





**Kombination von Diiminplatin–Fragmenten mit  
Catecholato–, Semichinonato– und Olefin–Liganden  
sowie 4–Hydroxyphenyl–, Ferrocenyl–  
und Bis(terpyridin)ruthenium–Bausteinen:**

*Festphasensynthese, elektronische Strukturen,  
Redoxchemie und Photochemie*

INAUGURAL–DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht–Karls–Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom–Chemiker Sven Reinhardt  
aus Heidelberg

- 2008 -



# INAUGURAL–DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht–Karls–Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom–Chemiker Sven Reinhardt  
aus Heidelberg

- 2008 -

Tag der mündlichen Prüfung:

31.10.2008



**Kombination von Diiminplatin–Fragmenten mit  
Catecholato–, Semichinonato– und Olefin–Liganden  
sowie 4–Hydroxyphenyl–, Ferrocenyl–  
und Bis(terpyridin)ruthenium–Bausteinen:**

*Festphasensynthese, elektronische Strukturen,  
Redoxchemie und Photochemie*

Gutachter: Prof. Dr. Katja Heinze  
Prof. Dr. Peter Comba





Kurzfassung in deutsch:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden heteroleptische Diiminplatinkomplexe synthetisiert und charakterisiert. Anhand eines Dichloroplatin(II)-Komplexes wurde eine Festphasensynthese (auf der Basis eines Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymers, mit durch Fluoridionen spaltbarem Silyletherlinker) entwickelt und optimiert. Diese Synthesestrategie wurde anschließend auf die Synthese von ein- und mehrkernigen Catecholoplatin(II)-Komplexen übertragen. Die Catecholatokomplexe wurden durch Oxidation in die entsprechenden Semichinonatokomplexe überführt, welche durch ESR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Sowohl der Dichlorokomplex, als auch die Catecholatokomplexe zeigten in Lösung bei Raumtemperatur keine Lumineszenz. Deprotonierung der Komplexe führte bei den Catecholatokomplexen zu Lumineszenz, nicht jedoch beim Dichlorokomplex. Dieser Befund wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen erklärt, da eine Deprotonierung nur bei den Catecholatokomplexen zu einer Versteifung des Ligandensystems führt und somit möglicherweise eine strahlungslose Relaxation über eine Torsionsmode verringert wird.

Durch die Kombination des Diiminfragments mit einem Ferrocenylsubstituenten und anschließender Koordination von Platinfragmenten wurden ein Dichloroplatin(II)-, ein Catecholoplatin(II)- und ein Olefinplatin(0)-Komplex synthetisiert. Die Redoxeigenschaften dieser Komplexe wurden untersucht und aufgeklärt. Oxidation des Dichlorokomplexes mit  $[N(p-C_6H_4Br)_3][SbCl_6]$  („Magic Blue“) führte zu dem entsprechenden Ferroceniumkomplex. Einelektronenoxidation des Catecholatokomplexes führte zum Semichinonatokomplex. Ebenso wie beim Olefinkomplex führte eine Dreielektronenoxidation zur Dissoziation der Liganden und dem Entstehen des Dichlorokomplexes. Im ersten Fall wirkte „Magic Blue“ als unschuldiges Oxidationsmittel, im zweiten Fall wurde es jedoch nicht-unschuldig. Dies wurde durch NMR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie belegt.

Das Dichlorodiiminplatin(II)-Fragment wurde mit einem photoaktiven Bis(terpyridin)-ruthenium(II)-Baustein verknüpft, so dass ein potentieller Photokatalysator erhalten wurde. Tatsächlich wurde durch Bestrahlung in Gegenwart von Wasser und Triethylamin als Protonen- bzw. Elektronenlieferant eine Hydrierung von Tolan zu Stilben beobachtet. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurden mögliche Wege des photoinduzierten Elektronentransfers bei dieser Reaktion analysiert.



Abstract in english:

The present thesis describes the synthesis and characterisation of heteroleptic diimine platinum complexes. A solid-phase approach (a polystyrene/divinyl benzene support with a silyl ether linker cleavable by fluorides) was developed and optimised on the basis of a dichloro platinum(II) complex and was subsequently transferred to mono- and oligonuclear catecholato platinum(II) compounds. These complexes were oxidised to their corresponding semiquinonato compounds and analysed by EPR spectroscopy. Both the dichloro complex and the catecholato complexes showed no luminescence in solution at ambient temperature. Deprotonating the complexes induced luminescence for the catecholato complexes but not for the dichloro complex. This finding was explained by DFT calculations which indicated a rigidification of the ligand system and thus a radiationless deactivation via a torsional mode could be reduced.

By appending a ferrocenyl fragment to the diimine ligand and coordination of several platinum fragments a dichloro platinum(II), a catecholato platinum(II) and an olefine platinum(0) complex were synthesised. The redox behaviour of these compounds were analysed and clarified. By oxidising the dichloro complex with  $[N(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  ("Magic Blue") a ferrocenium complex was obtained. One-electron oxidation of the catecholato complex led to the corresponding semiquinonato complex. Analogue to the olefine complex a three-electron oxidation led to formation of the dichloro complex. In the first case "Magic Blue" acted as an innocent oxidising agent in the second case it became non-innocent. This finding was confirmed by NMR and UV/Vis/NIR spectroscopy.

By appending the dichloro diimine platinum(II) fragment to a photoactive bis(terpyridine)ruthenium(II) unit a potential photocatalyst was obtained. Indeed radiation with light led to hydrogenation of tolan to stilbene in the presence of triethylamine and water as electron and proton donor respectively. By DFT calculations possible pathways for the photoinduced electrontransfer were examined.



Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe,
- b) ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderswertig als Prüfungsarbeit verwendet oder an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Katja Heinze am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

.....  
Datum, Unterschrift



Mein Dank gilt

**Prof. Dr. Katja Heinze**

für die großzügige Unterstützung, die wissenschaftliche und persönliche Betreuung sowie die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.





**Für alle, die mir wichtig sind und waren...**



*“... because as we know, there are known knowns; there are things we know we know.  
We also know there are known unknowns; that is to say we know there are some things we do not know.  
But there are also unknown unknowns -- the ones we don't know we don't know.  
And if one looks throughout the history [...], it is the latter category that tend to be the difficult ones.”*

Donald H. Rumsfeld, 12.02.2002.



<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>KENNTNISSTAND</b>	<b>5</b>
2.1	Festphasensynthese	5
2.2	Diimin-Platin(II)-Komplexe	12
2.3	Nicht-unschuldige Liganden	15
2.4	Diiminplatin(II)-Verbindungen mit nicht-unschuldigen Dioxolen-Liganden	19
2.5	Molekulare Photokatalysatoren	23
<b>3</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>27</b>
3.1	Dichloroplatin(II)-Komplexe	27
3.2	Catecholatoplatin(II)-Komplexe	43
3.3	Funktionalisierung des verbrückenden Phenanthrolinliganden	63
3.4	Ferrocenyl-substituierte Diiminkomplexe	69
3.5	Ein Ruthenium-Platin-Komplex als Photokatalysator	90
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>109</b>
5.1	Arbeitstechnik und Geräte	109
5.2	Synthese der Dichloroplatin(II)-Komplexe	114
5.3	Synthese der Catecholatoplatin(II)-Komplexe	128
5.4	Funktionalisierung des verbrückenden Brückenliganden	140
5.5	Synthese der Ferrocenyl-substituierten Platinkomplexe	153
<b>6</b>	<b>KRISTALLSTRUKTURDATEN</b>	<b>161</b>
<b>7</b>	<b>PUBLIKATIONEN</b>	<b>163</b>
<b>8</b>	<b>FORMELVERZEICHNIS</b>	<b>165</b>
<b>9</b>	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>171</b>



---

**Liste der verwendeten Abkürzungen**

$\delta$	Chemische Verschiebung (in ppm)
$\epsilon$	Molarer Extinktionskoeffizient (in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\lambda$	Wellenlänge
$\Phi$	Quantenausbeute
$\tau$	Lebensdauer
3,6- <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Bq	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon
3,6- <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Cat	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -catechol(o)
3,6- <i>t</i> Bu <sub>2</sub> Sq	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -semichinon(o)
A	Absorption
asym	Asymmetrisch
a. u.	Arbitrary Units, willkürliche Einheiten
ber.	Berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
bq	Benzochinon
Br <sub>2</sub> Phen	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
Bu	Butyl
cat	Catechol(o)
Cbz	Benzyloxycarbonyl
CN-N $\cap$ N'	(4-Isocyanophenyl)pyridin-2-ylmethylenamin
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien(yl)
CV	Cyclovoltammetrie
DAD	1,4-Diazabuta-1,3-dien
dba	Dibenzylidenaceton
dbbpy	5,5'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin
dbcac	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzocatechol(o)
dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzosemichinon(o)
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DiPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin

DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dpphen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
DSC	Differential scanning calorimetry
DVB	Divinylbenzol
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
exp.	Experimentell
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen(yl)
Fmoc	Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl
fn	Fumarsäuredinitril
gef.	Gefunden
HR-MS	High Resolution Massenspektrometrie
<i>I</i>	Intensität
ILCT	Intra-Ligand-Charge-Transfer
im	Imin
IR	Infrarotspektroskopie
L	Ligand
LLCT	Ligand-Ligand-Charge-Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall; Molar
Me	Methyl
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
NBE	Norbornen

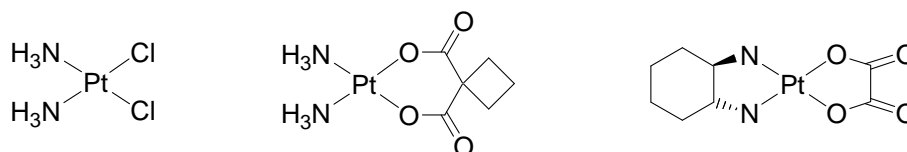


NBO	Natural Bond Orbital
NIBEOl	4-Nitrobenzylalkohol
NLO	Nichtlineare Optik
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OAc	Acetat
Oct	Octyl
OLED	Organische Licht-emittierende Diode
OTf	Triflat
P <sub>1</sub> - <i>t</i> Bu	<i>Tert</i> -Butyliminotris(dimethylimino)phosphoran
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
PhCN	Benzonitril
PhenO <sub>2</sub>	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion 1,10-Phenanthrolin-5,6-diolat(o)
Pr	Propyl
py	Pyridin(yl)
PyBOB	Benzotriazol-1-yloxytripyrrolidinophosphoniumhexa- fluorophosphat
PyBz <sub>2</sub>	<i>N,N</i> -Bis(benzyl)- <i>N</i> -[(2-pyridyl)methyl]amin
RIR	Restriction of intramolecular rotations
RR	Resonanzraman
SCE	Saturated Calomel Electrode
sh	Schulter
sim.	Simuliert
sq	Semichinon
SPOS	Solid Phase Organic Synthesis
SPPS	Solid Phase Peptide Synthesis
SPS	Solid Phase Synthesis
sym	Symmetrisch
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid

TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
UV/Vis/NIR	Ultraviolettes/Sichtbares/Nahinfrarotes Licht
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Platin(II)-Verbindungen bilden eine Vielzahl wohldefinierter quadratisch-planarer Komplexe. Die wohl wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die als Zytostatika verwendeten Wirkstoffe Cisplatin, Carboplatin und Oxaliplatin, welche in Abbildung 1.1 zu sehen sind.<sup>[1,2,3,4]</sup>



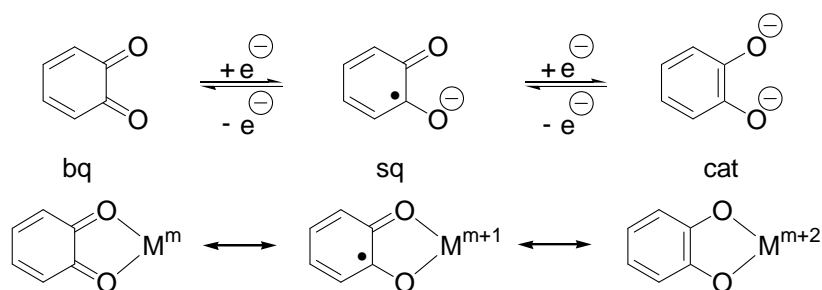
**Abbildung 1.1.** Die als Zytostatika verwendeten Platin(II)-Verbindungen Cisplatin (links), Carboplatin (mitte) und Oxaliplatin (rechts).

Ersetzt man die NH<sub>3</sub>-Liganden von Cisplatin durch chelatisierende  $\alpha$ -Diimine, wie substituierte 2,2'-Bipyridine, Phenanthroline oder Bipyrimidine, so können die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Platin-Verbindungen in einem weiten Bereich gesteuert werden.<sup>[5,6,7,8]</sup> Des Weiteren dienen quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe als potentielle Photokatalysatoren,<sup>[9,10,11,12]</sup> als künstlicher Photosynthesebaustein,<sup>[13]</sup> als NLO-Materialien,<sup>[14,15]</sup> in OLEDs als elektrophosphoreszente Dotierungsmittel<sup>[16,17,18]</sup> und als Sensibilisator in Farbstoffsolarzellen<sup>[19]</sup>.

In vielen Fällen dienen die chelatisierenden  $\alpha$ -Diiminliganden nur als Hilfsliganden, während die restlichen Coliganden die eigentlichen Eigenschaften der Komplexe beeinflussen: zum Beispiel sind Pt(dithiolato)(diimin)-Komplexe lumineszent, wohingegen die analogen Pt(diolato)(diimin)- und Pt(catecholato)(diimin)-Komplexe bei Raumtemperatur nicht lumineszieren.<sup>[20,21,22,23]</sup> Auf der anderen Seite können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der  $\alpha$ -Diiminliganden das katalytische Verhalten von (diimin)ML<sub>n</sub>-Komplexen (M = Ni, Pd, etc.) steuern.<sup>[24,25,26]</sup>

Verknüpft man Ferrocene mit  $\alpha$ -Diiminliganden, so kann dies mehrere Vorteile für die homogene Katalyse haben: neben der Variation der katalytischen Effizienz wird ein Redoxschalter in den Katalysator eingeführt, welcher eine einfache Katalysator-

rückgewinnung ermöglicht.<sup>[27,28,29,30,31,32]</sup> Um die optischen Eigenschaften und die katalytische Aktivität dieser Übergangsmetallkomplexe besser verstehen und steuern zu können, ist ein tieferer Einblick in die elektronische Situation und die Redoxeigenschaften nötig. Zur Untersuchung der protonenabhängigen Redoxchemie können Ferrocene als Elektronendonoren mit dem Chinon-/Semichinon-/Hydrochinon-Redoxsystem verbunden werden. Die Untersuchung solcher Dyaden führt zu einem besseren Verständnis bei ungewöhnlichen Ladungsverteilungen (Valenztautomerie, Bistabilität), protonengekoppelten Elektronentransferreaktionen und die Rolle von Wasserstoffbrückenbindungen in angeregten ladungstrennten Zuständen.<sup>[33,34,35]</sup>



**Abbildung 1.2.** Oben: Redoxsystem Benzochinon (bq), Semichinonat (sq) und Catecholat (cat). Unten: Mögliche Valenzisomere eines Metallkomplexes mit einem koordinierten Dioxolen-Liganden.

Wo findet aber die Redoxchemie statt, wenn das betrachtete System mehrere potentiell redoxaktive Einheiten besitzt? Diese Frage war lange Zeit im Fokus der Forschung und ist es immer noch, da sie nicht einfach zu beantworten ist. Besonders die Frage nach liganden- bzw. metallzentrierter Redoxchemie bei Übergangsmetall-Komplexen mit *o*-Catecholato-, *o*-Semichinonato- und *o*-Benzochinonliganden<sup>[36]</sup> war eine bedeutende Debatte während der letzten Jahre und wurde eingehend von *Wieghardt* unter anderem für die Ni, Pd, Pt-Triade untersucht.<sup>[37,38,39]</sup>

Betrachtet man den Dioxolen-Liganden *o*-Benzochinon (bq), so lässt er sich durch zwei aufeinander folgende Ein-Elektronen-Reduktionen reversibel zum entsprechenden *o*-Semichinon (sq) beziehungsweise zum *o*-Catechol (cat) reduzieren (oberer Teil der Abbildung 1.2). Ist dieser Ligand hingegen Teil eines Übergangsmetallkomplexes, so verkompliziert sich die Betrachtungsweise: durch formalen Elektronentransfer vom

Metall auf den Dioxolenliganden können mehrere mögliche Valenzisomere formuliert werden (unterer Teil der Abbildung 1.2).

Die Festphasensynthese ist eine Methode in der Chemie, deren Berühmtheit eng mit dem Namen *Robert Bruce Merrifield* verknüpft ist. Ihm gelang 1963 die Synthese eines Tetrapeptides an einem Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer. Durch den selektiven Aufbau des Peptides an einem Polymer und dessen anschließender Freisetzung konnten mit dieser Strategie Peptide und auch andere organische Verbindungen erhalten werden, die auf andere Weise nur erschwert zugänglich waren. Somit war das Prinzip der Solid Phase Peptide Synthesis (SPPS) geboren.<sup>[40]</sup>

Die Festphasensynthese von anorganischen Verbindungen ist eine eher neuere Anwendung dieser Methode, welche von den Arbeitsgruppen *Heinze*,<sup>[41]</sup> *Metzler-Nolte*<sup>[42]</sup> und *Reedijk*<sup>[43]</sup> etabliert wurde. Der Aufbau von anorganischen Verbindungen mit Hilfe einer Festphase ist, im Gegensatz zu den rein organischen Verbindungen, erschwert, da hierbei nicht nur kovalente Bindungen gebildet werden, sondern auch koordinative Bindungen, welche häufig sehr labil sind. Aus diesem Grund wurde das Prinzip der Festphasensynthese erst später auf diesem Teilgebiet der Chemie verwendet.

Ziel dieser Arbeit ist die Kombination von Diiminplatinkomplexen mit verschiedenen redox- oder photoaktiven Liganden.

Als redoxaktive Liganden sollen Catecholate dienen, da die Komplexe zu den entsprechenden Semichinonatoverbindungen oxidiert werden können und interessante elektronische und photochemische Eigenschaften besitzen sollten. Zum Verständnis dieser Eigenschaften sollen DFT-Modellierungen dienen. Die Synthese der Catecholato-komplexe soll über eine Festphasensynthese erfolgen, welche es noch zu etablieren und optimieren gilt.

Durch Substitution des Diiminliganden mit einem Ferrocenylfragment sollen Komplexe synthetisiert werden, die aufgrund ihres redoxaktiven Fc-Bausteins in Verbindung mit einem weiteren redoxaktiven Catecholatloliganden ebenfalls äußerst interessante

elektronische Eigenschaften aufweisen sollten. Auch hier sollen DFT-Methoden helfen einen Einblick in diese Verbindungen zu erhalten.

Des Weiteren soll ein potentiell photoaktiver Bis(terpyridin)Ru<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>-Komplex mittels DFT-Rechnungen auf seine photokatalytischen Eigenschaften untersucht werden.

## 2 Kennntnisstand

### 2.1 Festphasensynthese

Die Grundprinzipien der Festphasensynthese wurden 1963 von *Robert Bruce Merrifield* entwickelt.<sup>[40]</sup> Die Synthese des Tetrapeptids L-Leucyl-L-alanyl-glycyl-L-valin revolutionierte die bis dahin praktizierte Peptidsynthese und ging unter dem Namen Solid Phase Peptide Synthesis (SPPS) in die Literatur ein. Die verwendete Polystyrolfestphase konnte durch Copolymerisation von Vinylbenzol und 2 % *p*-Divinylbenzol (DVB) erhalten werden und stellt ein noch heute weit verbreitetes Polymer in der SPPS dar. Abbildung 2.1.1 zeigt exemplarisch den Verlauf einer Festphasenpeptidsynthese nach *R. B. Merrifield*:

- Kupplung der ersten *N*-terminal-geschützten Aminosäure an die Festphase
- Entschützung der Aminogruppe
- Kupplung der zweiten *N*-terminal-geschützten Aminosäure
- Entschützung und abschließende Freisetzung von der Festphase.

