]₂(NO₃)₂ (**13**)

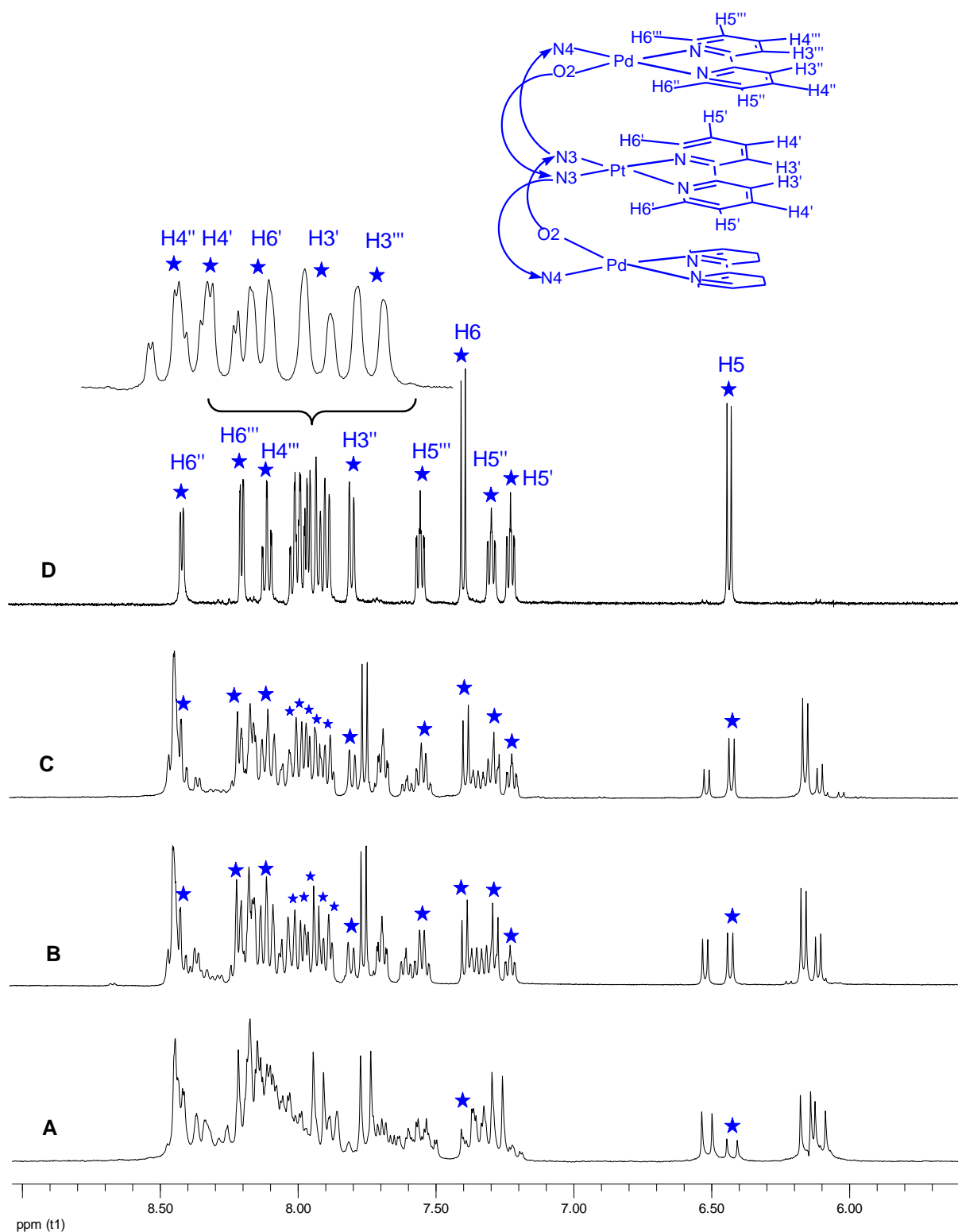


Abb. 88: ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **13** mit [(bpy)Pd(H₂O)₂]²⁺ im Verhältnis 1:1 bei einem pD Wert von 1.0 und RT; A: aromatische Resonanzen 12 Stunden nach Beginn der Reaktion. B: aromatische Resonanzen 2 Tag nach Beginn der Reaktion. C: aromatische Resonanzen 2 Tage nach Beginn der Reaktion, pD 5. D: aromatische Resonanzen des reinen Produkts. Symbolerklärung: Endprodukt (blaue Fabe, entsprechende Struktur: s. Abb. 72).

6.4.1 Röntgenstrukturanalyse der Verbindung *ht*-[Pt(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(bpy)}₂](NO₃)₄ · 10.75 H₂O (**18**)

Die Kristallstruktur von **18** zeigt zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen. Abb. 89 zeigt die Struktur eines dieser fast identischen Kationen, in denen die beiden bpyPd^{II}-Einheiten paarweise von den deprotonierten, exozyklischen Aminogruppen *N4* und den Sauerstoffatomen *O2* gebunden werden. Die Orientierung der 1-MeC-Liganden ist dabei als *Kopf-Schwanz-Anordnung* zu beschreiben. Die bpy-Liganden zeigen untereinander π - π Stapel-Wechselwirkungen sowohl innerhalb eines Kations, als auch zwischen den einzelnen Kationen, so dass sich in der Kristallpackung ein Polymer durch π - π -Stapel-Wechselwirkungen bildet (Abb. 90).

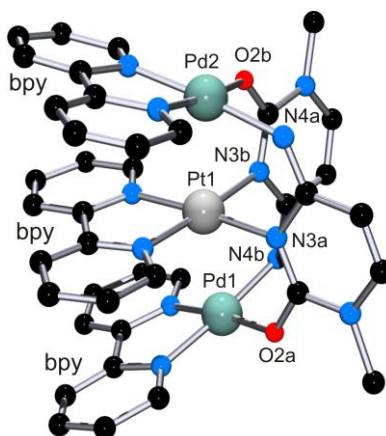


Abb. 89: Struktur des Kations **18**.

Die π - π -Stapel-Wechselwirkung zwischen den bpy-Liganden ermöglicht relativ kurze Pt-Pd-Abstände (Pt1-Pd1, 2.8091(10) Å; Pt1-Pd2, 2.8078(11) Å; Pt2-Pd3, 2.8040(10) Å; Pt2-Pd4, 2.7978(11) Å). Der Pd-Pt-Pd Winkel beträgt 169.67(4)° an Pt1 bzw. 169.53(4)° an Pt2. Die Diederwinkel zwischen den Metallkoordinationsebenen sind 21.3(2)° für Pt1N3 / Pd1N4, 21.2(2)° für Pt1N3 / Pd2N4, 20.6(2)° für Pt2N3 / Pd3N4 und 20.8 (2)° für Pt2N3 / Pd4N4. Der Torsionswinkel zwischen den π - π gestapelten bpy-Liganden der Metallzentren liegt zwischen 7.1(4)° (N11-Pt1-Pd2-N51) und 12.1 (4)° (N11-Pt1-Pd1-N31). Die Torsionswinkel zwischen den bpy-Liganden der Palladiumatome sind in den Kationen größer und reichen von 18.7(7)° (N91-Pd3-Pd4-N111) bis 19.6(5)° (N31-Pd1-Pd2-N51).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung $[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-}N3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**)

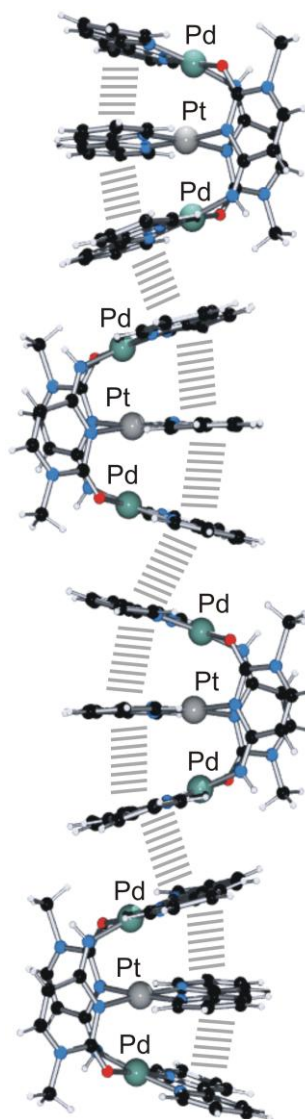


Abb. 90: Kristallpackung des Kations **18**.

Die N4-O2 Abstände zwischen gegenüberliegenden 1-Methylcytosinat-Liganden sind: O2a-N4b, 2.851(14) Å; N4a-O2b, 2.882(15) Å; O2c-N4d, 2.885(15) Å; N4c-O2d, 2.78(2) Å. Im Vergleich mit dem Komplex $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(1\text{-MeC}^-)_2\{\text{Pd}(\text{en})\}_2]^{4+}$ gibt es einige Unterschiede.^[2] Erstens ist der Pt-Pd-Abstand in $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(1\text{-MeC}^-)_2\{\text{Pd}(\text{en})\}_2]^{4+}$ größer (2.9365(6) Å) und der intermetallischen Pd-Pt-Pd Winkel kleiner (166.79(2)°).^[2] Zweitens ist der Diederwinkel zwischen den Koordinationsebenen von Pt und Pd mit 32.4° deutlich größer. Drittens sind die Torsionswinkel zwischen Am(m)ino und en-Liganden 8.9° und 16.6°, und 32.1° zwischen den beiden en-Liganden im Komplex $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(1\text{-MeC}^-)_2\{\text{Pd}(\text{en})\}_2]^{4+}$. Viertens ist der N4-O2 Abstand zwischen den 1-MeC Liganden mit 2.95

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Å deutlich länger als im Komplex **18**. All diese Unterschiede treten wahrscheinlich als Folge der bpy Stapelung in **18** auf, die die Struktur etwas kompakter macht.

Tab.16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in Verbindung **18**.