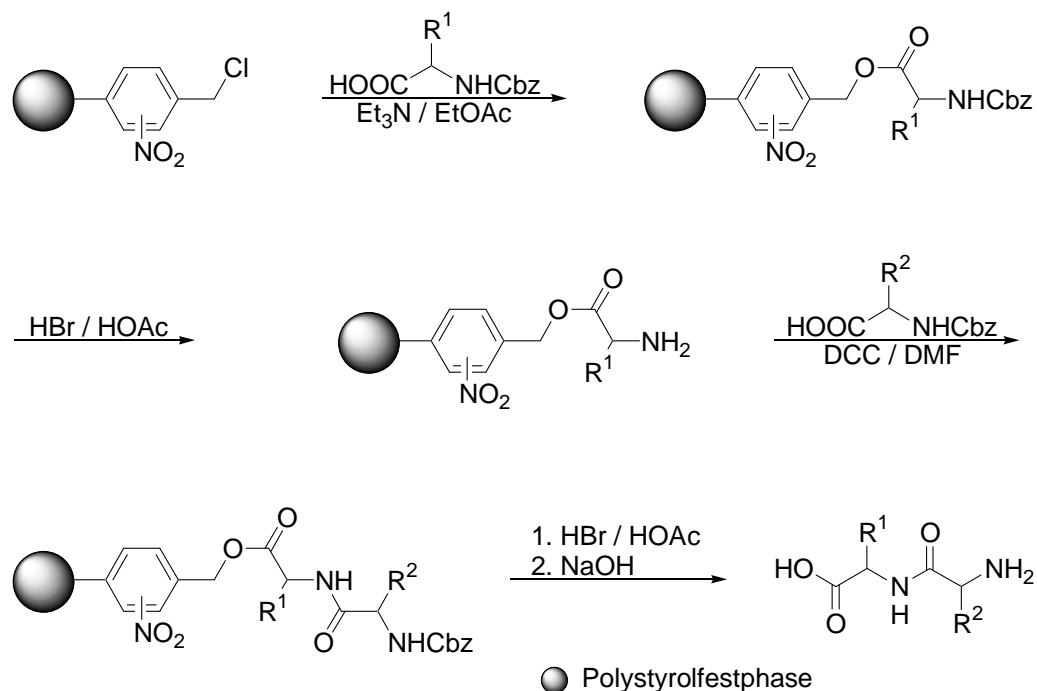


Abbildung 2.1.1. Festphasensynthese von *R. B. Merrifield*.<sup>[40]</sup>

Erst ein Jahrzehnt später erschloss die Festphasensynthese (Solid Phase Synthesis, SPS) weitere Anwendungsgebiete.<sup>[44,45]</sup> Die sogenannte Solid Phase Organic Synthesis (SPOS) beschäftigte sich zumeist mit der Synthese von Oligopeptiden und -sacchariden<sup>[46]</sup> und erlangte in den folgenden Jahren in den Bereichen der Synthese von Heterozyklen, Pharmazeutika und Naturstoffen einen immer größeren Stellenwert.<sup>[47,48,49,50,51,52,53,54]</sup>

Durch eine Vielzahl von möglichen Kombinationen von Festphase und Linker (Verbindung zwischen Festphase und Zielmolekül) erhielt die Festphasensynthese Einzug in nahezu alle Bereiche der präparativen organischen Chemie.<sup>[55]</sup>

Durch die Automatisierbarkeit der einzelnen Reaktionsschritte konnten Syntheseroboter entwickelt werden. Nicht zuletzt diese ermöglichten den Erfolg der kombinatorischen Chemie, welche seit den 90er Jahren konsequent erforscht und angewandt wird.<sup>[56,57]</sup>

Durch geeignete Wahl der Festphase konnten gezielt Vorteile in der Synthesechemie erreicht werden:

- nahezu quantitative Ausbeuten durch einen Überschuss an Reagenzien
- einfache Aufarbeitung durch Auswaschen der überschüssigen Edukte
- räumliche Isolation der festphasengebundenen Moleküle durch einen gezielt niedrigen Beladungsgrad der Festphase (Verdünnungsprinzip)
- Automatisierbarkeit der Synthese.

Trotz der rasanten Entwicklung der SPOS sind Beispiele, welche diese Synthesestrategie auf das Feld der „anorganischen“ Chemie übertragen (insbesondere im Bereich der Übergangsmetallkomplexe) eher selten. Die wichtigste und bis vor kurzem häufigste Anwendung von immobilisierten Übergangsmetallkomplexen stellen Festphasen-gebundene Katalysatoren dar.<sup>[58,59,60]</sup> Zu diesem Zweck wird ein Katalysator (oder die entsprechende Vorstufe) permanent an festes Trägermaterial gebunden, sei es durch Adsorption, Interkalation, ionische oder kovalente Bindungen. Die Bindungsart ist hierbei stark abhängig vom Typ der Trägermaterialien (anorganische Oxide,



organische Polymere oder auch Dendrimere).<sup>[61]</sup> Hierbei ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die immobilisierten Katalysatoren während der einzelnen Reaktionsschritte auf dem Trägermaterial verbleiben und kein so genanntes Auslaugen (leaching) auftritt, wodurch eine mehrmalige Verwendung möglich ist. Es findet sozusagen eine Vereinigung von homo- und heterogener Katalyse statt.

Im Gegensatz zu den Anwendungen von immobilisierten Übergangsmetallkomplexen in der Katalyse werden die Zwischenstufen in der SPOS nicht direkt an die Festphase gebunden, sondern über einen geeigneten Linker. Dieser ist in der Regel ein Molekül mit zwei Reaktionszentren, wobei eines an das Trägermaterial (die eigentliche Festphase) und das Zweite an das Substratmolekül bindet. Um den geeigneten Linker für eine Reaktionsfolge zu finden, muss er eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

- einfache Anbindung an Polymer und Substrat
- chemische Inertheit bei allen Reaktionsfolgen
- keine chemische Wechselwirkung mit dem Substrat
- leichte Abspaltung vom Polymer bzw. Substrat.

Je nach gewünschter Reaktionsführung stehen heute eine Vielzahl von möglichen Kombinationen aus Festphasen und Linkern für organische Reaktionen zur Verfügung.<sup>[55,62]</sup>

Die Festphasensynthese anorganischer Verbindungen ist dagegen ein Gebiet, welches erst seit den letzten Jahren intensiv untersucht wird. Hierbei ist die Festphase ebenfalls ein Hilfsmittel, die Verbindungen werden an der Festphase synthetisiert und anschließend freigesetzt. Besondere Erwähnung müssen hier die Arbeiten der Arbeitsgruppen *Heinze*,<sup>[41]</sup> *Metzler-Nolte*<sup>[42]</sup> und *Reedijk*<sup>[43]</sup> finden, da sie dieses Forschungsgebiet etabliert haben.

Die erste in der Literatur beschriebene Festphasensynthese zur Darstellung eines oligonuklearen Übergangsmetallkomplexes stammt aus dem Jahr 1975 (siehe Abbildung 2.1.2). *Winterton* verwendete eine lithiierte Festphase aus einem Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer an die Di-*n*-butylzinn(IV)chlorid gekuppelt wurde.

Anschließend setzte er dieses Polymer mit Tetracarbonyldihydridoosmium(II) und Diethylamin als Kupplungsreagenz um. Durch Zugabe von weiterem Zinn(IV) und einer Base konnte er einen Polymer-gebundenen dreikernigen Übergangsmetallkomplex erhalten. Acidolyse mit Salzsäure führte zur Freisetzung von *trans*-Bis(di-*n*-butylchlorostannyl)tetracarbonylosmium(II).<sup>[63]</sup>

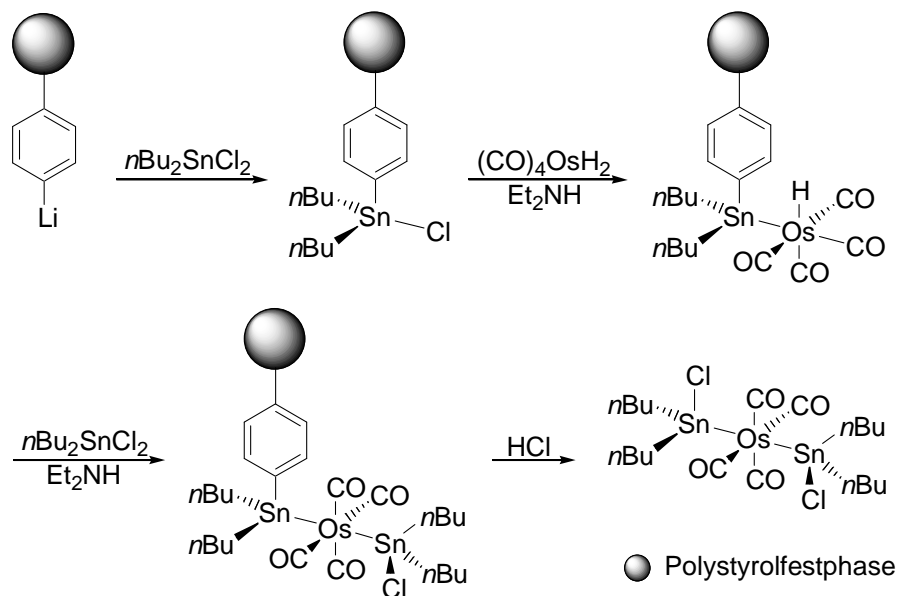
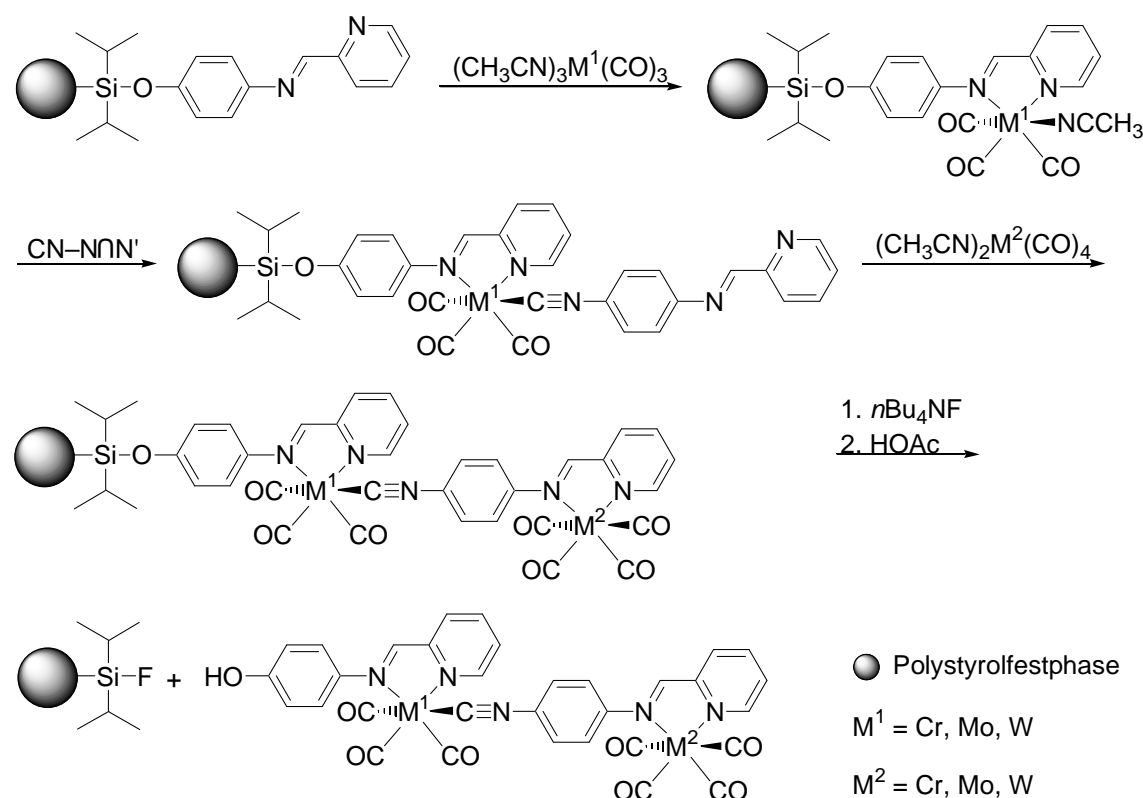


Abbildung 2.1.2. Festphasensynthese eines oligonuklearen  $\text{Sn}_2\text{Os}$ -Komplexes.<sup>[63]</sup>

Im Unterschied zu der klassischen „organischen“ Festphasensynthese ergeben sich für die „anorganische“ Festphasensynthese einige Probleme, welche erst nach intensiver Forschung gelöst werden konnten. Im Gegensatz zu den meist rein kovalenten Bindungen, welche bei der SPPS und SPOS geknüpft werden und vorhanden sind, sind die koordinativen Metall-Ligand-Bindungen sehr viel labiler. Somit benötigt man eine Synthesestrategie, welche weder die Metall-Ligand-Bindung zerstört, noch Linker bzw. die Festphase angreift. Ein System, welches für eine solche Strategie geeignet ist, wurde in unserem Arbeitskreis entwickelt: es besteht aus einer Polystyrolfestphase, einem Silyltherlinker und einem immobilisierten Diiminliganden.<sup>[41]</sup>

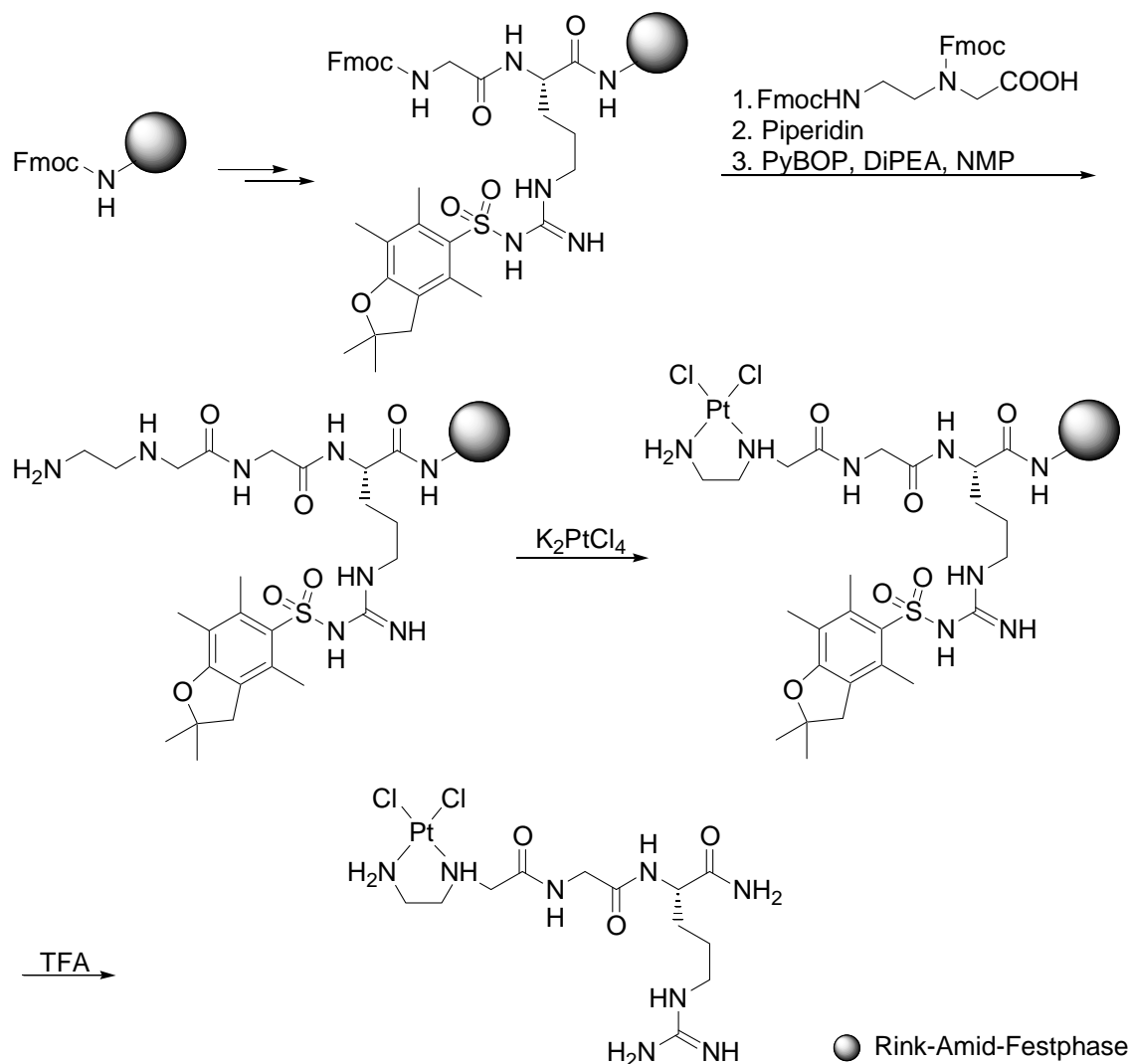
In Abbildung 2.1.3 ist die schrittweise Festphasensynthese eines dinuklearen Metallkomplexes gezeigt. Hierzu wurde ein Diiminligand, welcher mit Hilfe eines Silyllinkers an einer Polystyrolfestphase immobilisiert wurde, mit einem Metall-

Carbonyl-Komplex umgesetzt. Im Anschluss wurde ein weiterer chelatisierender Diiminligand eingeführt, welcher ein weiteres Metall-Carbonyl-Fragment komplexieren kann. Die Freisetzung des zweikernigen Komplexes von der Festphase erfolgte mit Fluoridionen, die durch nukleophile Substitution den Silylether spalten können. Durch solche Synthesesequenzen lassen sich nun Bibliotheken von mehrkernigen Metall-Carbonyl-Komplexen, welche unterschiedliche Metallzentren enthalten, gezielt darstellen.<sup>[41c]</sup>



**Abbildung 2.1.3.** Schrittweise Festphasensynthese eines dinuklearen Metallkomplexes von *Heinze*.<sup>[41c]</sup>

In Abbildung 2.1.4 ist die erste Festphasensynthese eines Peptidchloroplatin(II)-Komplexes gezeigt, welche der Arbeitsgruppe von *Redijk* gelang. Durch klassische SPPS konnte in mehreren Schritten ein immobilisiertes Peptid mit einem chelatisierenden Ethylendiamin-Fragment aufgebaut werden, welches mit Kaliumtetrachloroplatinat umgesetzt wurde. Durch abschließende Acidolyse mit Trifluoressigsäure wurde die letzte Schutzgruppe entfernt und der Dichloroplatin(II)-Komplex von der Festphase freigesetzt.<sup>[43b]</sup>



**Abbildung 2.1.4.** Festphasensynthese eines Peptidchloroplatin(II)-Komplexes von *Reedijk*.<sup>[43b]</sup>

Versuche, mittels Festphasensynthese Dichloroplatin(II)-Komplexe zu erhalten, gab es schon vor den Arbeiten von *Reedijk*. *Gallop* verwendete ein *Wang*-Harz, immobilisierte daran ein hochfunktionalisiertes Bipyridin und setzte dieses mit Dibenzonitrildichloroplatin(II) um (siehe Abbildung 2.1.5). Die Freisetzung von der Festphase scheiterte jedoch. Acidolyse mit Trifluoressigsäure führte zu einem Gemisch aus Dichloroplatin(II)-Komplex, nicht-metalliertem Bipyridin und einer nicht weiter charakterisierten Platin-Verbindung.<sup>[64]</sup>

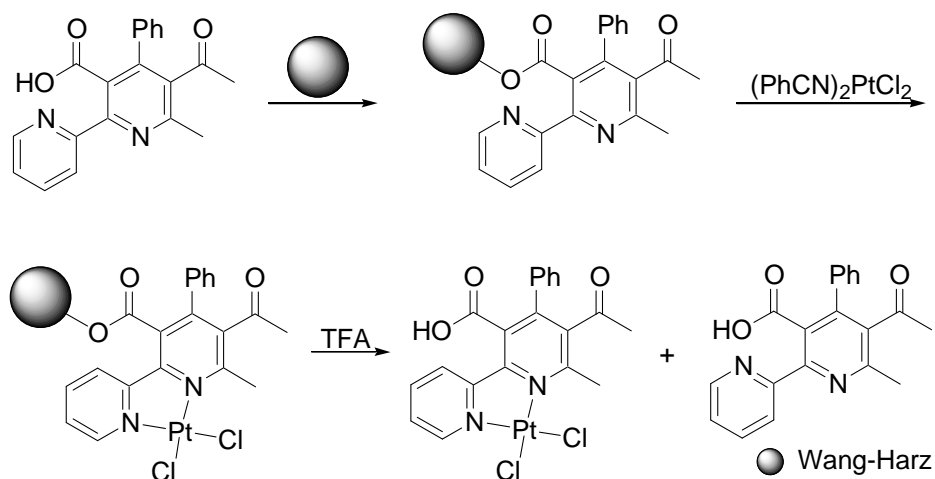


Abbildung 2.1.5. Gescheiterte Festphasensynthese von Gallop.<sup>[64]</sup>

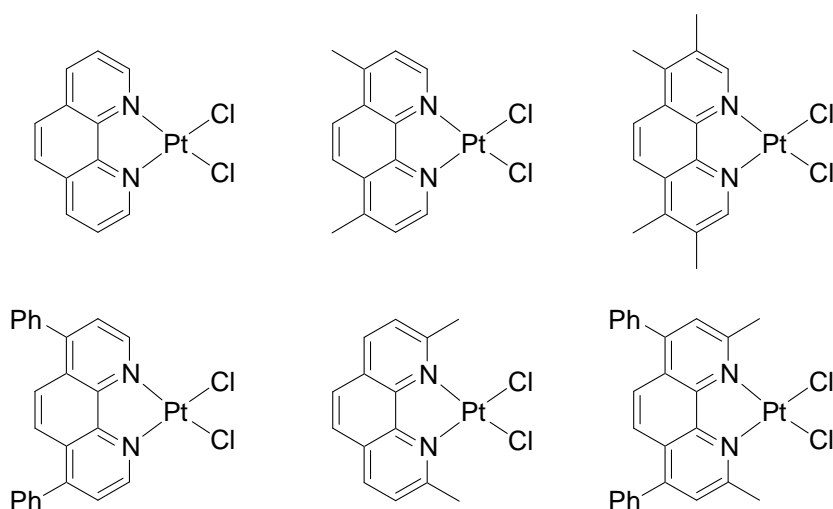
Eine weitere Anwendung von immobilisierten Komplexverbindungen ist die Modifikation von Biomolekülen. Besonders die Arbeitsgruppe von Metzler-Nolte beschäftigt sich unter anderem mit der Markierung von biologisch aktiven Verbindungen. So verwendet Metzler-Nolte die Festphasensynthese zum Beispiel für den Aufbau von Molybdän-Allyl-Komplexen, Rhenium- und Technetium-Verbindungen, sowie von Ferrocen- und Cabaltocenium-Biokonjugaten.<sup>[42,65,66,67]</sup>

## 2.2 Diimin-Platin(II)-Komplexe

Platin(II)-Verbindungen sind im Vergleich zu den analogen Palladium(II)-Verbindungen stabiler und lassen sich somit leichter isolieren und untersuchen. Daher dienen sie oftmals als Modellverbindungen für Katalysereaktionen, in denen Palladium-zwischenstufen auftreten.<sup>[68]</sup> Die oxidative Addition ist hierbei meist der Schlüsselschritt in der Palladium-Katalyse und liegt somit im besonderen Interesse der Forschung.<sup>[69,70,71]</sup> Daher verwendet man häufig Platin(0)-Komplexe als isolierbare Modellverbindungen. Aus diesen Gründen sind die Platinverbindungen prinzipiell eher für die Festphasensynthese geeignet.

Ausgangspunkt für die Synthese von Diimin-Platin-Verbindungen sind meist Pt(0)-Olefin Komplexe wie Tris(norbornen)platin(0) oder Bis(cyclooctadien)platin(0). Diese können mit einem Olefin und einem entsprechenden Diiminliganden zu einer dreifach koordinierten Platin(0)-Verbindung umgesetzt werden. Anschließende oxidative Addition eines Halogenalkans liefert eine stabile fünffach koordinierte Platin(II)-Verbindung.<sup>[72]</sup>

*Fanizzi* und *Natile* berichteten 1996 von der Synthese mehrerer Dichloroplatin(II)-Komplexe mit substituierten Phenanthrolinen als chelatisierende Diiminliganden. Alle in Abbildung 2.2.1 gezeigten Komplexe konnten durch Umsetzung der entsprechenden Phenanthrolinliganden mit  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  erhalten werden. Hierbei zeigte sich, dass das Substitutionsmuster der Phenanthrolinliganden einen starken Einfluss auf die Aufarbeitung und die Reaktionsbedingungen hat. Sind die Phenanthroline in 2,9-Stellung substituiert, so verlängert sich die Reaktionszeit, die Temperatur muss erhöht werden und die Aufarbeitung der Produkte wird erschwert. Ebenso sind die Redoxeeigenschaften dieser Verbindungen im Wesentlichen vom Substitutionsmuster abhängig. Ist der Ligand in 2,9-Stellung unsubstituiert, so findet ein reversibler Reduktionsprozess statt, der eindeutig ligand- und nicht metallzentriert ist. Bei den 2,9-Dimethyl-substituierten Komplexen ist diese Reduktion hingegen nicht mehr reversibel.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 2.2.1.** Phenanthrolin-dichloroplatin(II)-Komplexe von *Fanizzi* und *Natile*.<sup>[7]</sup>

Anstatt den zuvor gezeigten Phenanthrolinliganden verwendeten *McInnes* und *Yellowlees* verschiedene in 4,4'-Stellung substituierte 2,2'-Bipyridine zur Komplexierung des Dichloroplatin(II)-Fragments. Durch Umsetzung der Diiminliganden mit  $K_2PtCl_4$  konnten die so synthetisierten Verbindungen elektrochemisch und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Substitution die energetische Lage der LUMOs um mehr als ein Elektronenvolt verschieben lässt. Somit konnten die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften gezielt verändert werden.<sup>[5]</sup>

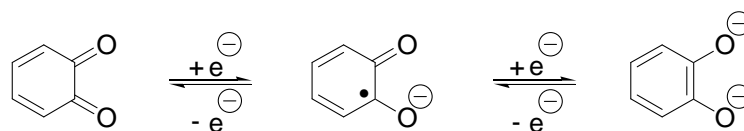
Platin(II)-Komplexe mit einem Diiminliganden sind bei Raumtemperatur meist nicht lumineszent. Der Grund für dieses Verhalten liegt sehr oft in der hohen Dichte von metallzentrierten d-d-Zuständen, welche eine effektive strahlungsfreie Desaktivierung ermöglichen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien entwickelt, die zu emittierenden Platin(II)-Verbindungen mit Diiminliganden führten. Ein Weg beruht auf dem Prinzip, die energetische Lage der d-d-Zustände zu erhöhen. Dies kann zum Beispiel durch das Einführen von Liganden mit einem starken Ligandenfeld geschehen, hier sind besonders Acetylide oder Cyano-Liganden zu erwähnen. Eine weitere Möglichkeit ist die Modifizierung der Diiminliganden. Hier ist es notwendig, die Art des niedrigsten angeregten Zustands zu ändern, anstatt einem Metall-Ligand-/Ligand-Ligand-Charge-Transfer (MLCT/LLCT) sollte ein Intraligand-Charge-Transfer (ILCT) oder  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang stattfinden.<sup>[22]</sup>

Als Beispiel dienen hier Pt(dithiolato)(diimin)-Komplexe, welche lumineszent sind, wohingegen die analogen Pt(diolato)(diimin)- und Pt(catecholato)(diimin)-Komplexe bei Raumtemperatur nicht lumineszieren.<sup>[20-23]</sup>



### 2.3 Nicht-unschuldige Liganden

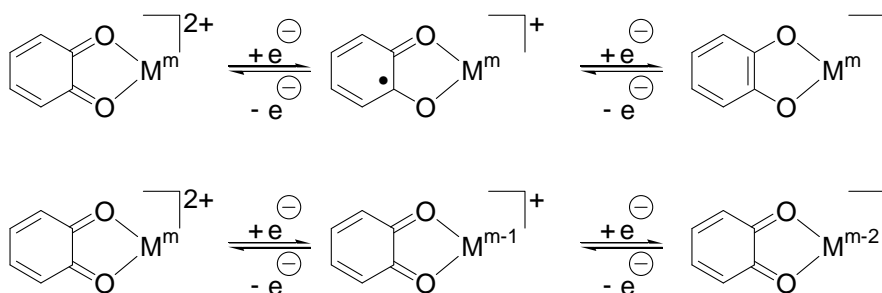
Das Prinzip des nicht-unschuldigen (non-innocent) Liganden wurde erstmalig 1966 von *Jørgensen* verwendet, wobei er solche Liganden als unschuldig (innocent) bezeichnet, die eine eindeutige Bestimmung der Oxidationsstufe des komplexierten Metalls erlauben.<sup>[73]</sup> Nicht-unschuldige Liganden sind selbst redoxaktiv, dies führt zu einer nicht eindeutigen Betrachtungsweise in ihren Komplexverbindungen. Es kann sowohl der Ligand, als auch das komplexierte Metallion oxidiert beziehungsweise reduziert werden. Genau hier liegt die Schwierigkeit in der Beschreibung solcher Verbindungen.



**Abbildung 2.3.1.** Reduktion von Chinon zu Semichinonat und weiter zu Catecholat.

In Abbildung 2.3.1 ist die Reduktion des nicht-unschuldigen Liganden *o*-Benzochinon gezeigt. Ein-Elektronen-Reduktion führt zu dem entsprechenden Semichinonat. Weitere Ein-Elektronen-Reduktion führt zum Catecholat. Ist der Ligand hingegen Teil eines Metallkomplexes, so ist diese Reduktionsreihe nicht mehr so einfach zu betrachten, da jetzt unterschieden werden muss, ob der Ligand oder das Metall reduziert wird. In Abbildung 2.3.2 ist die Reduktion (bzw. Oxidation) eines Metallkomplexes mit einem koordinierten Benzochinon-/Semichinon-/Catecholatl-Liganden gezeigt. Im oberen Teil der Abbildung finden die Elektronenübertragungen nur im Liganden statt und das komplexierte Metall behält seine Oxidationsstufe bei. Im unteren Teil findet die Übertragung der Elektronen hingegen am Metall statt, hier behält der Ligand seine „Oxidationsstufe“ und das Zentralion wird reduziert bzw. oxidiert.

Die in Abbildung 2.3.2 gezeigten Formulierungen sind zwei Extremfälle für eine Redoxreaktion, welche entweder liganden- (oberer Teil) oder metallzentriert (unterer Teil) abläuft. Welche der beiden Formulierungen eher zutrifft, ist abhängig von dem verwendeten System und häufig diskussionsbedürftig, da gerade bei Systemen mit nicht-unschuldigen Liganden eine eindeutige Zuordnung nicht vorhersagbar ist.

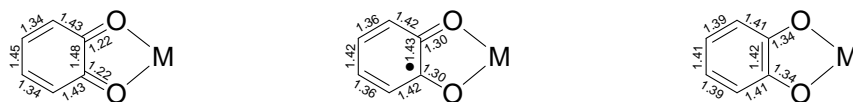


**Abbildung 2.3.2.** Reduktion eines Benzochinonkomplexes, bzw. Oxidation eines Catecholatokomplexes. Oben: Der Ligand ist das Redoxsystem. Unten: Das Metall ist das Redoxsystem.

Bei Systemen mit mehrdeutigen Oxidationsstufenverhältnissen gibt es eine Anzahl physikalischer Analysemethoden, welche zu Rate gezogen werden können. Hat man hingegen nur wenige Methoden zur Hand, sollte man vorsichtig mit der Schlussfolgerung sein, da zum Beispiel eine zweistufige Elektronentransferreaktion eines nicht-unschuldigen Liganden elektrochemisch nicht von einem metallzentrierten Zweistufen-Elektronentransferprozess mit einer gemischtvalenten Zwischenstufe unterschieden werden kann.<sup>[74]</sup>

Als geeignete Methoden zur eindeutigen Bestimmung des Sachverhaltes dienen zum Beispiel:<sup>[38,39,74,75,76,77,78,79]</sup>

- Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)
- Resonanzramanspektroskopie (RR)
- Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)
- Absorptionsspektroskopie (UV/Vis/NIR)
- Magnetischer Cirkulardichroismus (MCD)
- Dichtefunktionaltheorie (DFT).

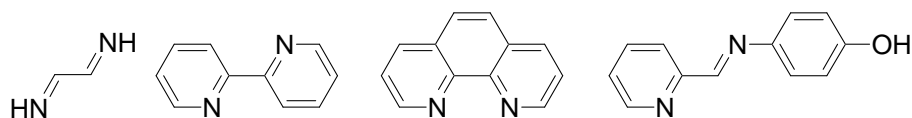


**Abbildung 2.3.3.** Typische Bindungslängen (in Å) in koordinierten *o*-Benzochinon-/ *o*-Semichinonato-/ *o*-Catecholato-Liganden.<sup>[79]</sup>

Besitzen die nicht-unschuldigen Liganden koordinierte Sauerstoff-Atome, so ist die Röntgenstrukturanalyse eine sehr gute Methode um die Oxidationsstufe zu klären. Typische Bindungslängen im Benzochinon-/Semichinon-/Catecholol-System sind in Abbildung 2.3.3 zu sehen. Betrachtet man den Übergang von Catecholol über Semichinon zu Benzochinon, so kann man zwei signifikante Veränderungen feststellen. Erstens werden die C–O-Bindungen deutlich elongiert und zweitens findet bei den C–C-Bindungen ein Übergang von nahezu gleich langen, typisch aromatischen Bindungslängen zu alternierenden Abständen statt.<sup>[79]</sup>

Neben den typischen Dioxolenliganden zählen auch die analogen Schwefel-Derivate zu den nicht-unschuldigen Liganden. Hier sind besonders die Dithiolenliganden und ihre Übergangsmetallkomplexe zu erwähnen, da sie in einem besonderen Blickpunkt der Forschung stehen. Das besondere Interesse an der Erforschung der Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse liegt nicht zuletzt darin begründet, dass solche Verbindungen in den Bindungstaschen von Metalloproteinen vorkommen.<sup>[80,81]</sup>

Neben den Dithiolenliganden gibt es noch die große Gruppe mit Stickstoff als Donoratom. Die in Abbildung 2.3.4 gezeigten Diiminliganden (und ihre substituierten Derivate) leiten sich formal gesehen von 1,4-Diazabuta-1,3-dien (DAD) ab. Sie können als klassische (unschuldige) Liganden an Zentralatome koordinieren (siehe auch Kapitel 2.2) oder ebenfalls ebenfalls als nicht-unschuldigen Liganden fungieren.



**Abbildung 2.3.4.** Von 1,4-Diazabuta-1,3-dien (DAD) abgeleitete Diiminliganden.

Durch Reduktion von Tetracarbonyldiiminmetall-Verbindungen von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) werden die koordinierten Diiminliganden ebenfalls nicht-unschuldig.<sup>[82]</sup>

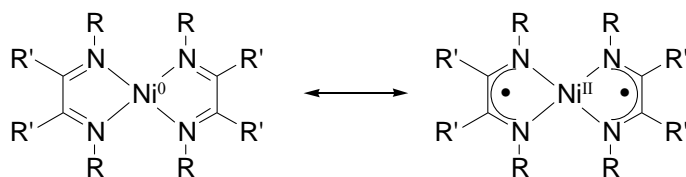


Abbildung 2.3.5. Ein Ni<sup>0</sup>- oder Ni<sup>II</sup>-Komplex?<sup>[83]</sup>

Die Arbeitsgruppe von *J. Sundermayer* beschäftigte sich ebenfalls mit nicht-unschuldigen Diiminliganden. Diese häufig perfluorierten und von DAD abgeleiteten Liganden sind zumeist sterisch sehr anspruchsvoll.<sup>[83,84]</sup>

Ebenfalls von DAD abgeleitete Liganden werden in der Arbeitsgruppe von *Grützmacher* verwendet. Der in Abbildung 2.3.6 gezeigte tetradentate Diiminligand 1,4-Bis(*5H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl)-1,4-diazabuta-1,3-dien kann mit Iridium(I)- oder Rhodium(I)-Salzen umgesetzt werden, wobei man ein Komplexkation erhält, das mit Zink zu der entsprechenden Neutralverbindung reduziert werden kann. In diesen wasserstabilen und paramagnetischen Komplexen kann man dem Zentralatom nun, abhängig von der Formulierung des Liganden als Neutralteilchen oder organisches  $\pi$ -Radikalanion, die Oxidationsstufe 0 oder +I zuschreiben. Durch DFT-Rechnungen und ESR-Messungen konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Beschreibung mit einem koordinierten  $\pi$ -Radikalanion am zutreffendsten ist.<sup>[85]</sup>

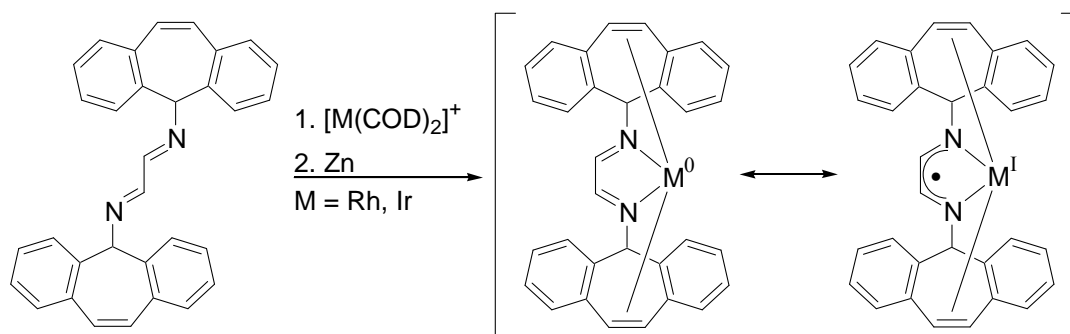
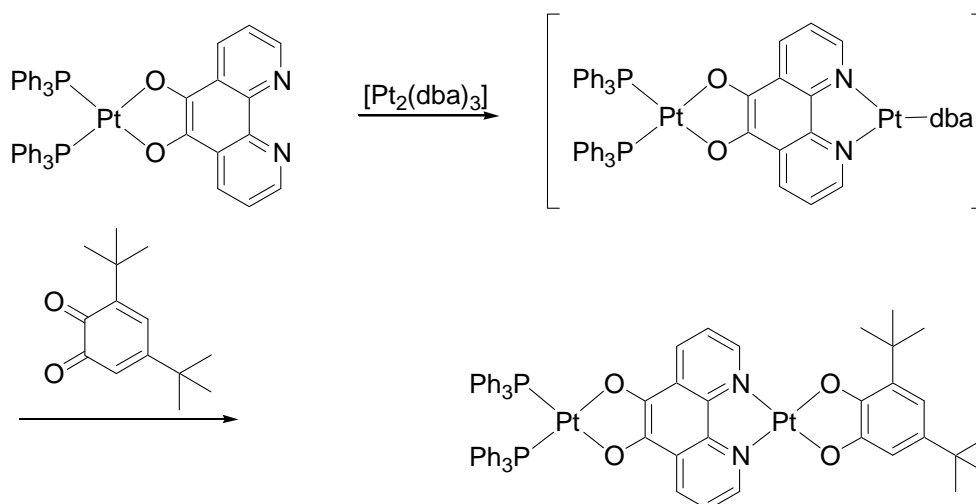