Längen ausgewählter Bindungen			
Pt1–Pd2	2.8078(11)	Pt1–Pd1	2.8091(10)
Pt2–Pd4	2.7978(11)	Pt2–Pd3	2.8040(10)
Pd1–N41	1.965(11)	Pd1–N4B	1.996(10)
Pd1–N31	2.021(11)	Pd1–O2A	2.027(9)
Pt1–N3A	2.034(10)	Pt1–N11	2.039(9)
Ausgewählte Bindungswinkel			
N21–Pt1–N3A	96.8(4)	N21–Pt1–N11	80.8(4)
N3A–Pt1–N11	175.8(4)	N21–Pt1–N3B	176.6(4)
N3A–Pt1–N3B	85.1(4)	N11–Pt1–N3B	97.5(4)
N21–Pt1–Pd2	90.7(3)	N3B–Pt1–Pd2	86.6(3)
N11–Pt1–Pd2	96.8(2)	N21–Pt1–Pd1	97.6(3)
N3A–Pt1–Pd1	86.3(3)	N11–Pt1–Pd1	90.6(2)
N3B–Pt1–Pd1	85.3(3)	Pd2–Pt1–Pd1	169.67(4)
N3C–Pt2–Pd4	85.9(3)	N3D–Pt2–Pd4	86.2(3)
N81–Pt2–Pd3	96.7(3)	N71–Pt2–Pd3	90.1(3)
N3C–Pt2–Pd3	86.1(3)	N3D–Pt2–Pd3	86.2(3)

6.4.2 Spektroskopische Charakterisierung der Verbindung **18**

Die Kristalle der Verbindung **18** werden in D₂O gelöst. Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **18** (Abb. 91) stehen im Einklang mit Erwartungen, die sich aus der Festkörperstruktur von **18** (Abb. 89) ergeben. Die 1-MeC-Resonanzen H5 und H6 sind gegenüber freiem 1-MeC hochfeldverschoben. Dies kann auf die Koordination des Pd-Atoms an die deprotonierte Aminogruppe zurückgeführt werden. Die Verbindung **18** enthält drei bpy-Liganden. Es ist gelungen, durch ein ¹H,¹H-TOCSY-Spektrum in Abb. 92 herauszufinden, welche Aromatensignale zu welchem bpy-Ring gehören. Die beiden Ringe des bpy-Liganden in der bpyPd^{II}-Einheit sind chemisch äquivalent. Die Resonanzen der Verbindung **18** zeigt das ähnliche Aufspaltungsmuster wie die analogen symmetrischen "PdPtPd"-Spezies (blau) bei der Reaktion mit (en)Pd^{II} und (tmeda)Pd^{II}. Die zwei bpyPd^{II}-Einheiten sind identisch, aber die beiden bpy-Ringe sind in jeder bpyPd^{II}-Einheit nicht äquivalent. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Pd-Atom paarweise mit der deprotonierten Aminogruppe und dem Sauerstoff-Atom koordiniert. Dies äußert sich in der Signalverdopplung der bpy-Liganden.

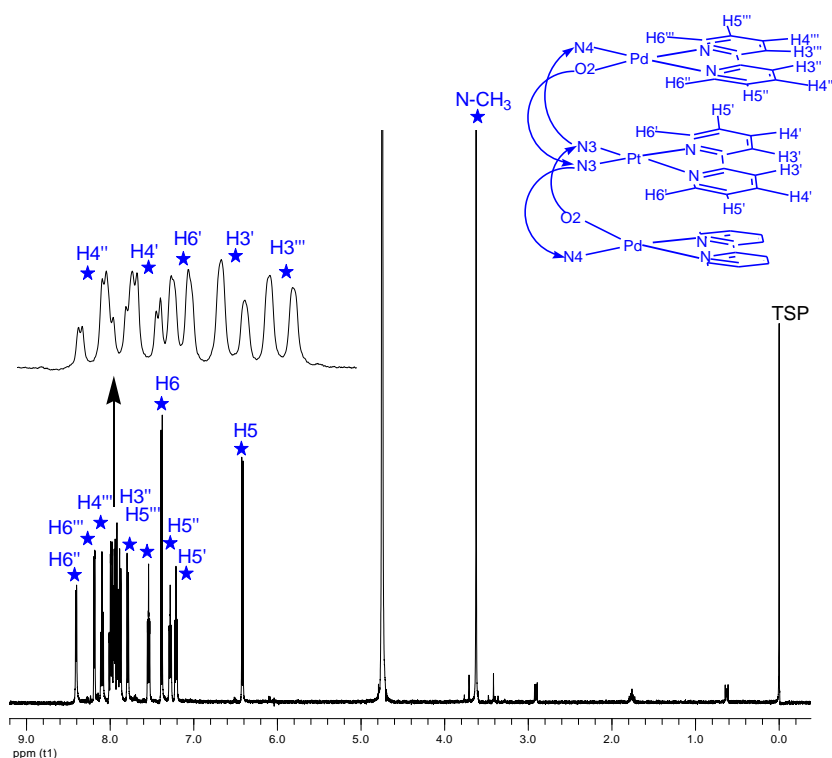


Abb. 91: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **18** (D₂O, pD-Wert von 8, 400 MHz, TSP).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

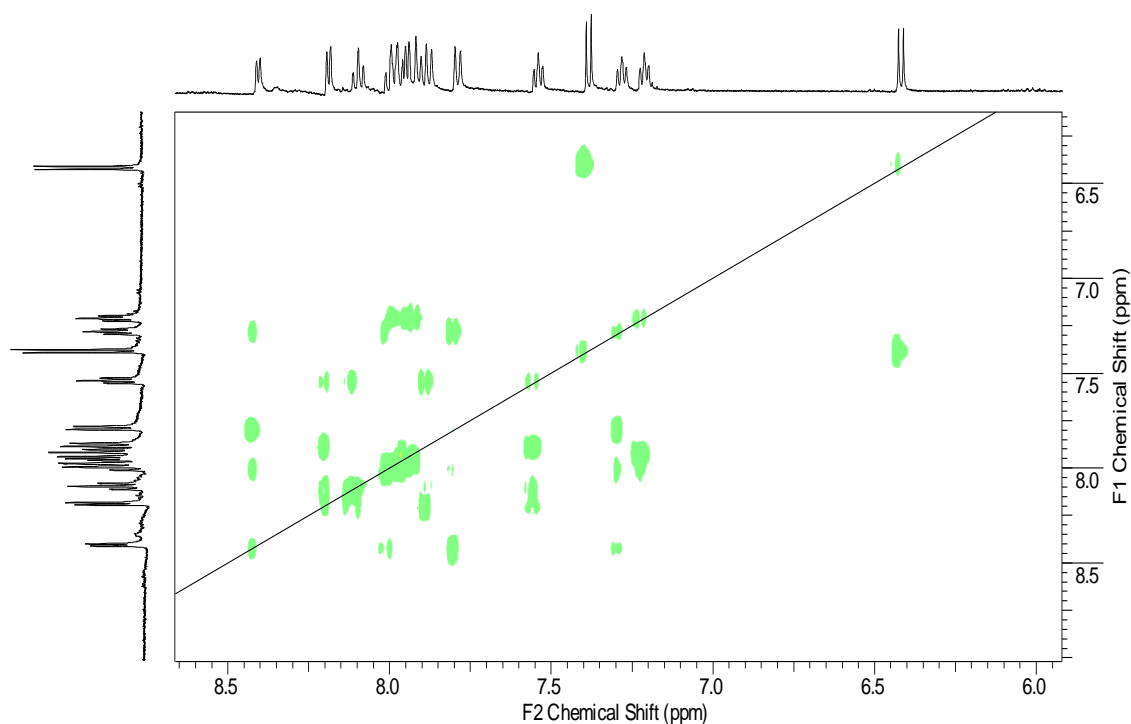


Abb.92: ¹H, ¹H-TOCSY-NMR Spektrum der Verbindung **18**.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der analogen symmetrischen "PdPtPd"-Spezies (blau) mit verschiedenen Liganden ist in Tab. 17 angegeben. In der Tabelle 17 stehen die Liganden a₂ (bpy und (NH₃)₂) für die Liganden der Verbindungen [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) und [(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂. Die Reaktionen von **13** mit den Liganden (a')₂ nämlich (en)Pd^{II}, (tmeda)Pd^{II} und (bpy)Pd^{II} wurden in dieser Arbeit untersucht. Die Reaktion von [(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ mit (en)Pd^{II} wurde in einer früheren Arbeit beschrieben.^[2] Wie aus Tab. 17 hervorgeht, sind die chemischen Verschiebungen der "PdPtPd"-Verbindungen mit (en)Pd^{II} und (tmeda)Pd^{II} zu dem entsprechenden Komplex **13** sehr ähnlich. Die auftretende Tieffeldverschiebung der 1-MeC-Signale in Verbindung **18** gegenüber den Verbindungen mit en- und tmeda-Liganden lässt sich durch stärkeren Elektronenzug der bpy-Liganden an der deprotonierten Aminogruppe des 1-MeC erklären. Das (en)Pd^{II} verhält sich zum [(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ analog wie zum [Pt(bpy)(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**).

6. Untersuchung der verschiedenen Rotamere des 1-MeC-Liganden in mehrkernigen Komplexen ausgehend von der Verbindung [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**)

Tab.17: ¹H-NMR-Daten (D₂O, 400 MHz, TSP) von *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(bpy)}₂]⁴⁺ (**18**), *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(tmeda)}₂]⁴⁺ (**17**), *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(en)}₂]⁴⁺ und *ht*-[{(NH₃)₂Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(en)}₂]⁴⁺

Verbindungen	a ₂	(a') ₂	H6 (ppm)	H5 (ppm)	CH ₃ (ppm)
18	2,2'-bpy	2,2'-bpy	7.38	6.41	3.62
	2,2'-bpy	tmeda	7.07	5.86	3.29
	2,2'-bpy	en	7.06	5.85	3.32
Lit. [2]	(NH ₃) ₂	en	6.94	5.75	3.27

Literaturverzeichnis

1. W. Z. Shen; G. Trötscher-Kaus, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 8203.
2. D. Holthenrich; E. Zangrando; E. Chiarparin, B. Lippert; L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4407.
3. D. Holthenrich, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2007**.
4. W. Micklitz, J. Riede; B. Huber; G. Müller, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1979.
5. W. Micklitz, S. W. Sheldrick, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 211.
6. W. Micklitz, O. Renn, H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1836.
7. R. Stewart, G. M. Harris, *Can. J. Chem.* **1997**, 55, 3807
8. P. J. Sanz Miguel, P. Lax, B. Lippert, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 980.
9. N. Summa; W. Schiessl, R. Puchta, N. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2948.