Abbildung 2.3.6. Synthese der wasserstabilen paramagnetischen Komplexe von *Grützmacher*.<sup>[85]</sup>

## 2.4 Diiminplatin(II)-Verbindungen mit nicht-unschuldigen Dioxolen-Liganden

*Pierpont* gelang es dinukleare Platin(II)-Komplexe zu synthetisieren, indem er niedervalente Platinverbindungen (Oxidationsstufe 0) mit *o*-Chinonen umsetzte. Die organischen Liganden reagierten in einer oxidativen Addition, wobei das Platinzentrum von 0 nach +II oxidiert und das Chinon zum entsprechenden Catecholat reduziert wird. In Abbildung 2.4.1 ist die Koordination eines Dibenzylidenacetonplatin(0)-Fragments an einen verbrückendes Diiminliganden gezeigt. Die hierbei entstehende Platin(0)-Zwischenstufe wurde nicht isoliert, sondern direkt mit einem *o*-Benzochinon umgesetzt. Durch oxidative Addition wurde ein dinuklearer Platin(II)-Komplex erhalten.<sup>[86]</sup>

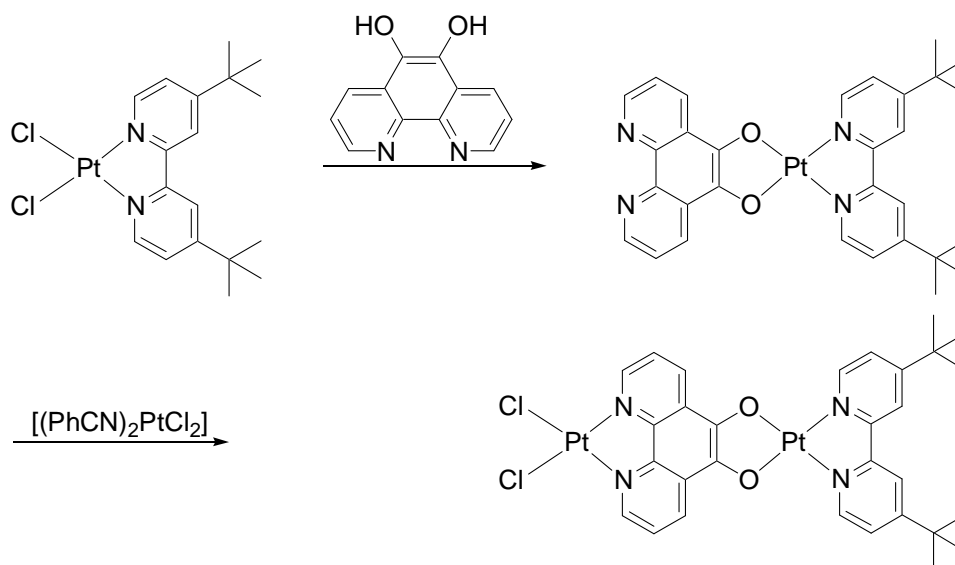


**Abbildung 2.4.1.** Einführung des Dioxolenliganden mittels oxidativer Addition.<sup>[86]</sup>

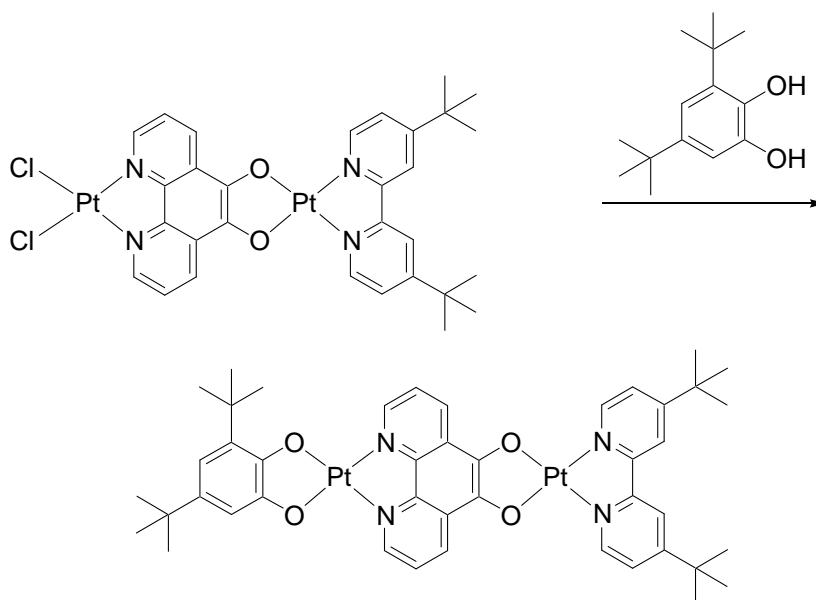
Auch wenn *Pierpont* in dieser Veröffentlichung nicht explizit von nicht-unschuldigen Liganden spricht, sind in dem zweikernigen Komplex zwei potentiell nicht-unschuldige Liganden enthalten, nämlich der terminale *o*-Catecholato- und der verbrückende Phenanthrolindiolatoligand.

Analog zu den zuvor gezeigten oligonuklearen Komplexen von *Pierpont* konnte *Eisenberg* strukturell ähnliche Verbindungen synthetisieren. Er verwendete 5,5'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (dbbpy) mit einem komplexierten Dichloroplatin(II)-Fragment als Ausgangsverbindung. Als Brückenligand wählte er Phenanthrolindiolat. Dieser konnte unter basischen Bedingungen und HCl-Abspaltung eingeführt werden. Da der

Brückenligand eine zweite Koordinationsseite besitzt, die Diimineinheit, wurde der Komplex mit  $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$  umgesetzt. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 2.4.2 gezeigt.



**Abbildung 2.4.2.** Synthese eines ein- und zweikernigen Platin(II)-Komplexes.

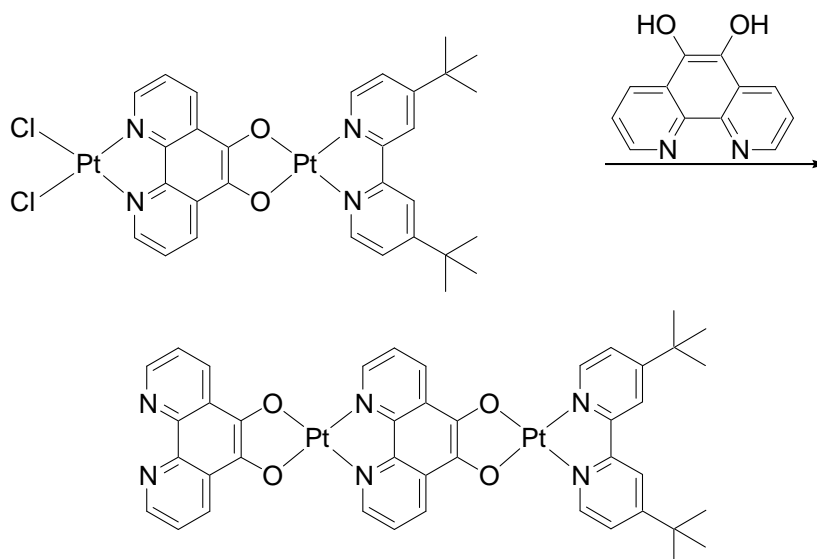


**Abbildung 2.4.3.** Zweikerniger Platin(II)-Komplex mit zwei nicht-unschuldigen Liganden.

Dieser zweikernige Platin(II)-Komplex besitzt ein Dichloroplatin(II)-Fragment und kann somit weitere Folgereaktionen eingehen. Durch Substitution der beiden

Chloroliganden können nun weitere nicht-unschuldige Liganden eingeführt werden. *Eisenberg* konnte durch diese Reaktionsfolge zum Beispiel ein 3,5-Di-*tert*-butylbenzocatecholato-Fragment (Abbildung 2.4.3) einführen.

Abbildung 2.4.4 zeigt die Umsetzung mit einem weiteren Molekül Phenanthrolindiol. Dieser zweikernige Komplex besitzt nun eine weitere Diimineinheit und könnte somit zu einem dreikernigen Platin(II)-Komplex umgesetzt werden. Jedoch zeigte sich schon bei dem zweikernigen Dichlorokomplex eine äußerst geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, was zu einer Einschränkung in der Charakterisierung führte. Das Problem der Schwerlöslichkeit wurde durch die Umsetzung mit dem zweiten verbrückenden Liganden noch verstärkt.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 2.4.4.** Zweikerniger Platin(II)-Komplex mit einer freien Koordinationsseite.

Anknüpfend an die Arbeiten von *Pierpont* und *Eisenberg* konnten in meiner Diplomarbeit mono- und dinukleare Platin(II)-Komplexe synthetisiert werden. Ausgehend vom Diiminliganden **H-1**, welcher eine OH-Gruppe zur Immobilisierung an einer Festphase besitzt, wurde dieser mit Tris(norbornen)platin(0) umgesetzt. Die hierbei entstandene Platin(0)-Zwischenstufe, welche nicht isoliert wurde, konnte mit Phenanthrolindion in einer oxidativen Addition zu einem Platin(II)-Komplex umgesetzt werden. Diese Verbindung besitzt eine freie Koordinationsseite am verbrückenden Catecholatligenanden. Hieran konnte nun ein weiteres Catecholatoplatin(II)-Fragment

angefügt werden. Theoretisch könnte diese Synthesesequenz beliebig verlängert werden, wobei sich jedoch zeigte, dass schon der einkernige Komplex eine extrem schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln aufwies. Abbildung 2.4.5 zeigt den Reaktionsverlauf.<sup>[87]</sup>

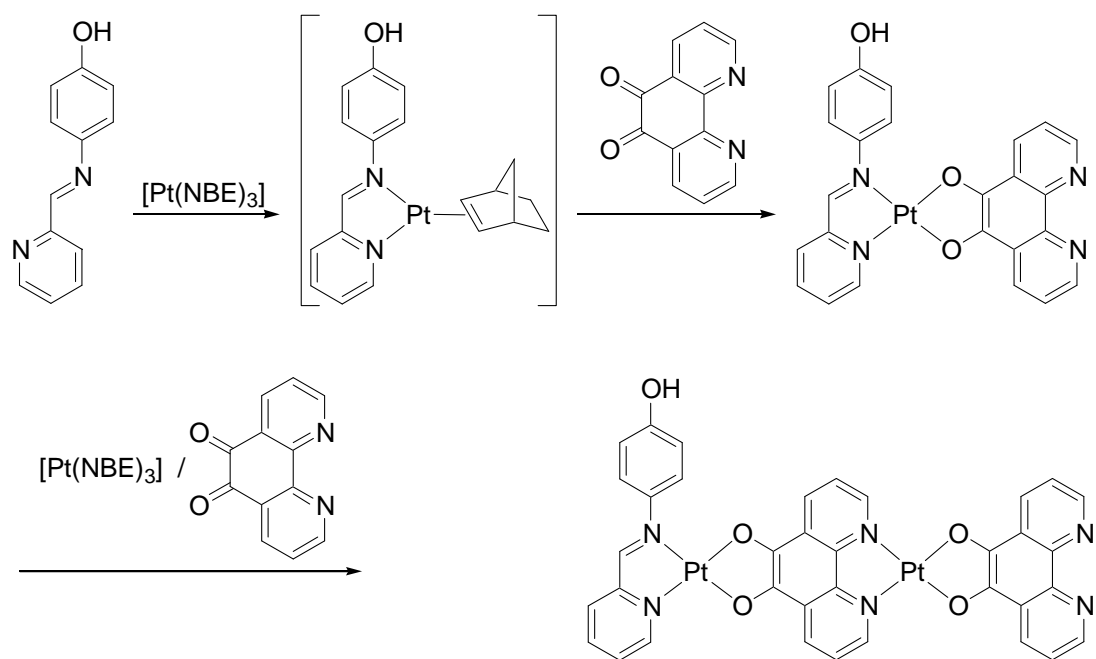


Abbildung 2.4.5. Reaktionsfolge zur Synthese mono- und dinuklearer Komplexe.



## 2.5 Molekulare Photokatalysatoren

Nicht zuletzt durch die Arbeiten von Grätzel<sup>[88]</sup> konnte schon sehr früh gezeigt werden, dass durch die Verwendung heterogener Katalysatoren eine Wasserstoffgewinnung aus Wasser möglich ist. Da durch die Energiekrisen die Erzeugung von H<sub>2</sub> (ein ohne CO<sub>2</sub>-Emission verbrennendes Gas) ein sehr aktuelles Forschungsgebiet ist, beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen mit diesem Thema.<sup>[89,90]</sup> Insbesondere steht hierbei die H<sub>2</sub>-Gewinnung durch Photokatalyse im Fokus.<sup>[91,92,93]</sup>

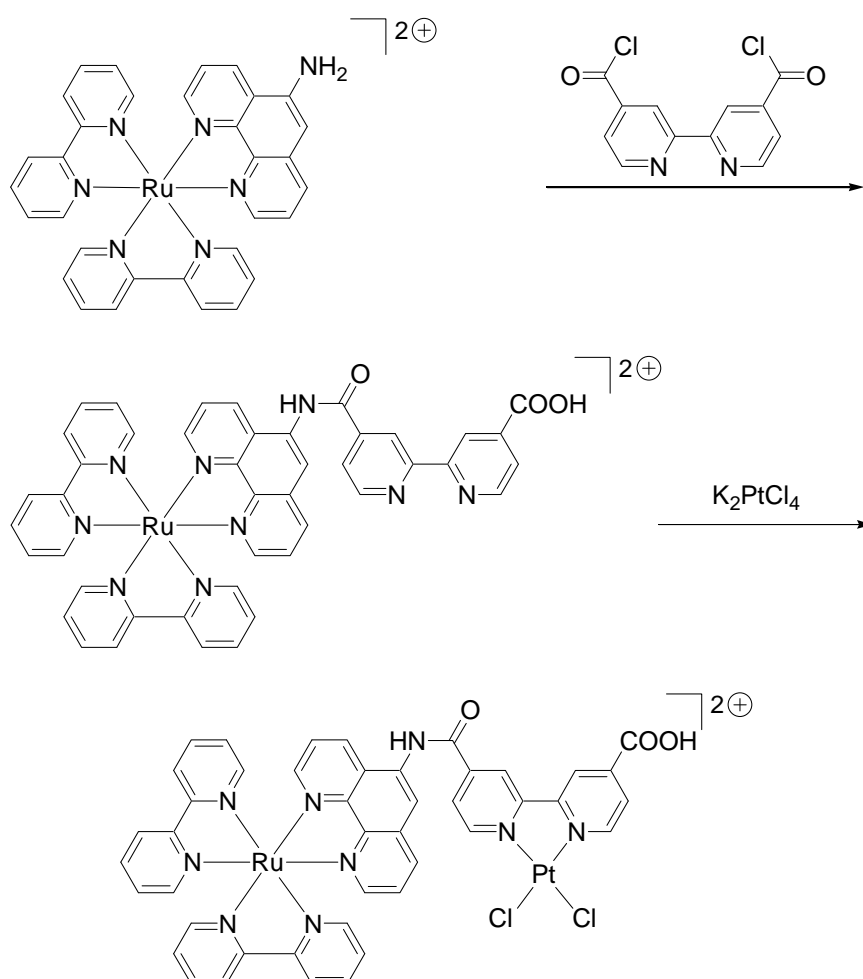
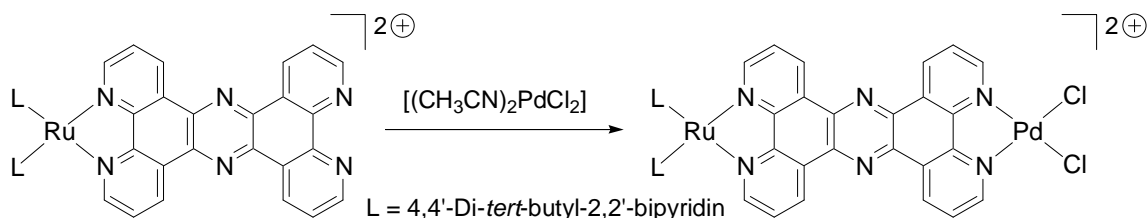


Abbildung 2.5.1. Synthese des RuPt-Photokatalysators von Sakai.<sup>[91]</sup>

Sakai verwendete einen oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplex mit zwei Bipyridinliganden und einem Amino-substituierten Phenanthrolinliganden, welcher mit einem Bipyridindisäurechlorid umgesetzt wurde. An die nun freie Koordinationsstelle des

Komplexes konnte ein Dichloroplatin(II)-Fragment koordiniert werden, so dass ein RuPt-Photokatalysator erhalten wurde. Dieser diente zu einer Licht-induzierten EDTA-Reduktion von Wasser und somit der Erzeugung von elementarem Wasserstoff.<sup>[91]</sup>

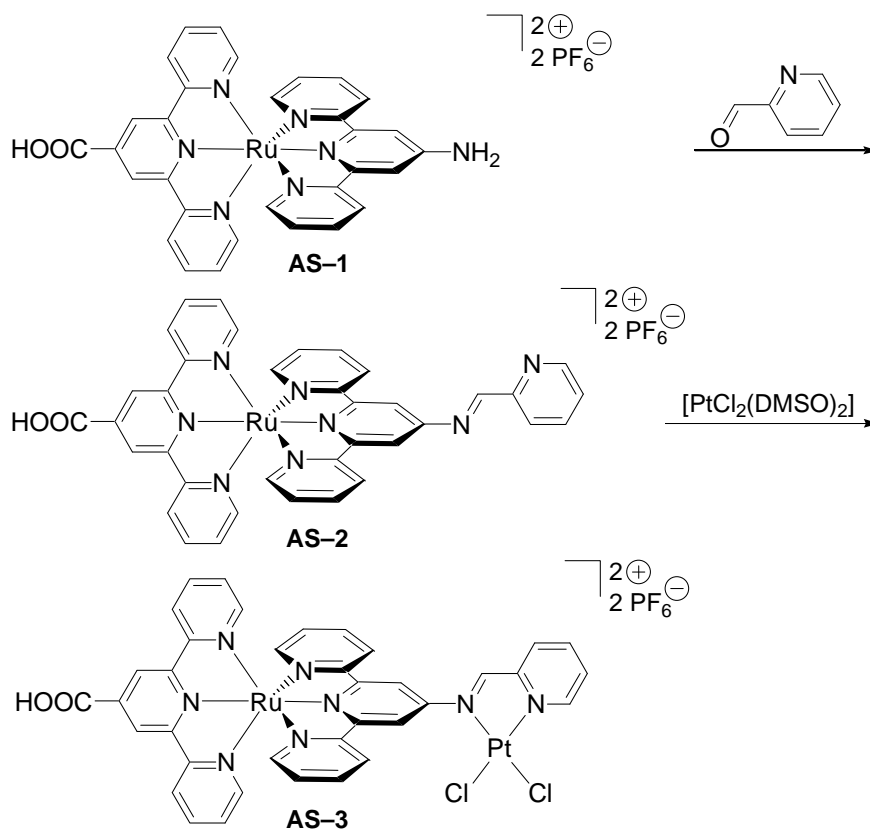


**Abbildung 2.5.2.** Synthese des RuPd-Photokatalysators von *Rau*.<sup>[92]</sup>

Der Photokatalysator der Arbeitsgruppe von *Rau* (siehe Abbildung 2.5.2) konnte durch Koordination eines Dichloropalladium(II)-Fragments an die Diimineinheit eines Bis(bipyridin)phenazinruthenium(II)-Komplexes erhalten werden. Dieser Komplex war in der Lage, Tolan zu Stilben zu reduzieren. Dies gelang durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 470$  nm unter Zusatz von Triethylamin. Der gezeigte RuPd-Komplex wies einige wichtige strukturelle Eigenschaften auf, die seine Eignung als Photokatalysator bestimmten. Der Komplex bestand aus drei verschiedenen Bausteinen, deren Zusammenwirken zur Photokatalyse nötig war. Erstens war ein photoaktives Ruthenium(II)-Fragment, welches als Lichtsammler wirken konnte, vorhanden.<sup>[93]</sup> Zweitens kam eine Dichloropalladium(II)-Einheit zum Einsatz, welche katalytische Aktivität aufwies. Drittens wurde zu Verbindung der Metallionen ein Phenazinligand gewählt, welcher ein reduzierbares konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufwies.

In unserer Arbeitsgruppe wurde versucht, einen potentiellen Photokatalysator zur  $H_2$ -Erzeugung zu synthetisieren. Anlehnend an die Arbeiten von *Rau*<sup>[92]</sup> und *Sakai*<sup>[91]</sup> wurde ein Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplex (**AS-1**) durch eine *Schiff*'sche Basenkondensation mit einem Diiminfragment verknüpft (**AS-2**). Durch Koordination eines Dichloroplatin(II)-Fragments konnte der potentielle Photokatalysator **AS-3** erhalten werden (siehe Abbildung 2.5.3).<sup>[94]</sup> Der Komplex **AS-3** wies alle drei zuvor beschriebene Merkmale des Photokatalysators von *Rau* auf, es war ein photoaktives  $Ru^{II}$ - und ein katalytisch aktives  $PtCl_2$ -Fragment, sowie ein verbindendes konjugiertes

$\pi$ -Elektronensystem vorhanden. Somit könnte **AS-3** photokatalytisch aktiv sein, was es experimentell und theoretisch zu untersuchen galt.



**Abbildung 2.5.3.** Synthese des potentiellen RuPt-Photokatalysators **AS-3** von Heinze.<sup>[94]</sup>



### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Dichloroplatin(II)-Komplexe

Zur Komplexierung der Platinfragmente sollte ein Diiminligand dienen, der sich einfach synthetisieren lässt und gleichzeitig die Möglichkeit bietet, ihn an einem Polymer zu immobilisieren.

In unserer Arbeitsgruppe hat sich hierfür der in Abbildung 3.1.1 gezeigte Ligand 4-[(Pyridin-2-yl-methylen)amino]phenol (**H-1**) als geeignet erwiesen. Die Synthese verläuft in Essigester unter Zusatz von Magnesiumsulfat, wobei *p*-Aminophenol mit 2-Pyridincarbaldehyd unter Wasserabspaltung kondensiert wird. Man erhält die *Schiff*'sche Base **H-1** als gelben Feststoff.<sup>[41b]</sup>

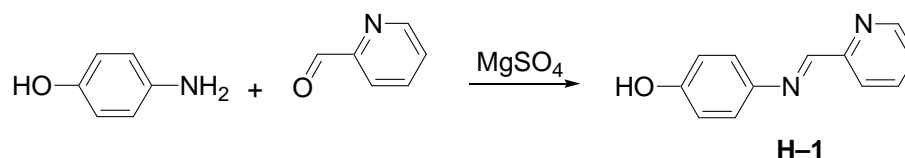


Abbildung 3.1.1. Synthese des Diiminliganden **H-1**.

Zur Verbesserung der Löslichkeit und für Vergleichszwecke kann Ligand **H-1** an der Hydroxygruppe funktionalisiert werden. In einer 1975 von *Tanaka* beschriebenen Synthese konnte die OH-Gruppe von **H-1** formal durch eine Methoxygruppe substituiert werden. Die Synthese von **Me-1**, siehe Abbildung 3.1.2, erfolgt analog zu der des Diiminliganden **H-1**. Durch die Umsetzung von *p*-Aminoanisol mit 2-Pyridincarbaldehyd in Ethanol erfolgt eine Wasserabspaltung und man erhält die *Schiff*'sche Base 4-[(Pyridin-2-yl-methylen)amino]anisol (**Me-1**) als orangefarbener Feststoff.<sup>[95]</sup>

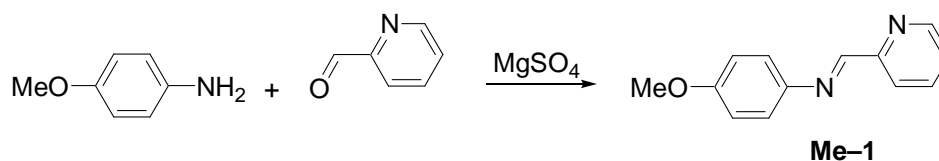


Abbildung 3.1.2. Synthese des Diiminliganden **Me-1**.

Sowohl Ligand **H-1** als auch **Me-1** besitzen eine Diimineinheit, die in der unkoordinierten Form *transoid* vorliegt. Dies kann sowohl NMR-spektroskopisch (NOESY) als auch mit Hilfe von DFT-Rechnungen gezeigt werden. Zur Komplexierung von Metallfragmenten ist es jedoch nötig, dass die Liganden eine *cisoid* Form annehmen. Die Energiebarriere, welche für diese Geometrieänderung überwunden werden muss, kann mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ)<sup>[96]</sup> bestimmt werden. Für den Liganden **H-1** erhält man das in Abbildung 3.1.3 gezeigte Rotationsprofil. Durch Variation des Torsionswinkels  $\alpha$  (N–C–C–N-Diederwinkel) erkennt man bei  $\alpha = 180^\circ$  ein Energieminimum, welches der *transoiden* Konformation entspricht. Erwartungsgemäß ist die *cisoid* Konformation energetisch benachteiligt und liegt um etwa  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  höher. Für diese Konformationsänderung muss ein Energiebarriere von  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$  überwunden werden. Das Rotationsprofil des Diiminliganden **Me-1** sieht entsprechend aus, es hat ein Minimum bei  $\alpha = 180^\circ$ , die *cisoid* Konformation liegt etwa  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  über der *transoiden* und die Energiebarriere beträgt ebenfalls  $42 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

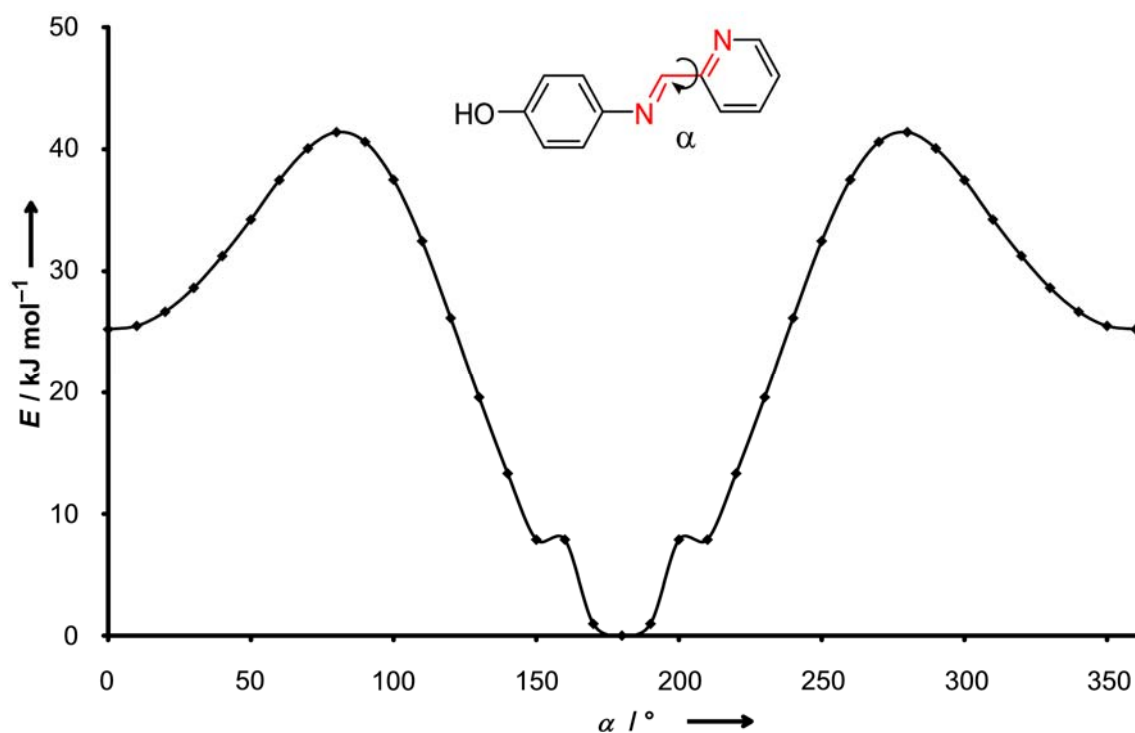


Abbildung 3.1.3. Rotationsprofil (B3LYP/LANL2DZ) von **H-1** bei Variation des Torsionswinkels  $\alpha$ .

Durch NOESY-Experimente kann ebenfalls gezeigt werden, dass die beiden Liganden **H-1** und **Me-1** in einer *transoiden* Konformation vorliegen. Das Fehlen eines Korrelationspeaks für die Protonensignale H6 und H8 (zur Benennung der Atome siehe Abbildung 3.1.7 und 3.1.8), sowie eine Röntgenstrukturanalyse von **H-1**,<sup>[41d]</sup> belegen eindeutig das Vorliegen in der *transoiden* Konformation.

Zur Synthese der Dichlorokomplexe **H-2** und **Me-2** setzt man die entsprechenden Diiminliganden **H-1** bzw. **Me-1** in wässriger Salzsäure mit Kaliumtetrachloroplatinat um. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 100°C werden die ausgefallenen orangefarbenen Feststoffe aus dem erkalteten Ansatz abfiltriert und anschließend mit Wasser, kaltem Methanol und Diethylether gewaschen. Die Verbindungen **H-2** und **Me-2** werden in Ausbeuten von 78 bzw. 68 % isoliert. Die Synthesen der Platin(II)-Komplexe **H-2** und **Me-2** sind in Abbildung 3.1.4 gezeigt.

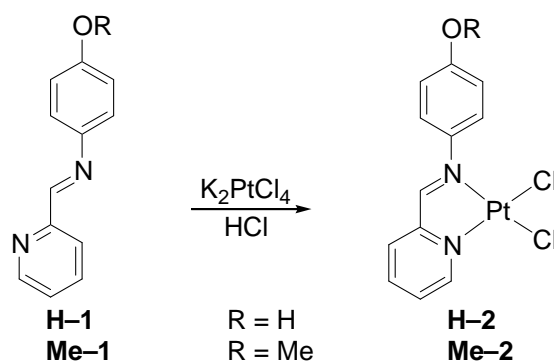


Abbildung 3.1.4. Synthese der Dichlorokomplexe **H-2** und **Me-2**.

Die Identität der Verbindungen konnte zweifelsfrei durch gängige Analyseverfahren geklärt werden. Massenspektrometrische Untersuchungen (FAB+) zeigen die Signale der Molekülionen mit den erwarteten Isotopenverteilungen. Für **H-2** erhält man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 464 [M]^+$  sowie zwei signifikante Signale bei 429 und 392, welche den Molekülionen  $[M-Cl]^+$  und  $[M-2Cl]^+$  zugeordnet werden können. Für die Verbindung **Me-2** erhält man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 478 [M]^+$  und ebenfalls zwei signifikante Fragmentierungssignale bei 443 und 406, welche den Molekülionen  $[M-Cl]^+$  und  $[M-2Cl]^+$  zugeordnet werden können.

Betrachtet man die IR-Spektren der beiden Dichlorokomplexen **H-2** und **Me-2**, so sehen diese erwartungsgemäß recht ähnlich aus. Im fernen Infrarotspektralbereich erkennt man die Signale der symmetrischen und asymmetrischen Pt–Cl-Streckschwingungen. Für **H-2** beobachtet man Signale bei 307 und 334  $\text{cm}^{-1}$ , während für **Me-2** die Banden dieser Signale bei 304 und 343  $\text{cm}^{-1}$  detektiert werden können (siehe Abbildung 3.1.6). Im Bereich höherer Energien zeigt das Spektrum von **H-2** jedoch deutliche Unterschiede. Es werden drei intensive Signale der O–H-Streckschwingungen bei 3559, 3419 und 3109  $\text{cm}^{-1}$  erhalten. Dies deutet auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand von **H-2** hin. Die beiden höherenergetischen Signale können der asymmetrischen (3559  $\text{cm}^{-1}$ ) und der symmetrischen (3419  $\text{cm}^{-1}$ ) Streckschwingung eines an die OH-Gruppe koordinierten Moleküls Wasser zugeordnet werden, wohingegen das Signal bei 3109  $\text{cm}^{-1}$  durch die O–H-Streckschwingung der Hydroxygruppe hervorgerufen wird. Abbildungen 3.1.5 und 3.1.6 zeigen Ausschnitte aus dem IR-Spektrum von **H-2**.

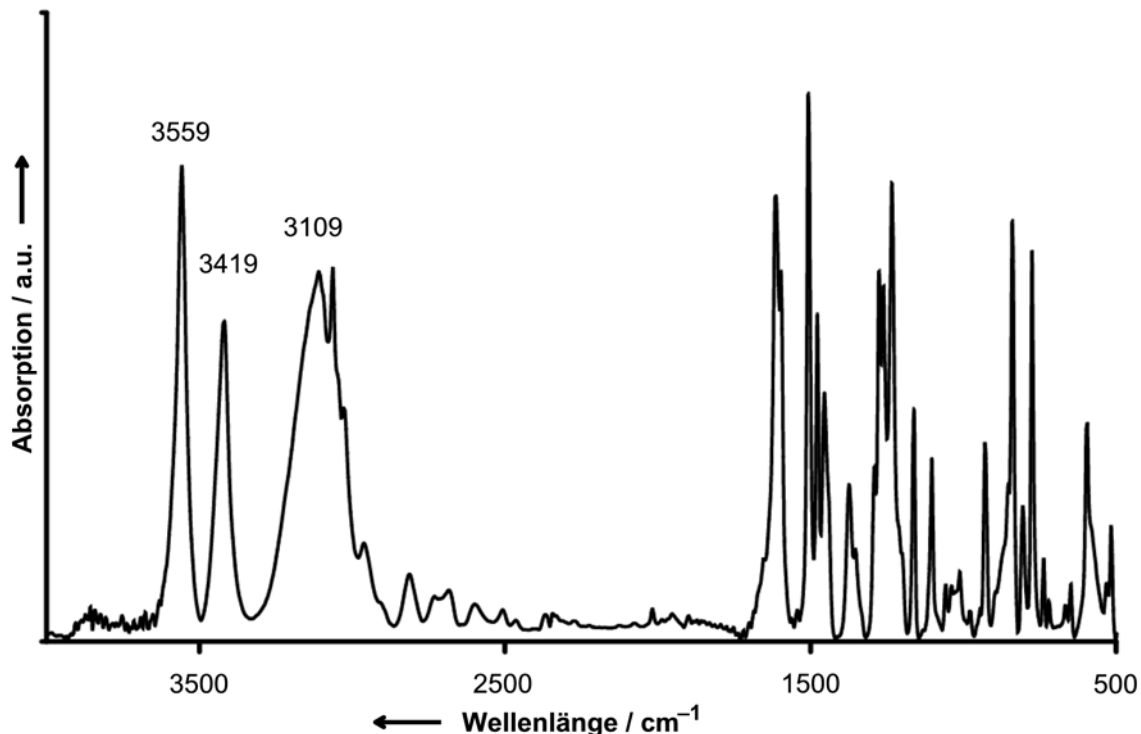


Abbildung 3.1.5: IR-Spektrum mit den O–H-Streckschwingungen von **H-2**.



Die Hypothese eines an die OH-Gruppe koordinierten Moleküls Wassers kann durch thermogravimetrische Untersuchungen bestätigt werden. Für **H-2** erhält man drei definierte Massenverlustschritte. Der erste Schritt findet bei 68°C statt und entspricht dem Verlust eines Moleküls Wasser. Bei 333°C wird ein zweiter Schritt beobachtet, welcher dem Verlust zweier Chloratome zugeordnet werden kann. Im dritten und letzten Schritt findet man bei 459°C den Verlust des Diiminliganden **H-1**. Im Gegensatz hierzu zeigt Komplex **Me-2** bei der thermogravimetrischen Untersuchung nur zwei deutliche Massenverlustschritte. Bei 325°C findet die Abspaltung zweier Chloratome statt während bei 449°C der Verlust des Diiminliganden **Me-1** zu erkennen ist. Für beide Verbindungen erhält man als Rückstand ausschließlich silbrig glänzendes elementares Platin. In Tabelle 3.1.1 sind die Daten der thermogravimetrischen Untersuchungen zusammenfassend dargestellt.

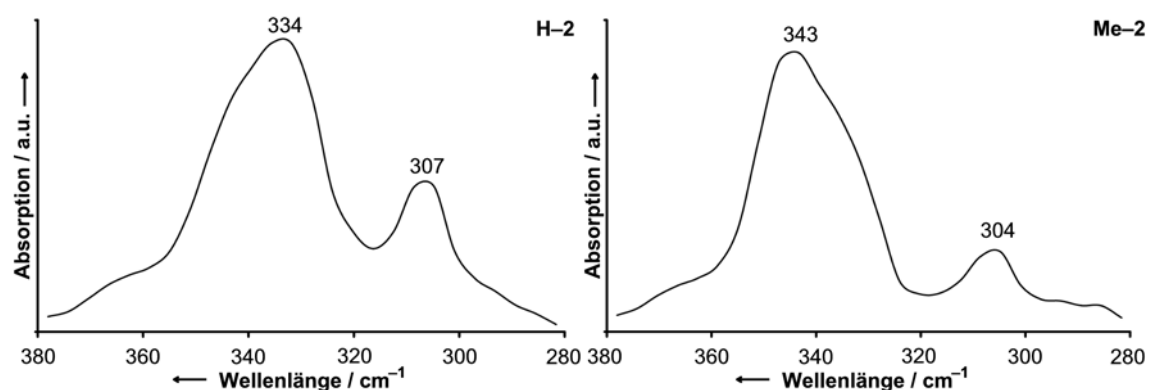


Abbildung 3.1.6: Far-IR-Spektren mit den Pt-Cl-Streckschwingungen von **H-2** und **Me-2**.

Tabelle 3.1.1. Thermogravimetrische Daten von **H-2** und **Me-2** [T in °C;  $\Delta m/m$  (gef./ber.) in %].