7. Zusammenfassung

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

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

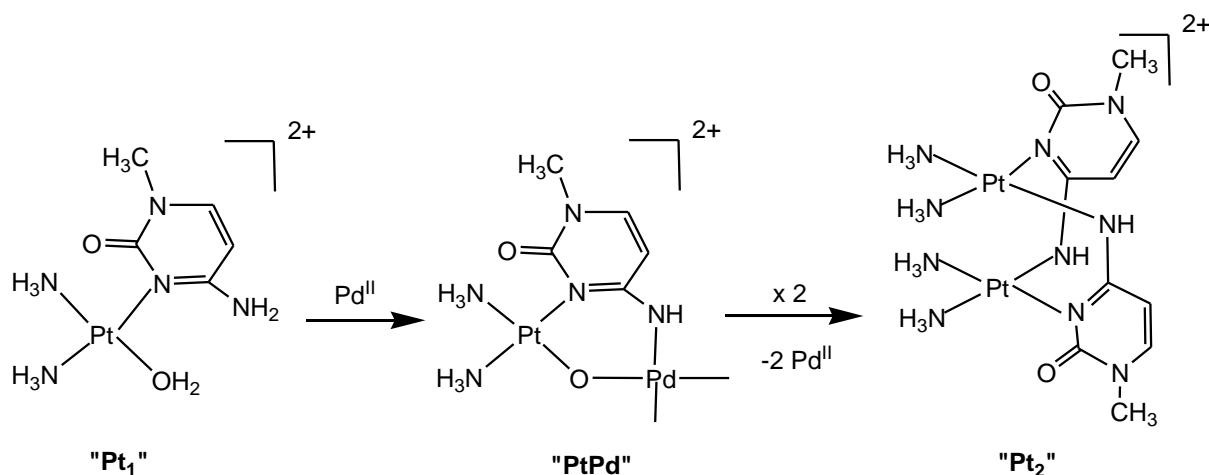


Abb. 93: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung von **2** aus einer "PtPd"-Vorstufe.

Die Ausbildung der dinuklearen Spezies ("Pt₂") wird durch $a_2\text{Pd}^{2+}$ ($a_2 = \text{en}, \text{tmeda}$) katalysiert, wobei eine heteronukleare "PtPd"-Spezies als Intermediat leicht gebildet wird (Abb. 93). Diese "PtPd"-Spezies ist in Lösung instabil und reagiert weiter zur dinuklearen Spezies ("Pt₂"). DFT-Berechnungen an der "PtPd"-Verbindung zeigen, dass die Pt^{II}- und die Pd^{II}-Einheit über eine NH-Brücke und eine OH-Brücke in der "PtPd"-Verbindung gebunden sind. Überraschenderweise ist die deprotonierte Aminogruppe *N4* in dieser Verbindung sp^3 -

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

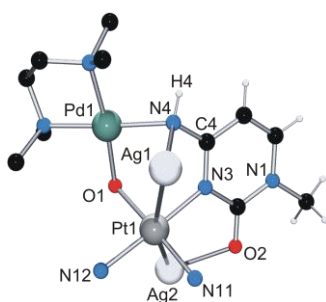


Abb.94: Das Kation aus der Festkörper-Struktur von "PtPdAg₂" (**3**).

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

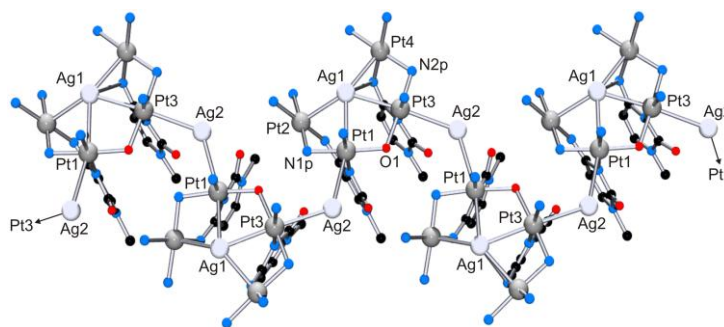


Abb. 95: Struktur des Kations von "Pt₄Ag₂" (**5**).

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

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

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

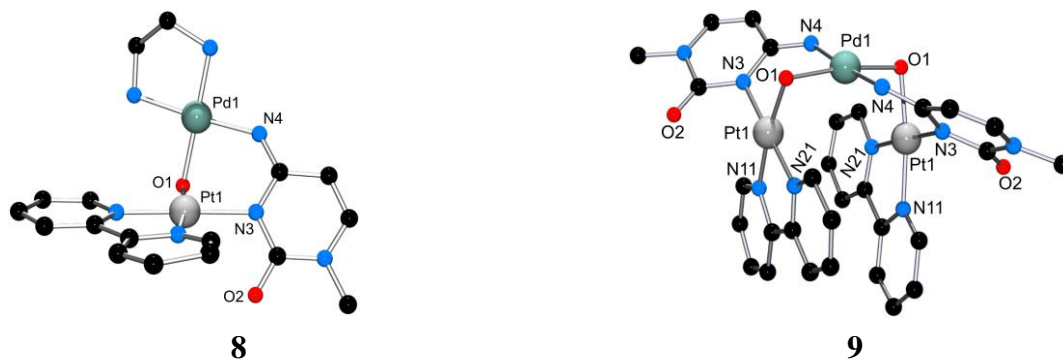


Abb. 96: Strukturen des Kations von " PtPd " (**8**) und des Kations von " Pt_2Pd " (**9**).

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

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

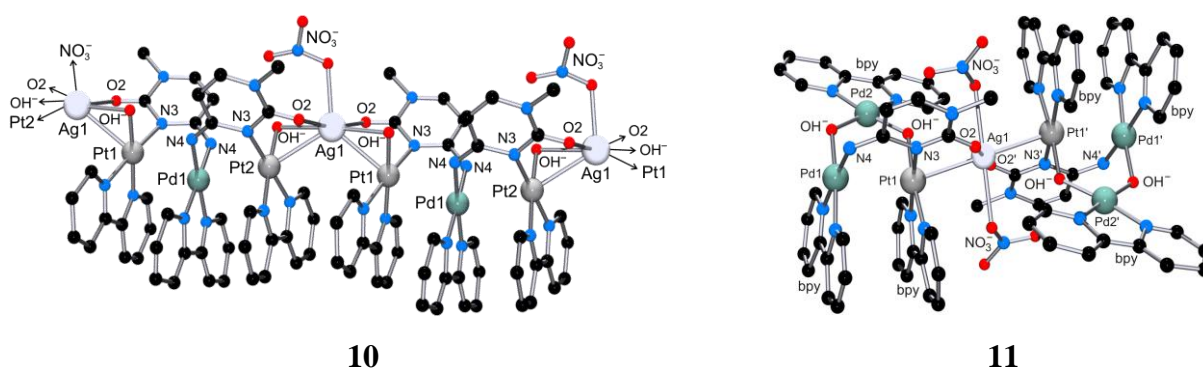


Abb. 97: Strukturen des Kations von **10** und des Kations von **11**.

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

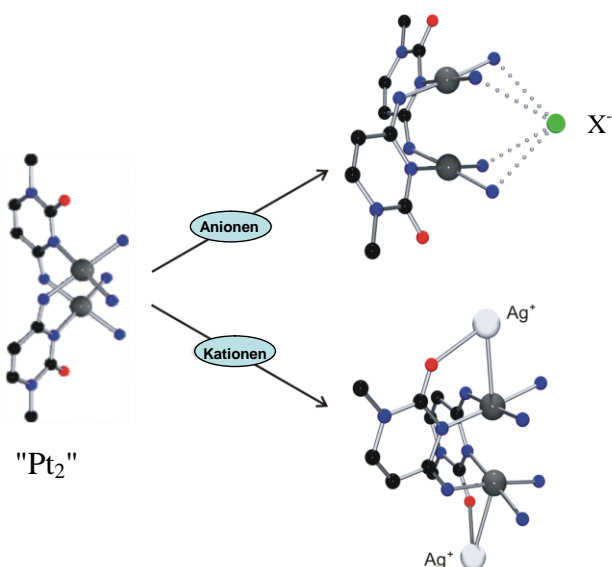


Abb. 98: Die duale Affinität des kationischen Komplexes **2** gegenüber Anionen und Kationen.

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

Im dritten Teil der Arbeit stand der 1:2 Pt-Komplex mit 1-MeC ($[(\text{bpy})\text{Pt}(1\text{-MeC-N}3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**)) im Mittelpunkt. Das Verhalten von **13** in Lösung weist einige interessante Aspekte auf. In Lösung sind zwei Konformere (*Kopf-Kopf* und *Kopf-Schwanz*) mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen zu erkennen. Zwar wird die *Kopf-Schwanz*-Anordnung in Lösung bevorzugt, aber die *Kopf-Schwanz*-Anordnung geht zum kleinen Teil durch Rotation eines 1-Methylcytosinliganden in eine *Kopf-Kopf*-Anordnung über.

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

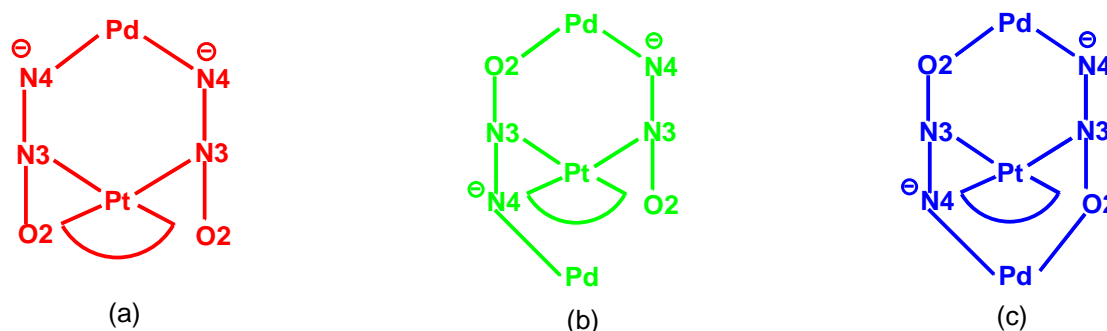


Abb. 99: Bindungsmuster bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{bpy})(1\text{-MeC})_2](\text{NO}_3)_2$ (**13**) mit $a_2\text{Pd}^{2+}$.