	-H <sub>2</sub> O	-2Cl	-Diiminligand
<b>H-2</b>	68; 4.0/3.7	333; 13.2/14.7	457; 44.7/40.9
<b>Me-2</b>	—	325; 14.5/14.8	449; 39.9/44.6

Die erfolgreiche Komplexierung von **H-1** zu **H-2** bzw. von **Me-1** zu **Me-2** zeigt sich ebenfalls durch NMR-spektroskopische Methoden, siehe Abbildungen 3.1.7 und 3.1.8 bzw. Tabelle 3.1.2. Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Diiminliganden **H-1** und **Me-1** mit denen der Komplexe **H-2** und **Me-2**, so fallen einige signifikante Unterschiede auf. Zum einen sind die Signale für die Protonen H6, H8, H9, H10 und H11 deutlich zu tieferem Feld verschoben. Des Weiteren können <sup>195</sup>Pt-Satelliten für die

Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff (H6 und H11) beobachtet werden. Diese Beobachtungen befinden sich in Einklang mit den Befunden von *Fanizzi* und *Natile* für analoge Phenanthrolinplatin(II)-Komplexe.<sup>[7]</sup> Im Fall der Verbindungen **H-2** und **Me-2** können die stärksten Tieffeldverschiebungen für die Signale von H6 und H11 beobachtet werden: 0.78 ppm (**Me-2**) und 0.77 ppm (**H-2**) für H11, sowie 0.63 ppm (**Me-2**) und 0.61 ppm (**H-2**) für H6. Für beide Protonen können Platin-Wasserstoff-Kopplungen beobachtet werden: 80 Hz (**H-2**) und 92 Hz (**Me-2**) für H6 und jeweils 38 Hz (**H-2** und **Me-2**) für H11. Die restlichen Signale der Pyridinringe erfahren eine Koordinationsverschiebung von bis zu 0.50 ppm ohne erkennbare <sup>195</sup>Pt-Satelliten. Die <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzen erscheinen bei -2302 ppm (**H-2**) und -2305 ppm (**Me-2**) und belegen damit ebenfalls die erfolgreiche Komplexierung des Dichloroplatin(II)-Fragments, wobei die Signale in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich liegen<sup>[8,43c,97]</sup> und das Signal der Platinvorstufe ebenfalls in einem anderen Bereich liegt (-1614 ppm).

Durch Diffusion von Diethylether in gesättigte Lösungen von **H-2** bzw. **Me-2** in DMSO konnten Einkristalle erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Abbildung 3.1.9 zeigt die molekularen Strukturen der Dichlorokomplexe **H-2** und **Me-2**.

Im Hydroxy-funktionalisierten Komplex **H-2** zeigt sich, in Analogie zu den thermogravimetrischen Experimenten und IR-Spektren, dass ein Solvensmolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung an die OH-Gruppe koordiniert ist. Da **H-2** aus DMSO auskristallisiert wurde, ist in der Kristallstruktur kein Wassermolekül, sondern ein Molekül DMSO gebunden. Der Abstand der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 beträgt 2.68(5) Å. Dies deutet auf eine recht starke Wasserstoffbrückenbindung hin.

**Tabelle 3.1.2.** Ausgewählte chemische Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR (in ppm) und <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungen (in Hz, in Klammern) von **H-1**, **H-2**, **Me-1** und **Me-2** erhalten in DMSO-D<sub>6</sub>.

	H11	H6	H8	H9	H10
<b>H-1</b>	8.69	8.60	8.12	7.91	7.48
<b>H-2</b>	9.46 (38)	9.21 (80)	8.18	8.41	7.94
<b>Me-1</b>	8.69	8.62	8.14	7.93	7.49
<b>Me-2</b>	9.47 (38)	9.25 (92)	8.20	8.42	7.96

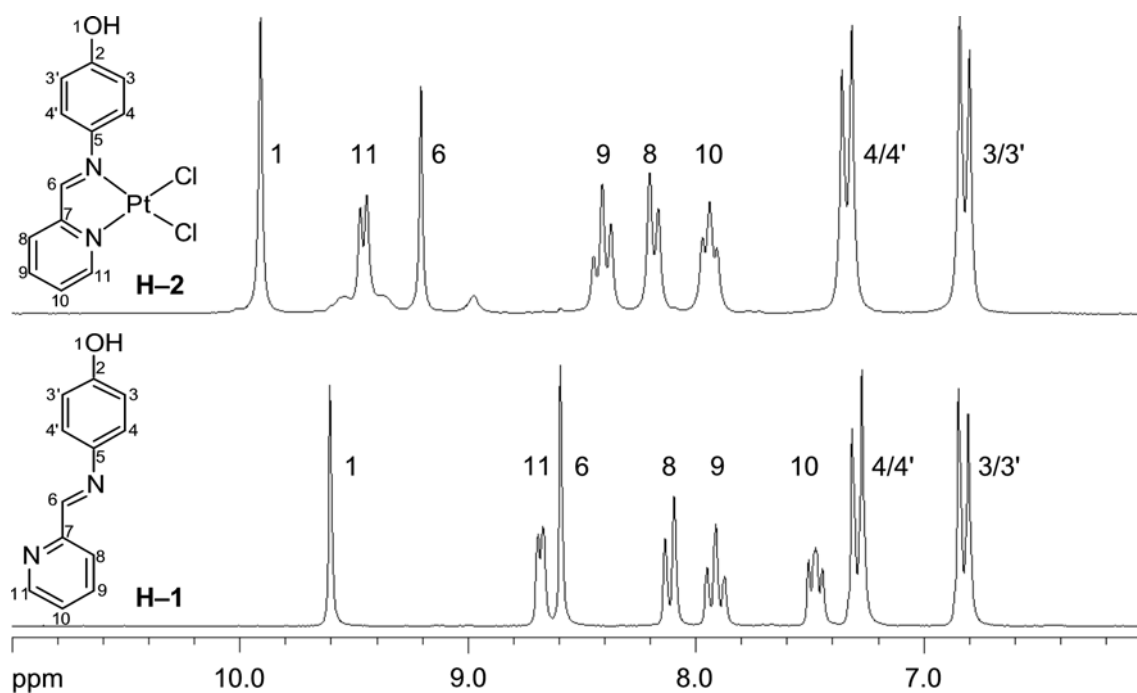


Abbildung 3.1.7. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **H-1** (unten) und **H-2** (oben) in DMSO-D<sub>6</sub>.

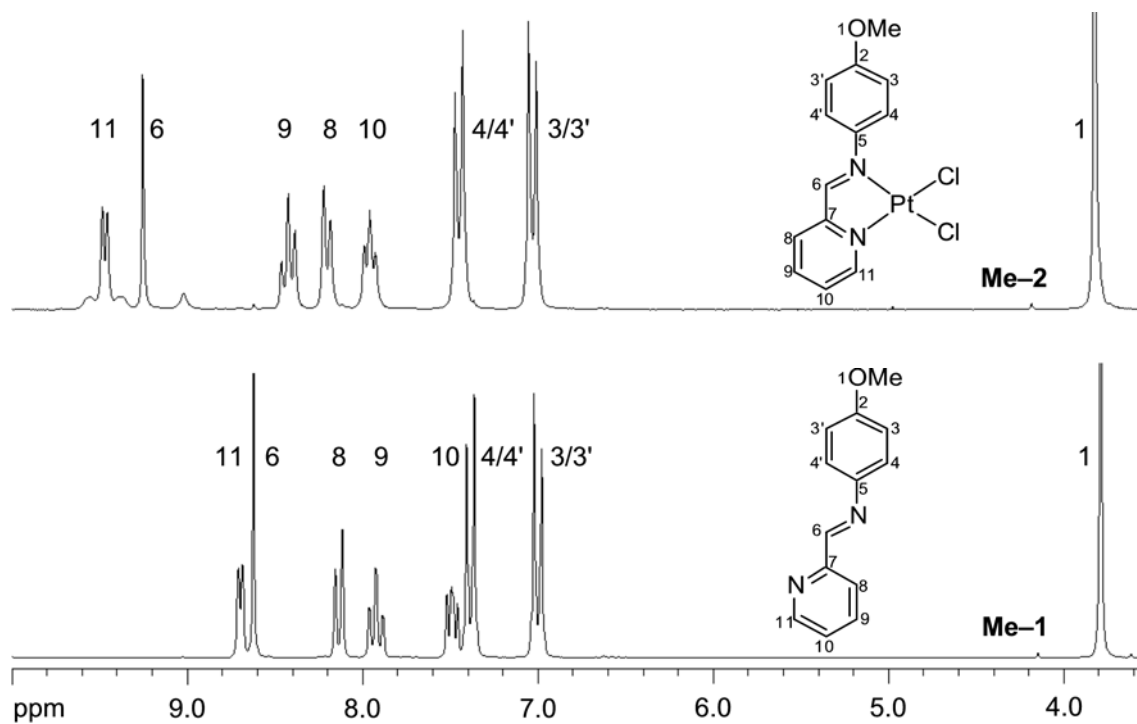


Abbildung 3.1.8. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **Me-1** (unten) und **Me-2** (oben) in DMSO-D<sub>6</sub>.

Wie für d<sup>8</sup>-Übergangsmetallionen erwartet, liegt das Platin(II)-Zentrum in einer nahezu quadratisch-planaren Umgebung, wenn man die primäre Koordinationssphäre (PtCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)

betrachtet. Die Summe der Winkel um das Metall beträgt für **H-2** bzw. **Me-2** jeweils  $360^\circ$ . Aufgrund der chelatisierenden Natur der Diiminliganden können leichte Verzerrungen von der idealen Geometrie beobachtet werden. Dies führt, im Vergleich zum Idealfall von  $90^\circ$ , zu einer Verkleinerung der Winkel  $N1-Pt1-N2$  mit  $81.2(5)^\circ$  für **H-2** und  $80.0(2)^\circ$  für **Me-2**. Zusätzlich kann eine Aufweitung der  $N-Pt1-Cl$ -Winkel beobachtet werden, wohingegen die Winkel  $Cl1-Pt1-Cl2$  nahezu  $90^\circ$  betragen. Durch den unterschiedlichen *trans*-Einfluss der beiden Stickstoffatome sind die  $Pt1-Cl1$ -Bindungslängen gegenüber den entsprechenden  $Pt1-Cl2$ -Bindungslängen leicht elongiert. In Tabelle 3.1.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

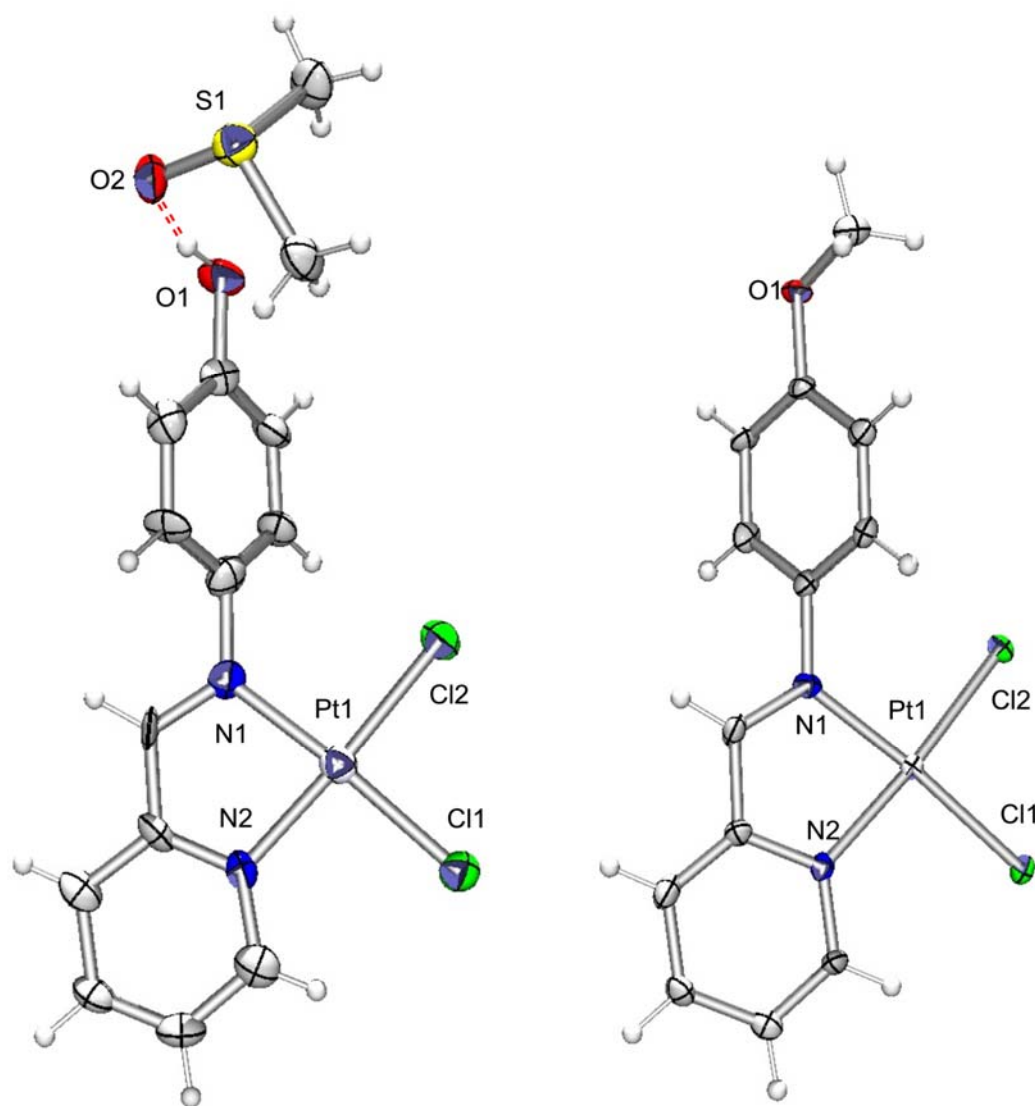


Abbildung 3.1.9. Kristallstrukturen der Dichlorokomplexe **H-2** und **Me-2**.

**Tabelle 3.1.3.** Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **H-2** und **Me-2**.

	<b>H-2</b>	<b>Me-2</b>
Pt1–Cl1	2.292(3)	2.298(2)
Pt1–Cl2	2.285(4)	2.282(2)
Pt1–N1	2.01(1)	2.009(5)
Pt1–N2	2.05 (1)	2.014(6)
N1–Pt1–N2	81.2(5)	80.0(2)
Cl1–Pt1–Cl2	88.8(1)	88.91(7)
N1–Pt1–Cl1	175.1(4)	175.4(2)
N1–Pt1–Cl2	95.6(4)	95.7(2)
N2–Pt1–Cl1	94.5(3)	95.4(1)
N2–Pt1–Cl2	176.1(3)	174.8(1)

Um einen Richtwert über die Güte quantenmechanischer Rechnungen (DFT/B3LYP) zu erhalten, wurden die Strukturen von **H-2** und **Me-2** mit verschiedenen Basissätzen modelliert. Es wurde das Programm Gaussian03 mit den darin implementierten Basissätzen und Funktionalen verwendet.<sup>[96]</sup> Neben dem B3LYP-Funktional wurden vier verschiedene Basissatzkombinationen verwendet und miteinander verglichen:

- LANL2DZ für alle Elemente
- SDD für alle Elemente
- SDD für Pt und 6-31+G\*\* für die Hauptgruppenelemente
- 6-31+G\*\* für Cl und N und SDD für die restlichen Elemente.

Für einen detaillierteren Überblick sind ausgewählte berechnete und experimentelle Strukturdaten in den Tabellen 3.1.4 und 3.1.5 zusammengefasst. Betrachtet man die Geometrien der Verbindungen **H-2** und **Me-2**, so werden diese mit allen Modellierungsansätzen sehr gut reproduziert. Insbesondere bei den Pt–N-Bindungslängen findet man eine recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Variation der Basissätze hat fast keinen Einfluss auf diese Bindungslängen, sie schwanken maximal um 0.01 Å. Die Pt–Cl-Bindungslängen werden ebenfalls recht gut reproduziert. Hier kann man jedoch einen größeren Einfluss des Basissatzes auf die Struktur finden. Wird die erste Koordinationssphäre des Platinions mit dem 6-31+G\*\*-Basissatz beschrieben, so werden die Bindungslängen leicht, aber signifikant, besser reproduziert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Geometrien der Strukturen mit allen vier Basissätzen ausreichend gut beschrieben werden können.

**Tabelle 3.1.4.** Ausgewählte berechnete und experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **H-2**.

	<b>H-2</b> <sup>a)</sup>	<b>H-2</b> <sup>b)</sup>	<b>H-2</b> <sup>c)</sup>	<b>H-2</b> <sup>d)</sup>	<b>H-2</b> <sup>e)</sup>
Pt1–Cl1	2.399	2.384	2.333	2.332	2.292(3)
Pt1–Cl2	2.392	2.377	2.327	2.326	2.285(4)
Pt1–N1	2.052	2.054	2.062	2.062	2.01(1)
Pt1–N2	2.044	2.047	2.055	2.054	2.05 (1)
N1-Pt1-N2	80.0	79.9	79.3	79.7	81.2(5)
Cl1-Pt1-Cl2	89.1	89.1	89.7	89.6	88.8(1)
N1-Pt1-Cl2	97.5	97.4	97.2	97.0	95.6(4)
N2-Pt1-Cl1	93.4	93.7	93.9	93.8	94.5(3)

a) B3LYP/LANL2DZ; b) B3LYP/SDD; c) B3LYP/SDD (Pt), 6-31+G\*\* (H, C, Cl, N, O); d) B3LYP/SDD (H, C, O, Pt), 6-31+G\*\* (Cl, N); e) Experimentelle Daten.

**Tabelle 3.1.5.** Ausgewählte berechnete und experimentelle Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von **Me-2**.

	<b>Me-2</b> <sup>a)</sup>	<b>Me-2</b> <sup>b)</sup>	<b>Me-2</b> <sup>c)</sup>	<b>Me-2</b> <sup>d)</sup>	<b>Me-2</b> <sup>e)</sup>
Pt1–Cl1	2.400	2.385	2.334	2.333	2.298(2)
Pt1–Cl2	2.393	2.377	2.327	2.327	2.282(2)
Pt1–N1	2.054	2.055	2.063	2.063	2.009(5)
Pt1–N2	2.044	2.047	2.055	2.054	2.014(6)
N1-Pt1-N2	80.0	79.9	79.3	79.7	80.0(2)
Cl1-Pt1-Cl2	89.0	89.0	89.6	89.5	88.91(7)
N1-Pt1-Cl2	97.6	97.4	97.2	97.1	95.7(2)
N2-Pt1-Cl1	93.4	93.6	93.8	93.7	95.4(1)

a) B3LYP/LANL2DZ; b) B3LYP/SDD; c) B3LYP/SDD (Pt), 6-31+G\*\* (H, C, Cl, N, O); d) B3LYP/SDD (H, C, O, Pt), 6-31+G\*\* (Cl, N); e) Experimentelle Daten.

Für die geplante Festphasensynthese von **H-2** und auch weiterführend für die Freisetzung vom Polymer unter leicht alkalischen und sauren Bedingungen sollte der Komplex **H-2** eine hinreichende Stabilität in eben diesem pH-Bereich besitzen. Um dies zu überprüfen, wurde der Dichlorokomplex **H-2** in THF titriert: Deprotonierung erfolgte mit Phosphazenenbase  $P_1-tBu$ <sup>[98]</sup>, Essigsäure diente zur Reprotonierung. Die pH-abhängige Reaktion wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt. **H-2** zeigt fünf Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 307$  (5700), 363sh (6800), 392 (8700), 417sh (7900) und 454sh (4700) nm. Zugabe der Base führt zum Verschwinden von vier Banden und es entstehen drei neue Banden bei  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 290$  (6700), 344 (5200) und 379 (4100) nm. Durch das Auftreten von isosbestischen Punkten bei  $\lambda = 284, 305, 316, 348$  und 483 nm

kann auf ein einfaches Gleichgewicht zwischen zwei an der Reaktion beteiligten chromophoren Verbindungen (**H-2** und  $[2]^-$ ) geschlossen werden. Abbildung 3.1.10 zeigt die UV/Vis-Spektren während der Titration mit  $P_1-tBu$ . Die Zugabe von Essigsäure führt zu einer vollständigen Wiederherstellung des Ausgangsspektrums von **H-2**, was die Reversibilität der in Abbildung 3.1.11 gezeigten Reaktion belegt.