Bei der Reaktion mit $(en)Pd^{II}$ werden die Bindungsmuster (a) in Lösung bevorzugt. Das Produkt **14** mit dem Bindungsmuster (a) wurde als Endprodukt isoliert. Die Produkte mit Bindungsmuster (b) und (c) treten in Lösung nur kurz auf, dann gehen sie in das Produkt **14** über. Obwohl eine *Kopf-Schwanz*-Anordnung bei dem Ausgangsstoff $[(bpy)Pt(1-MeC-N3)_2](NO_3)_2$ (**13**) bevorzugt ist, wird eine *Kopf-Kopf*-Anordnung der 1-MeC-Liganden durch die Röntgenstrukturanalyse des Produkts **14** gefunden (Abb.100). Ag^+ -Ionen binden an das Produkt **14** unter Ausbildung der fünfkernigen "PdPtAgPtPd"-Spezies **15**.

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

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

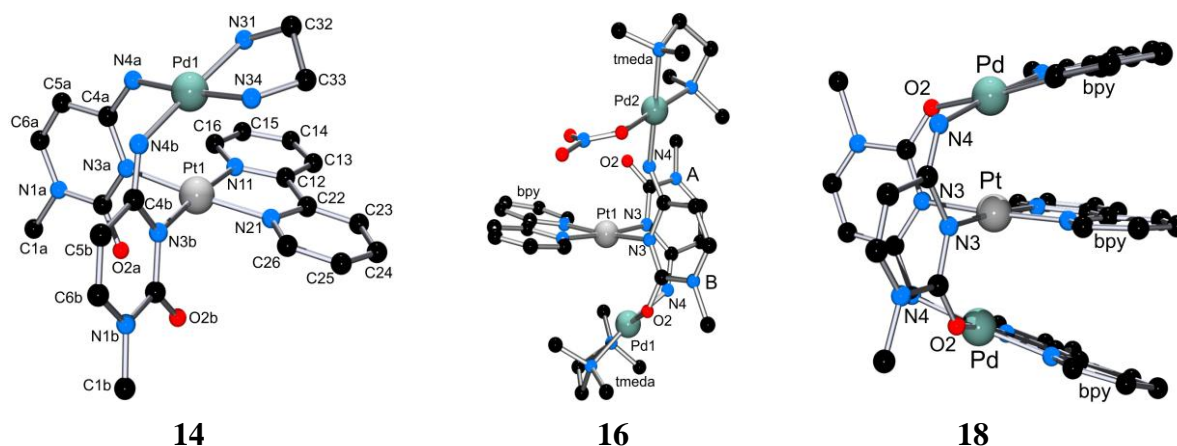


Abb. 100: Strukturen der Kationen von **14**, **16** und **18**.

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

8. Experimenteller Teil

8.1 Messgeräte und Aufnahmebedingungen

8.1.1 NMR-Spektroskopie

8.1.1.1 Aufnahme der Spektren

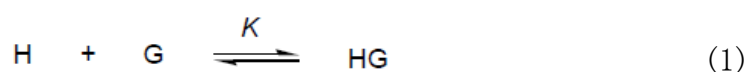
Alle Messungen, bei denen D₂O als Lösungsmittel verwendet wird, beinhalten als internen Standard TSP ($\delta = 0$ ppm; bezogen auf TMS). Die Lösungsmittelsignale werden bei der Messung unterdrückt. Alle weiteren Messungen werden über die Signale der verwendeten unvollständig deuterierten Lösungsmittel kalibriert.^[1] Die Prozessierung sämtlicher NMR-Spektren erfolgt mit dem Programm MestReC.^[2]

Die ¹H-Spektren werden mit Varian Mercury 200 FT NMR, Bruker DRX 300, Bruker DRX 400 und Bruker DRX 500 aufgenommen.

8.1.1.2 Bestimmung von Assoziationskonstanten mit konzentrationsabhängiger ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Assoziationskonstanten werden mittels konzentrationsabhängiger ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Titrationen erfolgen bei konstanten Konzentrationen der Wirtsmoleküle. Dazu werden zunehmende Mengen der Gastmoleküle titriert. Dabei wird eine Änderung der chemischen Verschiebung beteiligter Protonen der Wirtsmoleküle beobachtet. Durch Auftragung der chemischen Verschiebung einer bezüglich der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen empfindlichen Resonanz gegen die variierende Konzentration der Gastmoleküle wird eine Kurve erhalten, die durch nichtlineare Kurvenanpassung nach Levenberg-Marquardt die gesuchte Assoziationskonstante liefert.^[3]

Für eine einfache Wirt-Gast-Reaktion, bei der jedes Wirt-Molekül jeweils ein Gast-Molekül binden kann (1:1-Stöchiometrie), gilt folgende Reaktionsgleichung:



Die Assoziationskonstante K ist nach dem Massenwirkungsgesetz als Verhältnis der im Gleichgewicht vorliegenden Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes HG zu den Konzentrationen des freien Wirtsmoleküls H und des freien Gastmoleküls G definiert:

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}] \cdot [\text{G}]} \quad (2)$$

Die beobachtete chemische Verschiebung ($\delta_{\text{beob.}}$) ist vom Verhältnis der Konzentration des Wirt-Gast-Komplexes und freiem Wirtsmolekül abhängig.

$$\delta_{\text{beob.}} = \frac{[\text{H}] \cdot \delta_{\text{H}} + [\text{HG}] \cdot \delta_{\text{HG}}}{[\text{H}^0]} \quad (3)$$

Der Parameter $[\text{H}^0]$ entspricht der Einwaagekonzentration des Wirtsmoleküls und $[\text{G}^0]$ ist die jeweilige Einwaagekonzentration des Gastmoleküls. Die Randbedingungen werden berücksichtigt

$$[\text{H}] + [\text{HG}] = [\text{H}^0] \quad (4)$$

$$[\text{G}] + [\text{HG}] = [\text{G}^0] \quad (5)$$

Folgende Funktion wird durch Einsetzen von Gleichung 2 in Gleichung 3 und auflösen nach $\delta_{\text{beob.}}$ erhalten:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{H}} + \frac{\left(1 + K \cdot [\text{G}^0] + K \cdot [\text{H}^0] - \sqrt{-4 \cdot K^2 \cdot [\text{G}^0] \cdot [\text{H}^0] + (1 + K \cdot [\text{G}^0] + K \cdot [\text{H}^0])^2}\right) \cdot (-\delta_{\text{H}} + \delta_{\text{HG}})}{2 \cdot K \cdot [\text{H}^0]} \quad (6)$$

8.1.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (C-, H-, N-Analyse) wird mit einer Verbrennungsapparatur des Typs CHNS-932 der Firma LECO durchgeführt.

8.1.3 pD-/pH-Wert-Bestimmungen

Die pH-Messungen werden an einem Präzisions-pH-Meter der Firma Mettler Toledo vom

Typ MP 220 unter Verwendung einer kombinierten Glas-pH-Elektrode gemessen.

Das pH-Meter zeigt zuerst den unkorrigierten pH^* -Wert an aus welchem sich der pD-Wert berechnen lässt.^{[4], [5]} Es gilt:

$$\text{pD} = \text{pH}^* + 0.4 \quad (1)$$

Zur Einstellung des pD-Wertes wurden DCl-, DNO₃- und NaOD- Lösungen verwendet.

8.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (Dr. Pablo J. Sanz Miguel) erfolgten mit einem Enraf-Nonius-KappaCCD Diffraktometer. Bei Tieftemperaturmessungen wurde ein Oxford Diffraction Xcalibur S Diffraktometer verwendet.^[6] Für die Messung der Datensätze wurde MoK α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0.71073 Å verwendet.

Die Strukturlösung erfolgt in allen Fällen durch direkte Methoden. Die Verfeinerung der Struktur wird mit dem Programm SHELXL-97 und WinGX durchgeführt.

8.1.5 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgt mit einem FT-IR-Spektrometer IFS 28 der Firma Bruker im Wellenzahlenbereich von 250 – 4000 cm⁻¹. Die Proben werden in Form von KBr-Presslingen vermessen. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe des Programms Opus-IR.

8.2 Ausgangsverbindungen

K₂[PtCl₄] und K₂[PdCl₄] wurden von Heraeus, PdCl₂ von Sigma, Cytosin von Merck und tmeda von Fluka bezogen. Die Modellnucleobase 1-Methylcytosin wurde nach einer Literaturvorschrift synthetisiert.^[7]

Die Verbindungen (en)PtCl₂,^[8] (tmeda)PtCl₂,^[9] (en)PdCl₂,^[10] *cis*-(NH₃)₂PtCl₂,^[11] (tmeda)PdCl₂,^[12] und (bpy)PdCl₂^[13] wurden nach den angegebenen Literaturstellen dargestellt.

8. Experimenteller Teil

cis-[Pt(NH₃)₂(1-MeC-N3)Cl]Cl · H₂O^[14] und [Pt(bpy)(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂^[15] wurden ebenfalls nach den entsprechenden Literaturvorschriften dargestellt.

8.3 Präparative Vorschriften

8.3.1 *cis*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2Ag](NO_3)_3 \cdot H_2O$ (**4**)

443 mg (1 mmol) *cis*-[$(NH_3)_2Pt(1-MeC-N3)Cl]Cl \cdot H_2O$ werden mit 237 mg (1 mmol) $enPdCl_2$ und 652 mg (3.84 mmol) $AgNO_3$ in 35 mL H_2O unter Lichtausschluss 2 Tage bei RT gerührt. Der pH-Wert der Lösung wird mit 1 N NaOH auf 6.2 eingestellt und bei RT 6 Tage gerührt, wobei ein Farbwechsel der ursprünglich dunkelgelben Lösung zu dunkelbraun eintritt. Nach Einengen (40 °C) der Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 20 mL wird die Lösung mit 340 mg (2 mmol) $AgNO_3$ versetzt. Beim Lösen des $AgNO_3$ fällt ein weißer Niederschlag sofort aus. Nach dem Abkühlen im Kühlschrank (0 °C) wird der entstandene weiße Niederschlag filtriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird aus 5 mL H_2O umkristallisiert. Nach einem Tag bei RT wird ein Gemisch farbloser Kuben und farbloser Nadeln erhalten, die sich NMR-spektroskopisch und elementaranalysetisch nicht unterscheiden. Die Röntgenstrukturanalyse wurde an den Kuben durchgeführt.

Ausbeute: 96 mg (0.03mmol, 3.1%)

CHN-Analyse:

$C_{30}H_{72}Ag_3N_{39}O_{36}Pt_6$; M = 3049.42 g/mol

Ber.: C 11.8 H 2.6 N 17.9

Gef.: C 11.7 H 2.4 N 17.6

1H -NMR

(200 MHz, D_2O , pD = 6.08, δ/ppm): 6.88 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 5.74 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz) und 3.28 (CH_3 , s).

8.3.2 (a) *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2](NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ (**2a**)

0.84 g (0.28 mmol) *cis*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2Ag](NO_3)_3 \cdot H_2O$ (**4**) werden in 50 ml Wasser gelöst. 48.26 mg (0.83 mmol) NaCl werden in 2 mL Wasser gelöst und zu der Lösung des Komplexes zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren unter Lichtausschluss bei RT wird der

entstandene AgCl-Niederschlag abfiltriert. Die klare hellgelbe Lösung wird bis 20 mL eingengt. Nach 3 Tagen bei RT wird **2a** in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 267 mg (0.31 mmol, 37.3 %)

CHN-Analyse:

$C_{10}N_{12}Pt_2O_{10}H_{28}$, $M = 866.59$ g/mol

Ber.: C 13.9 H 3.3 N 19.4

Gef.: C 13.8 H 3.2 N 19.2

1H -NMR

(200 MHz, D_2O , pD = 6.08, δ/ppm): 6.86 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 5.72 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz) und 3.26 (CH_3 , s)

8.3.2 (b) *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2](Cl)(NO_3) \cdot 2 H_2O$ (2b**)**

52 mg (0.06 mmol) *cis-ht*-[$\{(NH_3)_2Pt(1-MeC^--N3,N4)\}_2](NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ (**2a**) werden in 5 mL Wasser gelöst und zum Aussalzen mit 35 mg (0.6 mmol) NaCl versetzt. Nach 2 Stunden Rühren wird die Lösung im Kühlschrank stehen gelassen. Nach 2 Tagen wird **2b** in Form farbloser rautenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: 11 mg (0.01 mmol, 22.3 %)

CHN-Analyse:

$C_{10}N_{11}Pt_2O_7H_{28}Cl$; $M = 840.01$ g/mol

Ber.: C 14.3 H 3.4 N 18.3

Gef.: C 14.3 H 3.4 N 18.2

1H -NMR

(200 MHz, D_2O , pD = 6.08, δ/ppm): 6.86 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 5.72 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz) und 3.26 (CH_3 , s)

8.3.2 (c) *cis-ht*-[$\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2](\text{Br})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2c**)

52 mg (0.06 mmol) *cis-ht*-[$\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**) werden in 5 mL Wasser gelöst und zum Aussalzen mit 71 mg (0.60 mmol) KBr versetzt. Nach 2 Stunden Rühren wird die Lösung im Kühlschrank stehen gelassen. Nach 5 Tagen wird **2c** in Form farbloser rautenförmiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: 20 mg (0.022 mmol, 36.4 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{10}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{O}_4\text{H}_{28}\text{Br}_2$; M = 902.36 g/mol

Ber.: C 13.3 H 3.1 N 15.5

Gef.: C 13.3 H 3.2 N 15.4

$^1\text{H-NMR}$

(200 MHz, D_2O , pD = 6.08, δ/ppm): 6.86 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 5.72 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$) und 3.26 (CH_3 , s)

8.3.2 (d) *cis-ht*-[$\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2](\text{SO}_4) \cdot 5.25 \text{H}_2\text{O}$ (**2d**)

104 mg (0.12 mmol) *cis-ht*-[$\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-N3,N4})\}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**2a**) werden in 5 mL Wasser gelöst und zum Aussalzen mit 171 mg (1.21 mmol) Na_2SO_4 versetzt. Nach 2 Stunden Rühren wird die Lösung im Kühlschrank stehen gelassen. Nach 4 Tagen wird **2d** in Form farbloser Nadeln erhalten.

Ausbeute: 23 mg (0.026 mmol, 21.5 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{10}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{O}_{11.25}\text{H}_{34.5}\text{S}$; M = 897.16 g/mol

Ber.: C 13.8 H 4.0 N 15.8

Gef.: C 13.8 H 3.9 N 15.6

$^1\text{H-NMR}$

(200 MHz, D_2O , pD = 6.08, δ/ppm): 6.86 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 5.72 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$) und 3.26 (CH_3 , s)

8.3.3 *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)Pd(tmeda)]Ag₂(NO₃)₄ · H₂O (3)

443 mg (1 mmol) *cis*-[Pt(NH₃)₂(1-MeC-N3)Cl]Cl·H₂O und 294 mg (1 mmol) Pd(tmeda)Cl₂ werden mit jeweils zwei Äquivalenten AgNO₃ in jeweils 15 mL H₂O 12 Stunden bei 40 °C zur Aquaspezies umgesetzt. Anschließend werden die Lösungen vereinigt, der pH-Wert mit 1 N NaOH auf 6.2 eingestellt und der Lösung 339.74 mg (2 mmol) AgNO₃ zugesetzt. Die gelbe Lösung wird 2 Stunden bei RT umgerührt, durch Lyophilisation zur Trocken gebracht, und dann mit 2 mL H₂O versetzt. Nach einem Tag wird **4** in Form gelber Kristalle erhalten.

Ausbeute: 100 mg (0.093 mmol, 9.3%)

CHN-Analyse:

C₁₁Ag₂N₁₁O₁₅H₃₁PdPt₂; M = 1074.71 g/mol

Ber.: C 12.3 H 2.9 N 14.3

Gef.: C 12.2 H 2.8 N 14.4

¹H-NMR

(200 MHz, D₂O, pD = 6.12, δ/ppm): 7.04 (H6, d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 5.77 (H5, d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz), 3.42 (CH₃, s) und 2.58 – 2.88 (tmeda).

8.3.4 *cis*-[(NH₃)₆{Pt₄(1-MeC⁻-N3,N4)₂(μ-NH₂)₂(μ-OH)Ag(NO₃)}Ag(NO₃)₂](NO₃)₂ · H₂O (5)

443 mg (1 mmol) *cis*-[Pt(NH₃)₂(1-MeC-N3)Cl]Cl·H₂O und 300 mg (1 mmol) Pt(NH₃)₂Cl₂ werden mit 4 Äquivalenten AgNO₃ in 30 mL H₂O 1 Tag bei 40 °C zur Aquaspezies umgesetzt. Der pH-Wert wird mit 1 N NaOH auf 6.6 eingestellt. Die gelbe Lösung wird mit 339.74 mg (2 mmol) AgNO₃ versetzt und 14 Tagen bei RT gerührt. Danach wird die Lösung durch die Lyophilisation zur Trocken gebracht, und dann mit 5 mL H₂O versetzt. Nach weiterem 14 Tagen wird in Form dunkel-gelber Kristalle bei RT (offenes Gefäß) erhalten.

Ausbeute: 60 mg (0.035 mmol, 3.4 %)

CHN-Analyse:

C₁₀H₃₇N₁₉O₁₉Ag₂Pt₄; M = 1723.69 g/mol

Ber.: C 7.0 H 2.2 N 15.4

Gef.: C 6.9 H 2.2 N 15.4

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, D_2O , pD = 6.12, δ/ppm): 7.12 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 5.85 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 3.24 (CH_3 , s) und 2.66 ($\mu\text{-OH}$, s), 2.08 ($\mu\text{-NH}_2$, s).

8.3.5 [(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl](NO₃) · 3 H₂O (6)

422.17 mg (1 mmol) Pt(bpy)Cl₂ wird in 80 mL DMF gelöst. Die hellgelbe Lösung wird mit 125 mg (1 mmol) 1-MeC versetzt. Separat wird 170 mg (1 mmol) AgNO₃ in 900 μL DMF gelöst. Unter Rühren (Raumtemperatur, Lichtausschluss, Argon als Schutzgas) werden zunächst 300 μL der AgNO₃-Lösung zugegeben, dann stündlich nochmals 300 μL , bis die gesamte Lösung verbraucht ist. Nach 3 Tagen wird das entstandene Silberchlorid abfiltriert und die Lösung wird eingefroren. Nach der Lyophilisation wird der Rückstand in 5 mL Wasser gelöst. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert. Die klare gelbe Lösung wird im Kühlschrank stehen gelassen. Nach wenigen Stunden bilden sich in den Lösungen kleine, gelbe, rhombische Kristalle **6**.