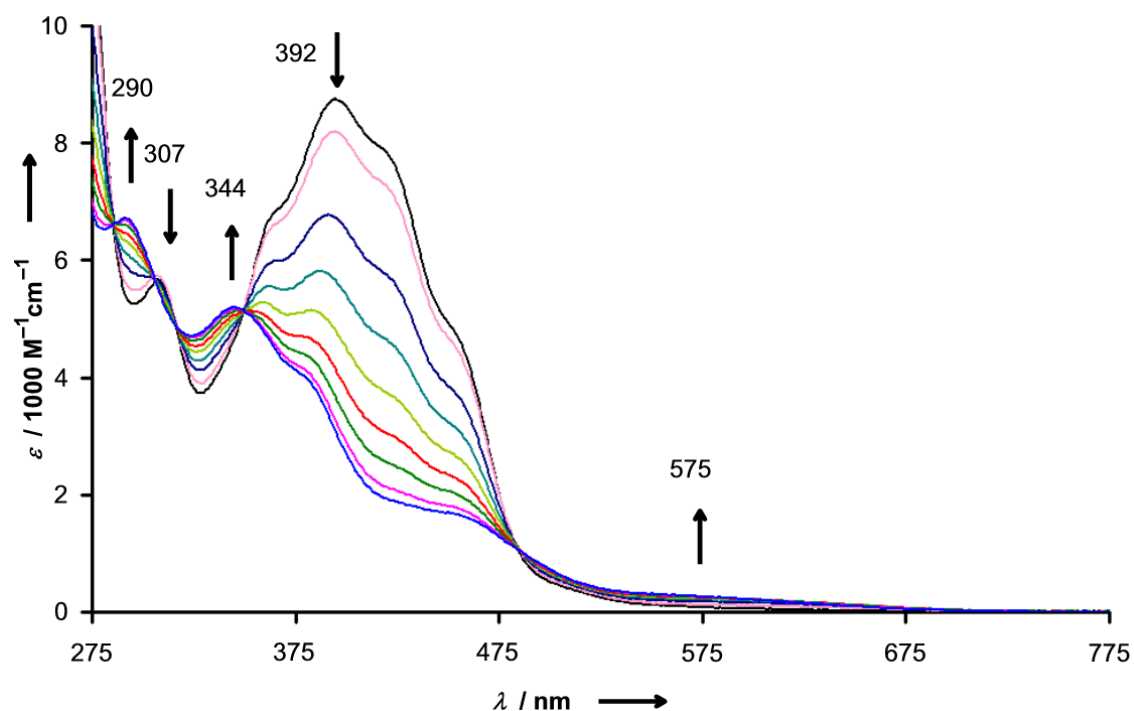


Abbildung 3.1.10. Deprotonierung von **H-2** mit  $P_1-tBu$ .

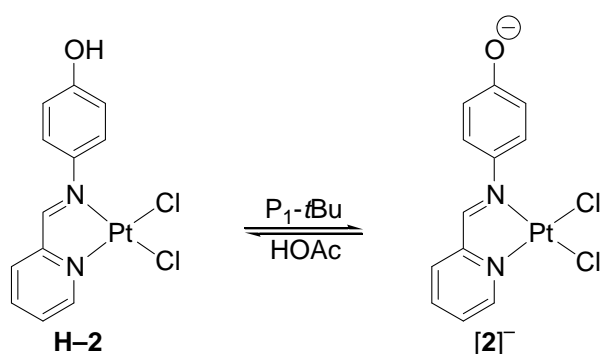
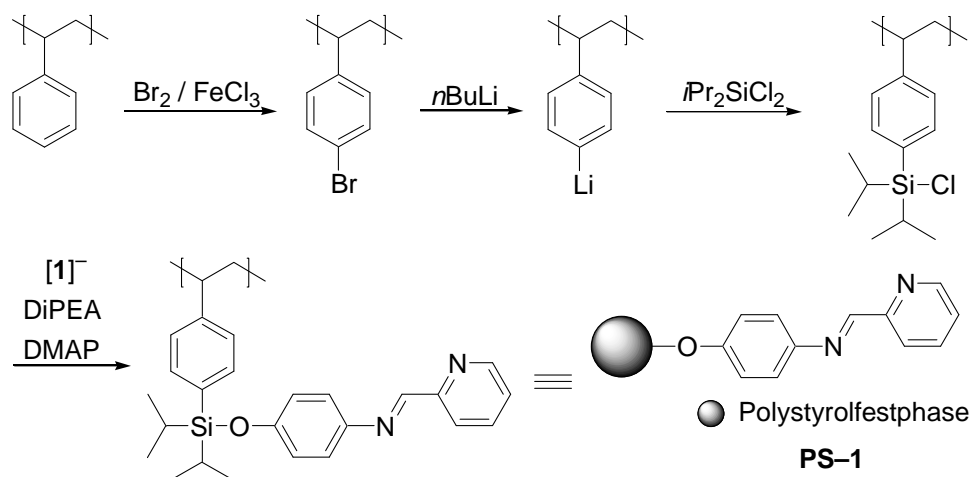


Abbildung 3.1.11. Deprotonierung von **H-2** und anschließende Reprotonierung von  $[2]^-$ .

Verwendet man anstatt Essigsäure Trifluoressigsäure (ein gängiges Reagenz zur Freisetzung von immobilisierten Verbindungen in der Festphasensynthese)<sup>[43b-e,64]</sup>, so

findet ein irreversibler Prozess statt (eventuell die Ablösung eines Chloridions, siehe auch Kapitel 3.2). Die beschriebenen Ergebnisse belegen die Stabilität der Dichlorokomplexe unter den Bedingungen, die für die angestrebte Festphasensynthese nötig sind. **Me-2** besitzt kein acides Proton am Sauerstoffatom und wird somit durch  $P_1-tBu$  nicht deprotoniert, ist aber dennoch unter den Bedingungen ( $P_1-tBu$  und HOAc) stabil, was ebenfalls durch UV/Vis/NIR-Spektroskopie belegt wurde.

Für ein geeignetes Festphasensystem benötigt man ein unlösliches Polymer, die eigentliche Festphase, und einen Linker, als Bindeglied zwischen Polymer und immobilisiertem Molekül. Das Festphasensystem muss reproduzierbare Synthesen erlauben (zum Beispiel sollte eine definierte Beladung gewährleistet sein), es sollte unter den gewählten Reaktionsbedingungen inert sein (es darf während der Reaktionsschritte keine unerwünschte Freisetzung des Zielmoleküls vom Polymer erfolgen) und die Freisetzung sollte unter möglichst milden Bedingungen stattfinden. Ein System, welches diese Kriterien erfüllt, wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt. Es besteht aus einem Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer und einem Silyletherlinker.<sup>[41]</sup>



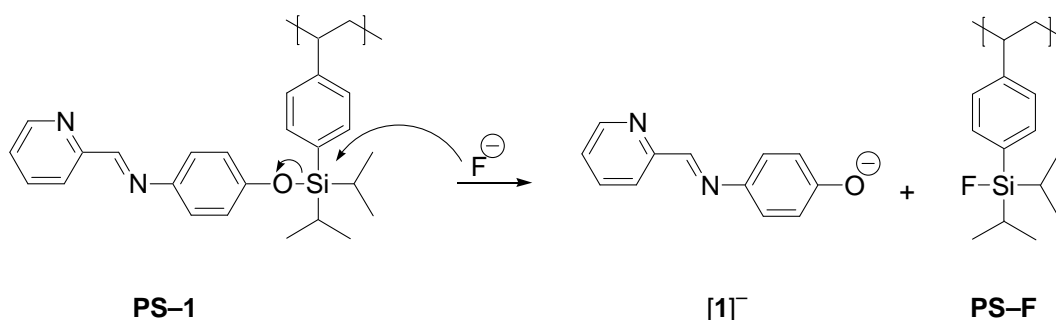
**Abbildung 3.1.12.** Synthese des immobilisierten Diiminliganden **PS-1**.

In Abbildung 3.1.12 ist die Synthese des immobilisierten Liganden **PS-1** gezeigt. Das Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer wird bromiert (dieser Schritt ist nicht immer nötig, da das bromierte Polymer auch käuflich erhältlich ist) und anschließend lithiiert. Der Silyletherlinker wird durch eine nukleophile Substitution eingeführt. Durch



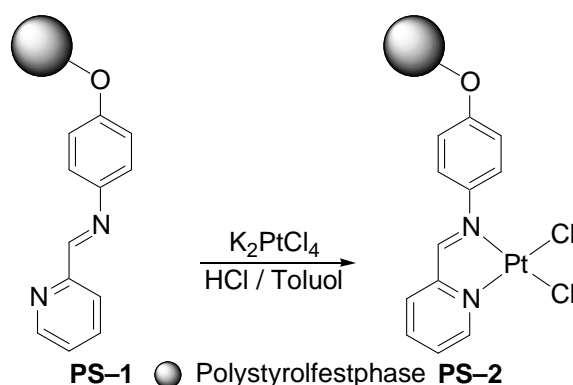
Kupplung des anionischen Liganden  $[1]^-$  an das Polymer erhält man den gelben immobilisierten Liganden **PS-1** mit Beladungen von bis zu 1.05 mmol Ligand  $\text{g}^{-1}$ . Die erfolgreiche Kupplung des anionischen Liganden an die Festphase kann mittels EI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Das Spektrum zeigt Signale bei  $m/z = 414, 371, 343$  und  $329$ . Diese lassen sich den Fragmentationen  $[\text{C}_8\text{H}_7(\text{iPr}_2)\text{Si}(-\mathbf{1})]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_7(\text{iPr}_2)\text{Si}(-\mathbf{1}) - \text{iPr}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_7(\text{iPr}_2)\text{Si}(-\mathbf{1}) - \text{iPr} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$  und  $[\text{C}_8\text{H}_7(\text{iPr}_2)\text{Si}(-\mathbf{1}) - 2\text{iPr} + \text{H}]^+$  zuordnen. Die beobachteten Ergebnisse stehen in Einklang mit früheren Untersuchungen.<sup>[41a]</sup>

Zur Freisetzung der Zielmoleküle vom Polymer (siehe Abbildung 3.1.13) werden Fluoridionen (TBAF) verwendet. Die Fluoridionen spalten die Si–O-Bindung in einer nukleophilen Substitution, wobei man das anionische Zielmolekül und ein fluoriertes Polymer **PS-F** erhält, welches wiederum massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann.<sup>[41a]</sup>



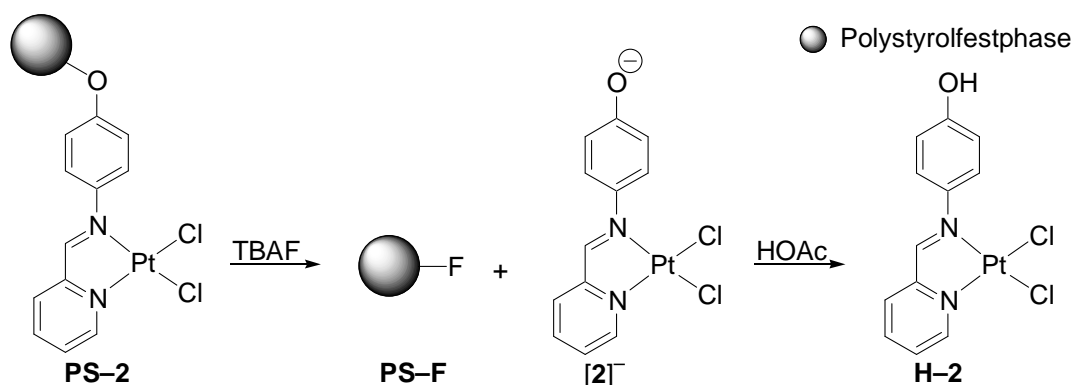
**Abbildung 3.1.13.** Freisetzung vom Polymer durch nukleophilen Angriff eines Fluoridions an den Silyletherlinker.

Im Gegensatz zu den Synthesen von **H-2** und **Me-2** in Lösung, wurde die Festphasensynthese von **PS-2** in einem Lösungsmittelgemisch aus Salzsäure und Toluol durchgeführt (siehe Abbildung 3.1.14). Dieses Gemisch wurde gewählt, um ein ausreichendes Quellen des Polymers zu erlauben (Toluol) und eine Chloriddissoziation zu verhindern (Salzsäure). Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde das orangefarbene Polymer **PS-2** von der Reaktionslösung durch Filtration getrennt und mit Wasser, Ethanol und anschließend Diethylether gewaschen.



**Abbildung 3.1.14.** Synthese des immobilisierten Dichlorokomplexes **PS-2**.

Um den Komplex **H-2** vom Polymer freizusetzen, wurde der immobilisierte Komplex **PS-2** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) versetzt. Die Fluoridionen bewirken die nukleophile Spaltung des Silyletherlinkers, so dass unlösliches **PS-F** und lösliches  $[\mathbf{2}]^-$  erhalten wird. Durch Filtration und Ansäuern mit Essigsäure konnte **H-2** erhalten werden (siehe Abbildung 3.1.15).

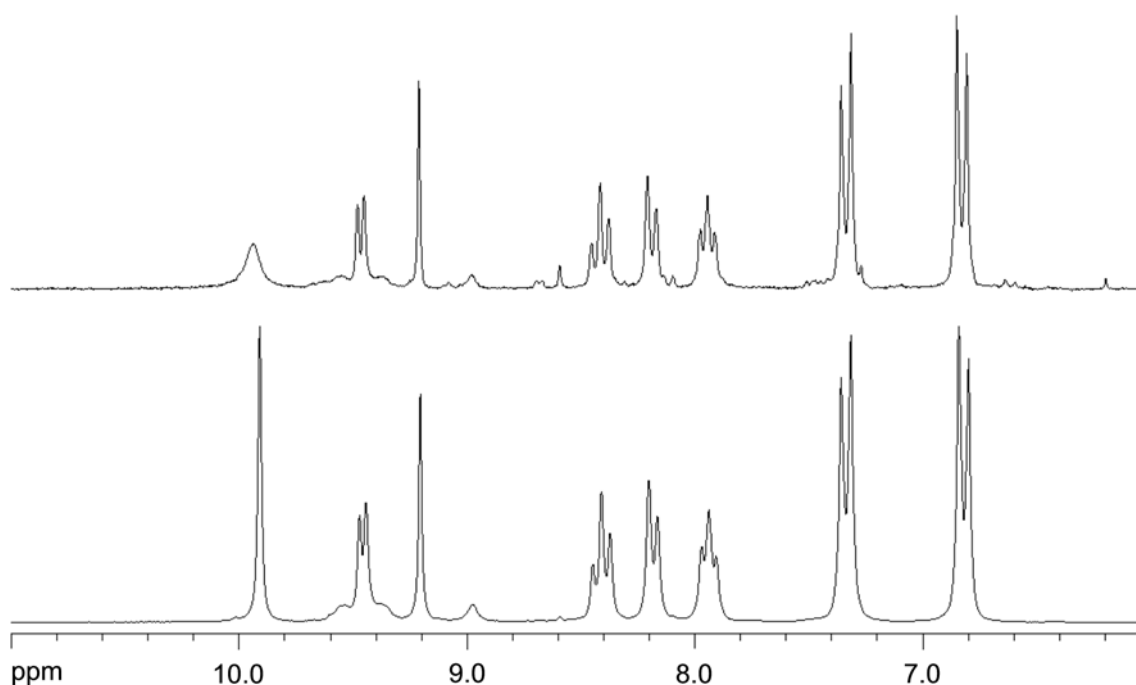


**Abbildung 3.1.15.** Freisetzung des Dichlorokomplexes **H-2** vom Polymer **PS-2**.

Die vollständige Freisetzung des Komplexes konnte massenspektrometrisch belegt werden. Im EI werden nur Signale für das fluorierte Polymer **PS-F** bei  $m/z = 236$ , 193 und 165 detektiert, welche eindeutig den Fragmentionen  $[\text{C}_8\text{H}_7(i\text{Pr}_2)\text{SiF}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_7(i\text{Pr}_2)\text{SiF} - i\text{Pr}]^+$  und  $[\text{C}_8\text{H}_7(i\text{Pr}_2)\text{SiF} - i\text{Pr} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$  zugeordnet werden können.

Die Identität der durch Festphasensynthese erhaltenen Verbindungen **H-2** bzw. **[2]<sup>-</sup>** konnten mittels Massenspektrometrie, NMR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie gesichert werden.

Bei  $m/z = 463$  (FAB<sup>-</sup>) findet sich das Signal des Moleküliions **[2]<sup>-</sup>**, während im UV/Vis/NIR-Spektrum die Banden von **H-2** bei  $\lambda = 306, 361, 394, 418$  und  $452$  nm beobachtet werden. In Abbildung 3.1.16 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **H-2** gezeigt, im unteren Teil durch Synthese in Lösung und im oberen Teil durch Festphasensynthese erhalten. Ausgewählte chemische Verschiebungen sind in Tabelle 3.1.6 aufgeführt.



**Abbildung 3.1.16.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **H-2**, erhalten durch Synthese in Lösung (unten) und Festphasensynthese (oben).

**Tabelle 3.1.6.** Ausgewählte chemische Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR (in ppm) und <sup>3</sup>J<sub>PHH</sub>-Kopplungen (in Hz, in Klammern) von **H-2** erhalten durch Synthese in Lösung und Festphasensynthese in DMSO-D<sub>6</sub>.

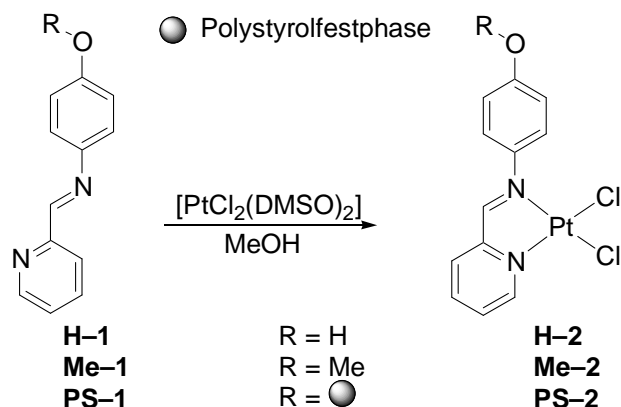
	H11	H6	H8	H9	H10
<b>H-2<sup>a)</sup></b>	9.46 (38)	9.21 (80)	8.18	8.41	7.94
<b>H-2<sup>b)</sup></b>	9.47 (38)	9.21 (80)	8.19	8.41	7.94

a) Erhalten durch Synthese in Lösung; b) Erhalten durch Freisetzung von **PS-2**.

Ein Nachteil der bisher gezeigten Synthesen der Dichloroplatin(II)-Komplexe ist die Verwendung von wässriger Salzsäure als Lösungsmittel. Obwohl dies in den hier

beschriebenen Reaktionen kein Problem darstellt, kann es doch problematisch werden, wenn säurelabile oder wasserempfindliche Gruppen vorhanden sind, oder solche Vorstufen eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde eine Methode gesucht, die die Verwendung von Salzsäure umgeht.