Ausbeute: 257 mg (0.41 mmol, 41 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClN}_6\text{O}_7\text{Pt}$; M = 627.92 g/mol

Ber.: C 28.7 H 3.4 N 13.4

Gef.: C 29.1 H 3.3 N 13.4

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, D_2O , pD = 4.3, δ/ppm)

1-MeC: 7.12 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 6.17 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 3.51 (CH_3 , s)

bpy: 9.31 (H6'), 8.31 (H6), 7.76 (H5'), 7.6 (H5), 8.36 – 8.37 (H3', H3, H4', H4)

8.3.6 [(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)($\mu\text{-OH}$)Pd(en)](NO₃)₂ · 1.5 H₂O (8) und

[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)($\mu\text{-OH}$)]₂Pd](NO₃)₂ · 4 H₂O (9)

150 mg (0.24 mmol) [Pt(bpy)(1-MeC)Cl]NO₃ · 3 H₂O (**6**) und 57 mg (0.24 mmol) Pd(en)Cl₂ werden mit drei Äquivalenten AgNO₃ in 25 mL Wasser zwei Tage bei Raumtemperatur unter

8. Experimenteller Teil

Lichtausschluss gerührt. Nach der Filtration des AgCl-Niederschlages wird der pH-Wert der Lösung mit NaOH auf 6 eingestellt. Nach einem weiteren Tag Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Hochvakuum auf 5 mL eingengt. Die Lösung wird in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe und rote Kristalle. Bei dem gelben Produkt handelt es sich um $[\text{Pt}(\text{bpy})(\mu\text{-}1\text{-MeC}^-\text{-}N3,N4)(\mu\text{-OH})\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**) und bei dem roten Produkt um $\{[\text{Pt}(\text{bpy})(\mu\text{-}1\text{-MeC}^-\text{-}N3,N4)(\mu\text{-OH})]_2\text{Pd}\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**).

8:

Ausbeute: 50 mg (0.062 mmol, 25.8 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_{9.5}\text{PdPt}$; $M = 810.97 \text{ g/mol}$

Ber.: C 25.2 H 3.4 N 15.5

Gef.: C 25.3 H 3.4 N 15.5

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, DMF- d_7 , δ/ppm)

1-MeC: 7.45 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 5.87 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), NH (6.47, s), 3.50 (CH_3 , s)

bpy: 7.90 (H5'), 7.78(H5), 8.48 – 8.88(H3', H3, H4', H4, H6', H6)

en: (5.15-5.56)

4.11 ($\mu\text{-OH}$, s)

9:

Ausbeute: 61 mg (0.047 mmol, 19.6 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{PdPt}_2$; $M = 1287.32 \text{ g/mol}$

Ber.: C 28.0 H 3.0 N 13.1

Gef.: C 28.1 H 3.1 N 13.1

$^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, DMF- d_7 , δ/ppm)

1-MeC: 7.40 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 6.04 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 3.50 (CH_3 , s)

bpy: 8.96 (H6'), 7.94 (H6), 7.55 – 7.77 (H5', H5), 8.22 – 8.40 (H3', H3, H4', H4)

3.85 ($\mu\text{-OH}$, s)

8.3.7 $\{[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-}N3,N4)(\mu\text{-OH})]_2\text{Pd}(\text{bpy})\}\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**10**) und
 $\{[(\text{bpy})\text{Pd}][(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-}O2,N3,N4)[(\text{bpy})\text{Pd}(\mu\text{-OH})_2]]_2\text{Ag}(\text{NO}_3)_2\}$
 $(\text{NO}_3)_7 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (**11**)

150 mg (0.24 mmol) $[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC})\text{Cl}]\text{NO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**6**) und 80.4mg (0.24 mmol) $\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ werden mit drei Äquivalenten AgNO_3 in 25 mL Wasser zwei Tage bei 40°C unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Filtration des AgCl -Niederschlags wird der pH-Wert der Lösung mit NaOH auf 6 eingestellt. Anschließend werden vier Äquivalenten AgNO_3 in der Lösung zugegeben. Nach einem weiteren Tag Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 5 mL eingengt. Die Lösung wird in den Kühlschrank gestellt. Nach einigen Tagen bilden sich hellrote, stäbchenförmige Kristalle und dunkelrote Nadeln. Bei dem hellroten Produkt handelt es sich um (**10**) und bei dem dunkelroten Produkt um (**11**). Wegen der geringen Ausbeute von **10** wird auf eine CHN-Analyse und $^1\text{H-NMR}$ - Analyse verzichtet, und die Verbindung nur mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

11:

Ausbeute: 93 mg (0.03 mmol, 13.1 %)

CHN-Analyse:

$\text{C}_{70}\text{H}_{100}\text{N}_{25}\text{O}_{45}\text{AgPd}_4\text{Pt}_2$; $M = 2935.40 \text{ g/mol}$

Ber.: C 28.6 H 3.4 N 12.0

Gef.: C 28.6 H 3.5 N 12.0

 $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, D_2O , pD = 6.7, δ/ppm)

1-MeC: 7.10 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 6.06 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$), 6.02 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$),
 3.24 (CH_3 , s), 3.25 (CH_3 , s).

Bpy: 7.35 – 8.91

8.3.8 $\{[(\text{bpy})\text{Pt}(\text{1-MeC}^- \text{-}N3,N4)]_2\}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**12**)

422 mg (1 mmol) $(\text{bpy})\text{PtCl}_2$ in 200 mL H_2O werden mit 326 mg (1.92 mmol) AgNO_3 3 Tage bei 70 °C gerührt. Nach der Filtration des AgCl -Niederschlags wird der pH-Wert mit 1N NaOH auf 9 eingestellt und die Lösung bei 70 °C 1 Woche gerührt. Anschließend wird bei 4

8. Experimenteller Teil

°C gekühlt und fällt ein mikrokristalliner, dunkelbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 330 mg (0.28 mmol, 28.0 %)

CHN-Analyse:

$C_{30}N_{12}O_{14}H_{36}Pt_2$; M = 1178.83 g/mol

Ber.: C 30.6 H 3.2 N 14.3

Gef.: C 30.6 H 3.1 N 14.3

1H -NMR

(400 MHz, D_2O , pD = 7.2, δ /ppm)

1-MeC: 7.20 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 6.07 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 3.39 (CH₃, s)

bpy: 8.45 (H6''), 8.3 (H6'), 7.41 – 7.33 (H5'', H5'), 8.12 (H4''), 8.06 (H4'), 7.99 (H3''), 8.12 (H3')

8.3.9 *hh*-[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)](NO₃)₂ · 5 H₂O (14)

950 mg (4 mmol) (en)PdCl₂ werden mit 1.36 g (8 mmol) AgNO₃ in 20 ml H₂O zur Darstellung der Diaquaspezies umgesetzt. Die gelbe Lösung des [(en)Pd(H₂O)₂]²⁺ wird mit 726 mg (1 mmol) [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) versetzt, der pH-Wert mit 1 N NaOH auf 5.4 eingestellt und die Probe bei 40 °C 3 Tage gerührt. Anschließend wird die Lösung bis auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Nach 3 Tagen werden farblose Kristalle erhalten. Laut Röntgenstrukturanalyse **14** 5 Kristallwasser pro Kation. Die Elementaranalyse ergab einen geringeren Wassergehalt (3 H₂O).

Ausbeute: 108 mg (0.11 mmol, 11 %)

CHN-Analyse:

$C_{22}H_{32}N_{12}O_{11}PdPt$; M = 942.06 g/mol

Ber.: C 28.0 H 3.4 N 17.8

Gef.: C 28.4 H 3.5 N 17.8

1H -NMR

(300 MHz, D_2O , pD = 7.0, δ /ppm)

1-MeC: 7.05 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 5.82 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 3.30 (CH₃, s)

bpy: 8.53 – 8.41 (H3', H4', H6'), 7.70(H5')

en (1.76 – 1.82)

8.3.10 *hh*-[{(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)}₂Ag](NO₃)₅ · 14 H₂O (15)

951 mg (1 mmol) **14** wird in 5 mL H₂O gelöst. Anschließend werden 340 mg (2 mmol) AgNO₃ in der Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei RT gerührt. 5 Tagen bei RT gehalten (offenes Gefäß). Dann werden rautenförmige, farblose Kristalle **14** erhalten werden.

Ausbeute: 265 mg (0.24 mmol, 24.1 %)

CHN-Analyse:

C₄₄H₈₄AgN₂₅O₃₃Pd₂Pt₂; M = 2202.21 g/mol

Ber.: C 24.0 H 3.8 N 15.9

Gef.: C 23.9 H 3.9 N 15.9

¹H-NMR

(300 MHz, D₂O, pD = 7.4, δ/ppm)

1-MeC: 7.04 (H6, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 5.82 (H5, d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 3.29 (CH₃, s)

bpy: 8.53 – 8.41 (H3', H4', H6'), 7.70(H5')

en (1.76 – 1.82)

8.3.11 *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-N3,N4)(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(NO₃)(tmeda)} {Pd(tmeda)}](NO₃)₃ · 5 H₂O (16)

1.76 g (4 mmol) (tmeda)PdCl₂ werden mit 1.36 g (8 mmol) AgNO₃ in 20 mL H₂O zur Darstellung der Diaquaspezies umgesetzt. Die gelbe Lösung des [(tmeda)Pd(H₂O)₂]²⁺ wird mit 726 mg (1 mmol) [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) versetzt, der pH-Wert mit 1 N NaOH auf 5.2 eingestellt, und die Mischung bei 40 °C 12 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung bis auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Nach 3 Tagen können orange Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 127 mg (0.092 mmol, 9.2 %)

CHN-Analyse:

$C_{32}H_{62}N_{16}O_{19}Pd_2Pt$; M = 1382.84 g/mol

Ber.: C 27.8 H 4.5 N 16.2

Gef.: C 27.8 H 4.6 N 16.3

1H -NMR

(200 MHz, D_2O , pD = 7.8, δ /ppm)

1-MeC: 7.37, 7.11 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 7.1, 5.89 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 3.48, 3.39 (CH₃, s)

bpy: 8.78 (H6''), 8.64 – 8.43 (H3', H4', H3'', H4''), 7.83 (H5''), 7.70 (H5')

tmeda (2.87 – 1.63)

8.3.12 *ht*-[{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(bpy)}₂](NO₃)₄ · 10.75 H₂O (18)

1.34 g (4 mmol) (bpy)PdCl₂ werden mit 1.36 g (8 mmol) AgNO₃ in 20 ml H₂O zur Darstellung der Diaquaspezies umgesetzt. Die gelbe Lösung des [(bpy)Pd(H₂O)₂]²⁺ wird mit 726 mg (1 mmol) [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂ (**13**) versetzt und bei 40 °C 3 Tage gerührt. Anschließend wird die Lösung bis auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt. Nach 4 Tagen werden farblose Plättchen erhalten.

Ausbeute: 136 mg (0.087 mmol, 8.7 %)

CHN-Analyse:

$C_{40}H_{57.5}N_{16}O_{24.75}Pd_2Pt$; M = 1566.39 g/mol

Ber.: C 32.9 H 3.1 N 15.4

Gef.: C 33.2 H 3.1 N 15.4

1H -NMR

(500 MHz, D_2O , pD = 7.5, δ /ppm)

1-MeC: 7.38 (H6, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz), 6.41 (H5, d, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz) 3.62 (CH₃, s)

bpy: 8.41 (H6''), 8.19 (H6'''), 8.14 (H4'''), 7.99 – 7.9 (H3''', H4', H6', H4''), 7.82 (H3''), 7.54 (H5'''), 7.28 (H5''), 7.19 (H5')

Literaturverzeichnis

1. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
2. J. Chin, J.s.Seo, N. Sung, R.C. Hynes, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 451.
3. W. D. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431-441.
4. L. J. Anghileri, *Z. Krebsforschung*, **1975**, *83*, 213.
5. R. Lumry, E. L. Smith, R. R. Glanz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 4330.
6. NONIUS BV, K: P., Röntgenweg 1, P.O. Box 811, 2600 AV Delft, Nederland.
7. J. T. Kistenmacher, M. Rossi, P. J. Caradonna, G.L. Marzilli, *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes*, **1979**, *15*, 119-133.
8. S. C. Dhara, *Indian. J. Chem.*, **1970**, *8*, 193.
9. W. D. Graaf, J. Boersma, W. J.J. Smeets, L.A. Spek, G. Van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907.
10. J. M. Cormick, E. N. Jaynes, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 216.
11. G. Raudaschl-Sieber, B. Lippert, D. J. Hoeschele, E. H. Howard-Lock, L. C. J. Lock, P. Pilon, *Inorg.Chim. Acta.*, **1985**, *106*, 141.
12. W. De Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, L. A. Spek, G. Van Koten, *Organometallics* **1989**, *8*, 2907.
13. J. B. McCormick, N. E. Jaynes Jr.; I. R. Kaplan, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 217.
14. T. Wienkötter, M. Sabat, G. Fusch, B. Lippert, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1022.
15. Z. W. Shen, G. Trötscher-Kaus, B. Lippert, *Dalton Trans.* **2009**, 8203.

9. Kristalldaten und Details zur Messung und Strukturverfeinerung

Röntgentabelle 1: *cis-ht-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)]₂(Cl)(NO₃) · 2 H₂O (2b)*

Empirische Formel	C ₁₀ H ₂₈ Cl N ₁₁ O ₇ Pt ₂
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	840.06
Kristallfarbe, -gestalt	oranges Prisma
Kristalldimensionen (mm ³)	0.6x0.24x0.24
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a (Å)	9.6979(3)
b (Å)	17.2903(5)
c (Å)	15.1942(6)
α (°)	90
β (°)	114.677(3)
γ (°)	90
Z	4
Zellvolumen (Å ³)	2315.08(13)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	2.41
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	12.242
F(000)	1576
θ Bereich (°)	2.59 - 27.58
Reflexe unabhängig	2634
Reflexe beobachtet	2192
I > 2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	142
R ₁ (beob. Daten)	0.0367
wR ₂ (beob. daten)	0.122
GooF	1.031
Restelektronendichte	
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	3.821, -2.395

Röntgentabelle 2: *cis-ht-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)]₂(Br)₂ · 2 H₂O (2c)*

Empirische Formel	C ₂₀ H ₅₆ Br ₄ N ₂₀ O ₈ Pt ₄
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1804.85
Kristallfarbe, -gestalt	farbloses Prisma
Kristalldimensionen (mm ³)	0.3x0.1x0.1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a (Å)	9.8803(14)
b (Å)	17.537(4)
c (Å)	14.2272(15)
α (°)	90
β (°)	103.613(12)
γ (°)	90
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	2395.9(6)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	2.502
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	15.035
F(000)	1664
θ Bereich (°)	2.32 - 29.01
Reflexe unabhängig	2640
Reflexe beobachtet	1316
I > 2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	142
R ₁ (beob. Daten)	0.0540
wR ₂ (beob. daten)	0.1189
GooF	0.841
Restelektronendichte	3.686, -2.288
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 3: *cis-ht-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)]₂(SO₄) · 5.25 H₂O (2d)*

Empirische Formel	C ₂₀ H ₆₉ N ₂₀ O _{22.5} Pt ₄ S ₂
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1794.43
Kristallfarbe, -gestalt	gelber Quader
Kristalldimensionen (mm ³)	0.3x0.1x0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	11.8563(7)
b (Å)	13.9280(8)
c (Å)	16.1472(10)
α (°)	73.828(5)
β (°)	89.480(5)
γ (°)	84.522(5)
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	2548.8(3)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	2.338
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	11.116
F(000)	1706
θ Bereich (°)	2.15- 29.02
Reflexe unabhängig	11340
Reflexe beobachtet	6316
I>2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	589
R ₁ (beob. Daten)	0.0476
wR ₂ (beob. daten)	0.0975
Goof	0.876
Restelektronendichte	-3.152, 0.285
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 4: *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)Pd(tmeda)]Ag₂(NO₃)₄ · H₂O (3)

Empirische Formel	C ₁₁ H ₃₁ Ag ₂ N ₁₁ O ₁₅ PdPt
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1074.7
Kristallfarbe, -gestalt	gelber Quader
Kristalldimensionen (mm ³)	0.20×0.15×0.15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a (Å)	15.7711(6)
b (Å)	9.0212(3)
c (Å)	22.0402(11)
α (°)	90
β (°)	117.456(3)
γ (°)	90
Z	4
Zellvolumen (Å ³)	2782.6(2)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	2.565
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	7.12
F(000)	2048
θ Bereich (°)	2.08 - 29.07
Reflexe unabhängig	6424
Reflexe beobachtet	4693
I > 2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	375
R ₁ (beob. Daten)	0.0290
wR ₂ (beob. daten)	0.0398
GooF	1.015
Restelektronendichte	-1.736, 0.183
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 5 *cis*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂Ag](NO₃)₃ · H₂O (4)

Empirische Formel	C ₃₀ H ₇₈ Ag ₃ N ₃₉ O ₃₆ Pt ₆
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	3055.46
Kristallfarbe, -gestalt	farbloser Quader
Kristalldimensionen (mm ³)	triklin
Kristallsystem	P-1
Raumgruppe	13.340(3)
a (Å)	17.790(4)
b (Å)	18.017(4)
c (Å)	73.62(3)
α (°)	74.68(3)
β (°)	72.18(3)
γ (°)	2
Z	3830.8(13)
Zellvolumen (Å ³)	2.649
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	11.768
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	2856
F(000)	3.04 - 27.47
θ Bereich (°)	17462
Reflexe unabhängig	10762
Reflexe beobachtet	
I > 2σ(I)	825
Anzahl der verfeinerten Parameter	0.0436
R ₁ (beob. Daten)	0.0806
wR ₂ (beob. daten)	1.012
GooF	2.027, -1.168
Restelektronendichte	
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 6: *cis*-[(NH₃)₆{Pt₄(1-MeC⁻-N3,N4)₂(μ-NH₂)₂(μ-OH)Ag(NO₃)}Ag(NO₃)₂](NO₃)₂ · H₂O (5)

Empirische Formel	C ₁₀ H ₃₇ N ₁₉ O ₁₉ Ag ₂ Pt ₄
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1723.69
Kristallfarbe, -gestalt	gelbes Prismas
Kristalldimensionen (mm ³)	0.2x0.1x0.1
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a (Å)	12.9889(2)
b (Å)	21.9289(4)
c (Å)	24.5323(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	8
Zellvolumen (Å ³)	6987.6(2)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	3.277
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	17.156
F(000)	6304
θ Bereich (°)	2.28 - 29.39
Reflexe unabhängig	8865
Reflexe beobachtet	5871
I>2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	491
R ₁ (beob. Daten)	0.0398
wR ₂ (beob. daten)	0.1042
GooF	0.980
Restelektronendichte	3.616, -3.239
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 7: [(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl](NO₃) · 3 H₂O (6)

Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₆ O ₇ Pt
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	627.92
Kristallfarbe, -gestalt	gelbes Prisma
Kristalldimensionen (mm ³)	0.15×0.10×0.10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	8.1493(8)
b (Å)	9.7204(14)
c (Å)	14.294(2)
α (°)	103.768(13)
β (°)	105.107(11)
γ (°)	98.233(10)
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	1036.0(2)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	2.013
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	6.952
F(000)	608
θ Bereich (°)	2.30 - 29.12
Reflexe unabhängig	4790
Reflexe beobachtet	2762
I > 2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	272
R ₁ (beob. Daten)	0.0682
wR ₂ (beob. daten)	0.1138
GooF	0.946
Restelektronendichte	2.186, -2.091
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 8: [(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ -OH)Pd(en)](NO₃)₂ · 1.5 H₂O (**8**)

Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₄ N ₁₈ O ₁₉ Pd ₂ Pt ₂
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1621.93
Kristallfarbe, -gestalt	gelbes Prisma
Kristalldimensionen (mm ³)	0.2×0.2×0.1
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
a (Å)	13.1295(5)
b (Å)	13.4159(5)
c (Å)	15.1110(6)
α (°)	87.630(3)
β (°)	88.798(3)
γ (°)	67.686(3)
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	2460.25(16)
σ_{ber} (g cm ⁻¹)	2.189
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	6.480
F(000)	1568
θ Bereich (°)	2.09 - 29.12
Reflexe unabhängig	11300
Reflexe beobachtet	6614
I>2 σ (I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	664
R ₁ (beob. Daten)	0.0499
wR ₂ (beob. daten)	0.1079
GooF	0.976
Restelektronendichte	5.262, -1.896
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 9: [$\{(bpy)Pt(1-MeC^--N3,N4)(\mu-OH)\}_2Pd](NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (9)]

Empirische Formel	$C_{30}H_{38}N_{12}O_{14}PdPt_2$
Formelgewicht ($g\ mol^{-1}$)	1287.3
Kristallfarbe, -gestalt	gelber Quader
Kristalldimensionen (mm^3)	0.25×0.20×0.10
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c
a (Å)	16.9691(16)
b (Å)	21.2148(17)
c (Å)	15.7797(9)
α (°)	90
β (°)	133.602(4)
γ (°)	90
Z	4
Zellvolumen (Å ³)	4113.6(6)
σ_{ber} ($g\ cm^{-1}$)	2.079
μ (Mo K α) (mm^{-1})	7.295
F(000)	2464
θ Bereich (°)	2.62 - 29.10
Reflexe unabhängig	4684
Reflexe beobachtet	2324
$I > 2\sigma(I)$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	281
R_1 (beob. Daten)	0.0436
wR_2 (beob. daten)	0.0923
GooF	1.004
Restelektronendichte	1.509, -1.715
ρ_{max}, ρ_{min} ($e\ \text{Å}^{-3}$)	

Röntgentabelle 10: $[[[(bpy)Pd][(bpy)Pt](1-MeC^-O2,N3,N4)[(bpy)Pd(\mu-OH)_2]]_2Ag(NO_3)_2](NO_3)_7 \cdot 18 H_2O$ (**11**)

Empirische Formel	$C_{70}H_{100}AgN_{25}O_{45}Pd_4Pt_2$
Formelgewicht ($g\ mol^{-1}$)	2935.40
Kristallfarbe, -gestalt	roter Quader
Kristalldimensionen (mm^3)	0.10×0.04×0.0
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1
a (Å)	14.5192(9)
b (Å)	14.6461(8)
c (Å)	23.8334(12)
α (°)	99.144(5)
β (°)	93.663(5)
γ (°)	98.253(5)
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	4932.4(5)
σ_{ber} ($g\ cm^{-1}$)	1.976
μ (Mo K α) (mm^{-1})	3.837
F(000)	2884
θ Bereich (°)	2.34 - 29.24
Reflexe unabhängig	22792
Reflexe beobachtet	9755
$I > 2\sigma(I)$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1365
R_1 (beob. Daten)	0.1531
wR_2 (beob. daten)	0.4619
GooF	1.006
Restelektronendichte	14.766, -2.881
ρ_{max}, ρ_{min} ($e\ \text{\AA}^{-3}$)	

Röntgentabelle 11: *hh*-[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)](NO₃)₂ · 5 H₂O (14)

Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₈ N ₁₂ O ₁₃ PdPt
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	980.13
Kristallfarbe, -gestalt	gelbes Prisma
Kristalldimensionen (mm ³)	0.2×0.2×0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a (Å)	11.0364(4)
b (Å)	11.6005(7)
c (Å)	14.2911(7)
α (°)	79.285(4)
β (°)	85.476(4)
γ (°)	72.036(4)
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	1709.66(15)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	1.904
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	4.69
F(000)	964
θ Bereich (°)	2.26 - 29.08
Reflexe unabhängig	7747
Reflexe beobachtet	5552
I>2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	441
R ₁ (beob. Daten)	0.0496
wR ₂ (beob. daten)	0.1223
GooF	0.975
Restelektronendichte	5.445, -1.635
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 12: $hh-[{(bpy)Pt(1-MeC^--N3,N4)_2Pd(en)}_2Ag](NO_3)_5 \cdot 14 H_2O$ (15)

Empirische Formel	$C_{44} H_{84} Ag N_{25} O_{33} Pd_2 Pt_2$
Formelgewicht ($g\ mol^{-1}$)	2202.21
Kristallfarbe, -gestalt	gelber Quader
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.15 \times 0.15 \times 0.10$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a (\AA)	16.2123(7)
b (\AA)	16.7257(6)
c (\AA)	27.3096(13)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	98.122(4)
γ ($^\circ$)	90
Z	2
Zellvolumen (\AA^3)	7331.0(5)
σ_{ber} ($g\ cm^{-1}$)	1.995
μ (Mo $K\alpha$) (mm^{-1})	4.649
F(000)	4328
θ Bereich ($^\circ$)	2.20 - 29.14
Reflexe unabhängig	16419
Reflexe beobachtet	8438
$I > 2\sigma(I)$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	938
R_1 (beob. Daten)	0.0542
wR_2 (beob. daten)	0.1399
GooF	0.998
Restelektronendichte	4.903, -1.281
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$ ($e\ \text{\AA}^{-3}$)	

Röntgentabelle 13: *ht*-[$\{(bpy)Pt\}(1-MeC^--N3,N4)(1-MeC^--O2,N3,N4)_2\{Pd(NO_3)(tmeda)\}\{Pd(tmeda)\}\}(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ (**16**)

Empirische Formel	$C_{32}H_{62}N_{16}O_{19}Pd_2Pt$
Formelgewicht (g mol ⁻¹)	1382.87
Kristallfarbe, -gestalt	oranger Quader
Kristalldimensionen (mm ³)	0.20×0.15×0.15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a (Å)	11.3962(5)
b (Å)	28.1525(11)
c (Å)	15.8563(7)
α (°)	90
β (°)	99.897(4)
γ (°)	90
Z	4
Zellvolumen (Å ³)	5011.5(4)
σ _{ber} (g cm ⁻¹)	1.833
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	3.580
F(000)	2752
θ Bereich (°)	2.32 - 29.22
Reflexe unabhängig	11296
Reflexe beobachtet	6200
I>2σ(I)	
Anzahl der verfeinerten Parameter	604
R ₁ (beob. Daten)	0.0553
wR ₂ (beob. daten)	0.1195
GooF	0.973
Restelektronendichte	3.244, -1.793
ρ _{max} , ρ _{min} (e Å ⁻³)	

Röntgentabelle 14: $ht-[{(bpy)Pt}(1-MeC^--O2,N3,N4)_2\{Pd(bpy)\}_2](NO_3)_4 \cdot 10.75 H_2O$ (**18**)

Empirische Formel	$C_{160}H_{230}N_{64}O_{99}Pd_8Pt_4$
Formelgewicht ($g\ mol^{-1}$)	6265.64
Kristallfarbe, -gestalt	roter Quader
Kristalldimensionen (mm^3)	0.25×0.20×0.20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/c
a (Å)	25.3342(9)
b (Å)	19.9881(4)
c (Å)	26.8973(17)
α (°)	90
β (°)	120.747(3)
γ (°)	90
Z	2
Zellvolumen (Å ³)	11705.7(9)
σ_{ber} ($g\ cm^{-1}$)	1.778
μ (Mo K α) (mm^{-1})	3.085
F(000)	6220
θ Bereich (°)	
Reflexe unabhängig	28861
Reflexe beobachtet	13563
$I > 2\sigma(I)$	
Anzahl der verfeinerten Parameter	1219
R_1 (beob. Daten)	0.0837
wR_2 (beob. daten)	0.2767
Goof	0.996
Restelektronendichte	3.620, -1.582
ρ_{max}, ρ_{min} ($e\ \text{Å}^{-3}$)	

10. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemein

eq.	Äquivalent
rf	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
d	Tag(e)
T	Temperatur
t	Zeit

Liganden, Verbindungen und Lösungsmittel

1-MeC	1-Methylcytosin
1-MeC ⁻	<i>N</i> 4-deprotoniertes 1-Methylcytosinat
en	Ethylendiamin
TSP	Natrium-3-(trimethylsilyl)-propansulfonat
tmeda	N, N, N', N'-tetramethylethylendiamin
bpy	2,2'-Bipyridin
DMSO-d ₆	deutერიertes Dimethylsulfoxid

Instrumentelle Analytik

δ	chemische Verschiebung
NMR	Kernspin-Magnet-Resonanzspektroskopie
NOE	nuclear Overhauser enhancement
pH*	unkorrigierter pH-Wert (in D ₂ O)
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
IR	Infrarot

11. Verzeichnis der beschriebenen Verbindungen

- (1)# *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC-N3)(H₂O)]²⁺
 (2)# *cis-ht*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂]²⁺
 (2a)# *cis-ht*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂](NO₃)₂ · 2 H₂O
 (2b) *cis-ht*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂](Cl)(NO₃) · 2 H₂O
 (2c) *cis-ht*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂](Br)₂ · 2 H₂O
 (2d) *cis-ht*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂](SO₄) · 5.25 H₂O
 (3) *cis*-[(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)Pd(tmeda)]Ag₂(NO₃)₄ · H₂O
 (4) *cis*-[{(NH₃)₂Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂Ag](NO₃)₃ · H₂O
 (5) *cis*-[(NH₃)₆{Pt₄(1-MeC⁻-N3,N4)₂(μ-NH₂)₂(μ-OH)Ag(NO₃)}Ag(NO₃)₂](NO₃)₂ · H₂O
 (6) [(bpy)Pt(1-MeC-N3)Cl](NO₃) · 3 H₂O
 (7)* [(bpy)Pt(1-MeC-N3)(H₂O)]²⁺
 (8) [(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)Pd(en)](NO₃)₂ · 1.5 H₂O
 (9) [{(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)}₂Pd](NO₃)₂ · 4 H₂O
 (10) [{(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)(μ-OH)}₂Pd(bpy)]Ag(NO₃)₃ · 2 H₂O
 (11) [{{(bpy)Pd}[(bpy)Pt](1-MeC⁻-O2,N3,N4){Pd(μ-OH)₂}}₂Ag(NO₃)₂](NO₃)₇
 · 18 H₂O
 (12)* [{{(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)}₂](NO₃)₂ · 2 H₂O
 (13)# [(bpy)Pt(1-MeC-N3)₂](NO₃)₂
 (14) *hh*-[(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)](NO₃)₂ · 5 H₂O
 (15) *hh*-[{{(bpy)Pt(1-MeC⁻-N3,N4)₂Pd(en)}₂Ag](NO₃)₅ · 14 H₂O
 (16) *ht*-[{{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-N3,N4)(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(NO₃)(tmeda)}{Pd(tmeda)}}]
 (NO₃)₃ · 5 H₂O
 (17)* *ht*-[{{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(tmeda)}₂}]⁴⁺
 (18) *ht*-[{{(bpy)Pt}(1-MeC⁻-O2,N3,N4)₂{Pd(bpy)}₂](NO₃)₄ · 10.75 H₂O

* : NMR-spektroskopisch charakterisiert

: nicht erstmalig beschrieben

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