Dies gelang durch die in Abbildung 3.1.17 gezeigten Synthesen. In Anlehnung an die Arbeiten von *Fanizzi* und *Natile*<sup>[7]</sup> wurde  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  anstatt  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  als Platinquelle verwendet. Hierdurch war es möglich, Methanol als Lösungsmittel zu verwenden. Im Vergleich zu den zuvor gezeigten Synthesen konnten die Verbindungen **H-2** und **Me-2** in leicht verbesserten Ausbeuten erhalten werden. Umsetzen von **PS-2** mit TBAF und anschließendes Ansäuern mit Essigsäure führte zu **H-2**. Alle Verbindungen konnten in ihrer Reinheit durch Vergleich mit den zuvor besprochenen Analytikverfahren bestätigt werden.



**Abbildung 3.1.17.** Alternative Route zur Synthese von **H-2**, **Me-2** und **PS-2**.

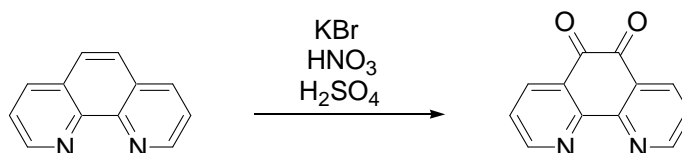
Durch die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Dichloroplatin(II)-Komplexe (**H-2**, **Me-2** und **PS-2**) mit chelatisierenden Diiminliganden (**H-1**, **Me-1** und **PS-1**) zu synthetisieren. Die Synthese gelang sowohl in Lösung, als auch durch die Unterstützung einer Festphase. Des Weiteren konnte eine Methodvalidierung durchgeführt werden, die es von nun an gestattet, die Ergebnisse quantenmechanisch berechneter Strukturen von Platinkomplexen als Erklärungshilfe für deren Eigenschaften heranzuziehen.

Die gezeigte Synthesestrategie soll im Weiteren auf Catecholatoplatin(II)-Verbindungen übertragen werden.

### 3.2 Catecholatoplatin(II)-Komplexe

Nachdem die Festphasensynthese des Diimindichloroplatin(II)-Komplexes **H-2** erfolgreich entwickelt und angewandt wurde, galt es nun, Diiminplatin(II)-Komplexe mit Catecholatligenanden zu synthetisieren. Als Catecholatligenanden dienten hierbei die zweifach reduzierten Formen von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (PhenO<sub>2</sub>) und 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq). PhenO<sub>2</sub> besitzt zwei funktionelle Seiten, welche jeweils zur Komplexierung von Metallen geeignet sind: ein Dioxofragment und eine Diimineinheit. Hierdurch können mit diesem Liganden oligonukleare Metallkomplexe synthetisiert werden, wenn die beiden Koordinationsseiten selektiv „besetzt“ werden. 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq besitzt mit dem Dioxofragment nur eine Koordinationsseite und kann somit als terminaler Ligand dienen.

Abbildung 3.2.1 zeigt die literaturbekannte Synthese von PhenO<sub>2</sub>. Eine Mischung aus Kaliumbromid und 1,10-Phenanthrolin wurde mit konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure drei Stunden auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz mit Eis hydrolisiert, mit Natronlauge neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert.<sup>[99]</sup>



**Abbildung 3.2.1.** Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (PhenO<sub>2</sub>).

Die Synthese des Chinons 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq gelang über eine literaturbekannte Vierstufenreaktion. 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol wurde in einem Gemisch aus Methanol und Eisessig in 4-Stellung bromiert. Das entstandene Bromketon wurde mit Kaliumacetat in Eisessig umgesetzt, wodurch eine Brom-Acetat-Substitution stattfand. Durch Bestrahlung des Acetoketons fand eine Umlagerung in ein 3,6-Di-*tert*-butyl-substituiertes *o*-Catecholaterivat statt. Dieses wurde durch Oxidation mit Luftsauerstoff in 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon überführt. Abbildung 3.2.2 zeigt den Syntheseverlauf.<sup>[100]</sup> Im Gegensatz zu käuflich erhältlichem 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon besitzt 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq den Vorteil, dass durch dessen Symmetrie eine Bildung von Isomeren verhindert wird.

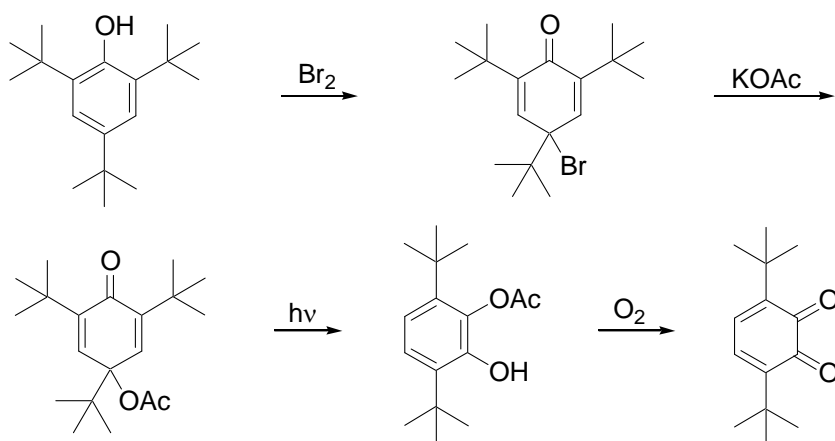


Abbildung 3.2.2. Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq).

Die Verwendung von  $\alpha$ -Diketonen hat mehrere Vorteile, so können sie zum Beispiel in einer oxidativen Addition an niedervalente Metallfragmente koordinieren. Hierbei wird das Metall formal um zwei Oxidationsstufen oxidiert und das *o*-Chinon wird um zwei Oxidationsstufen zum Catechol reduziert. In orientierenden Vorarbeiten in meiner Diplomarbeit konnte dieses Syntheseprinzip schon erfolgreich angewandt werden.<sup>[87]</sup> Dies gelang sowohl in Lösung, als auch an der Festphase. Bei der Freisetzung der immobilisierten Diimincatecholoplatin(II)-Komplexe von der Festphase zeigte sich eine intensive Türkisfärbung der Reaktionslösung. Nach dem Ansäuern verfärbte sich diese Lösung intensiv grün, was der Farbe der Neutralverbindungen im festen Zustand entsprach. Diese unerwartete und starke Farbveränderung (anionisch türkis und neutral grün, siehe Abbildung 3.2.3) galt es, näher zu untersuchen.

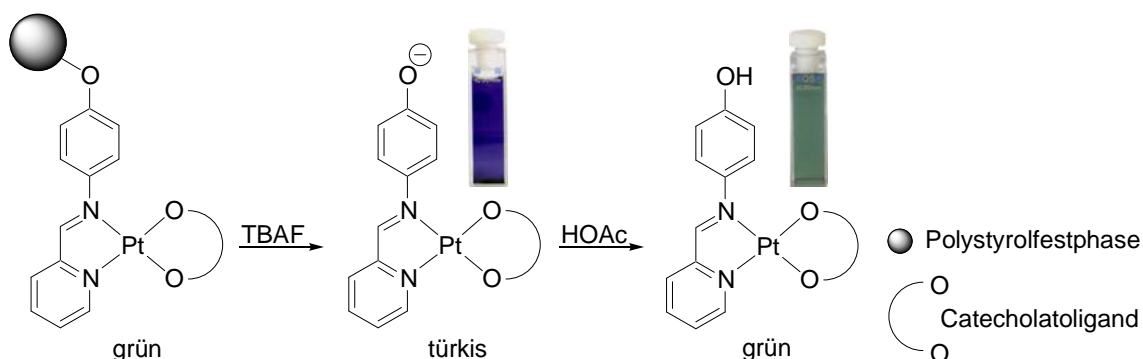
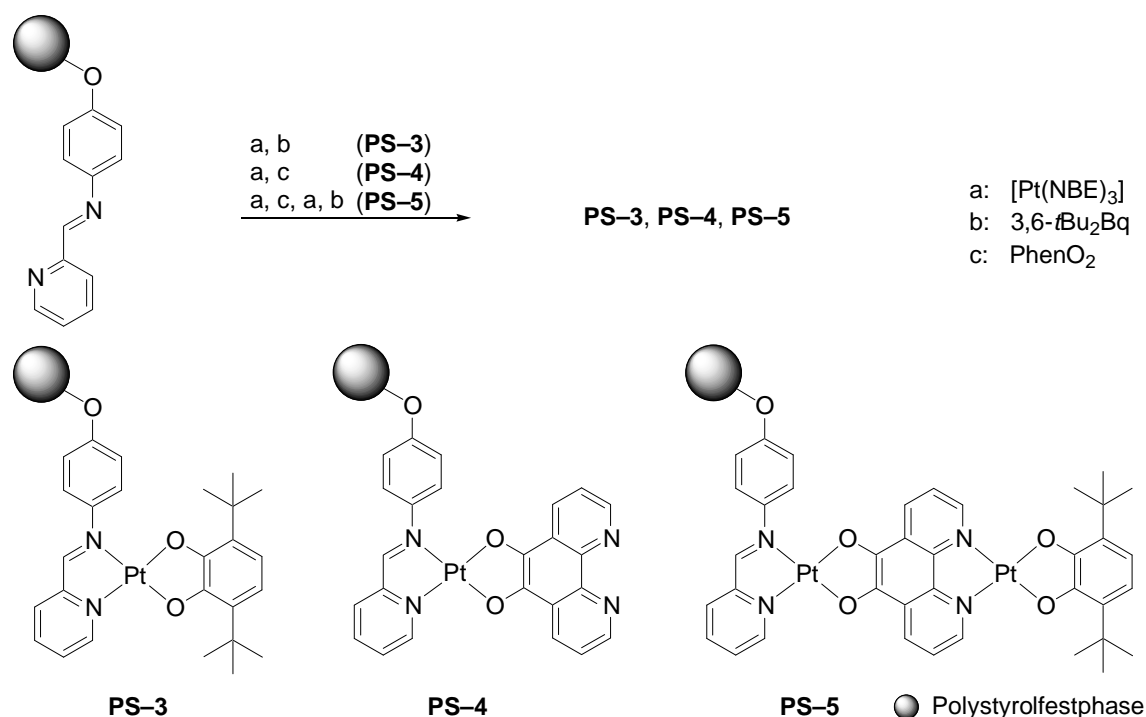


Abbildung 3.2.3. Farbverlauf während der Freisetzung der Catecholoplatin(II)-Komplexe.

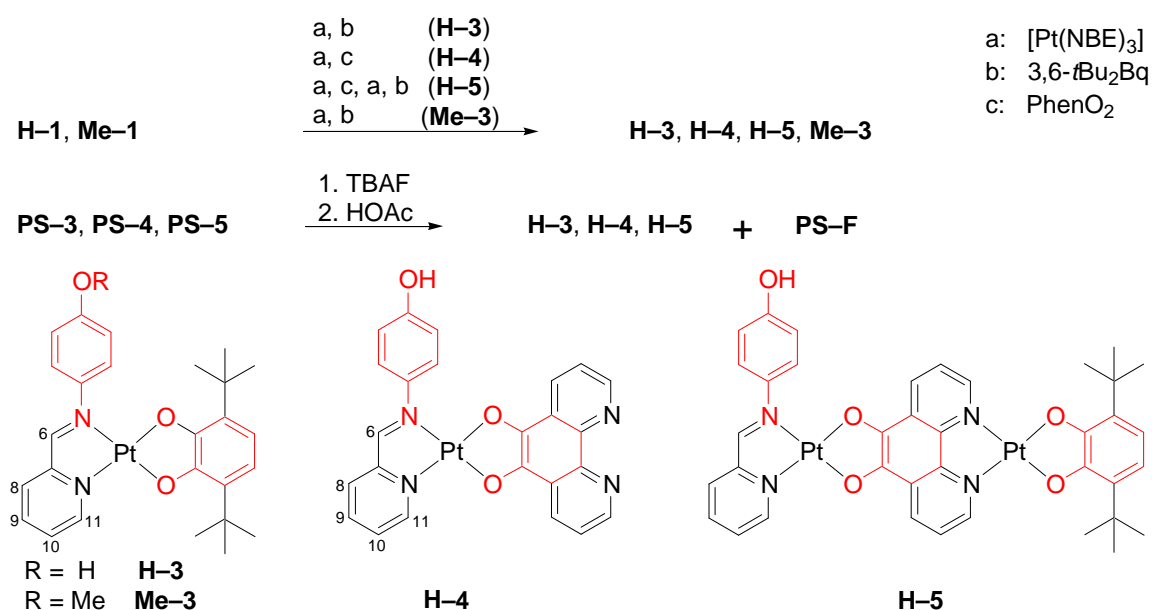
Für die Festphasensynthese (siehe Abbildung 3.2.4) wurde das schon zuvor beschriebene (siehe Kapitel 4.1) System Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer, Silyletherlinker und immobilisiertes **[1]**<sup>-</sup> gewählt. Der Diiminligand **PS-1** wurde in Tetrahydrofuran mit einem leichten Überschuss an Tris(norbornen)platin(0) [Pt(NBE)<sub>3</sub>] umgesetzt. Die so erhaltene Platin(0)-Zwischenstufe wurde, ohne sie zu isolieren, mit dem entsprechenden *o*-Chinon (3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq für **PS-3** und PhenO<sub>2</sub> für **PS-4**<sup>[87]</sup>) umgesetzt. Zur Synthese des zweikernigen Komplexes **PS-5** wurde **PS-4** erneut mit [Pt(NBE)<sub>3</sub>] und anschließend mit 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq umgesetzt. Die Bildung der immobilisierten Komplexe zeigte sich durch die intensive Grünfärbung der Polymere an.



**Abbildung 3.2.4.** Synthese der Polymere **PS-3**, **PS-4** und **PS-5**.

Die Freisetzung der Komplexe vom Polymer erfolgte mit Fluoridionen (TBAF). Durch Spaltung der Silyletherbindung konnten die löslichen anionischen Phenolatkomplexe **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup> und **[5]**<sup>-</sup> erhalten werden, welche die Reaktionslösungen leuchtend türkis färbten (siehe auch Abbildung 3.2.3). Entfernung des fluorierten Polymers (**PS-F**) durch Filtration und anschließende Zugabe von Eisessig führte zu den dunkelgrün gefärbten Neutralkomplexen **H-3**, **H-4**<sup>[87]</sup> und **H-5**.

Die Synthese der Neutralkomplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und des methylierten Vergleichskomplexes **Me-3** (dieser besitzt kein acids Wasserstoffatom an der „Phenolgruppe“ und kann somit nicht an das gewählte Polymer immobilisiert werden) ist in Abbildung 3.2.5 gezeigt. Die im unteren Teil dieser Abbildung gezeigten Komplexe besitzen mehrere potentiell (semi-)chinoide Systeme, welche rot hervorgehoben dargestellt sind: **H-3**, **H-4** und **Me-3** weisen zwei und **H-5** weist drei dieser Bausteine auf.



**Abbildung 3.2.5.** Synthesen der Neutralkomplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3**. Oberer Teil: Synthese in Lösung. Mittlerer Teil: Freisetzung vom Polymer. Unterer Teil: Hervorhebung der potentiell (semi-)chinoiden Fragmente.

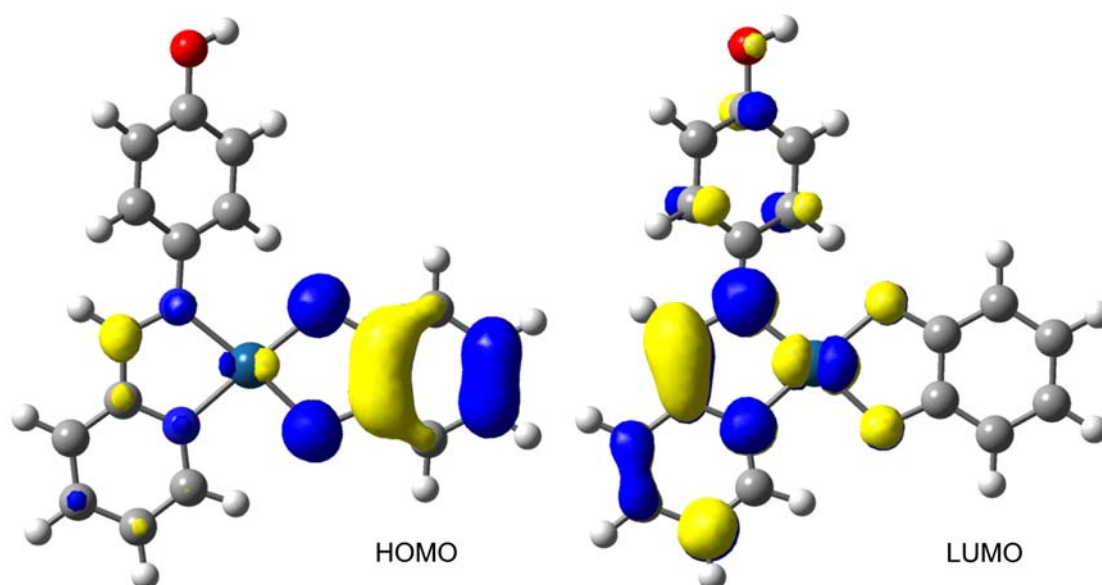
**Tabelle 3.2.1.** Massenspektrometrische Daten der Komplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3**.

	<b>H-3</b>	<b>H-4</b>	<b>H-5</b>	<b>Me-1</b>
LR-FAB+	614 [M] <sup>+</sup>	604 [M+H] <sup>+</sup>	1019 [M] <sup>+</sup>	627 [M] <sup>+</sup>
HR-FAB+	[C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>	[C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>	[C <sub>38</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> <sup>195</sup> Pt <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>
(gef./ber.)	613.1958/613.1904	604.0950/604.0948	1019.2058/1019.2060	627.2072/627.2061

Die korrekte Zusammensetzung der Verbindungen **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3** konnte durch FAB<sup>+</sup>-Massenspektrometrie belegt werden. In den Spektren kann der jeweilige Peak der Molekülkationen mit erwartetem Isotopenmuster gefunden werden. Hochauflöste Massenspektren belegen dies ebenfalls. Tabelle 3.2.1 fasst diese Daten zusammen.



Die intensive Grünfärbung der Komplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3** lässt sich auf Catechol $\rightarrow$ Diimin-LLCT-Banden zurückzuführen. Diese Erklärung deckt sich mit Beobachtungen von *Eisenberg*<sup>[20,21]</sup> für die analogen ein- und zweikernigen Komplexe [Pt(PhenO<sub>2</sub>)(dbbpy)] und [Pt(dbbpy)(PhenO<sub>2</sub>)Pt(dbcate)] (dbcate = 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzocatecholato). Die Modellierungen der Komplexe mit DFT-Methoden zeigen ebenfalls, dass das HOMO hauptsächlich am entsprechenden Dioxoliganden und das LUMO am Diiminliganden lokalisiert ist. Abbildung 3.2.6 zeigt exemplarisch die beiden Grenzorbitale des Modellkomplexes **H-6**, bei dem als Dioxoligand das einfachste unsubstituierte *o*-Catechol dient. Die Symmetrie und Reihenfolge der Grenzorbitale bei den Komplexen **H-3**, **H-4** und **Me-3** ist analog. Da **H-5** jeweils zwei Diimin- und Dioxoliganden besitzt, sollte hier erwähnt werden, dass die Grenzorbitale jeweils an den terminalen Liganden lokalisiert sind, also das HOMO am Catecholato-liganden und das LUMO am Diiminliganden **H-1**.



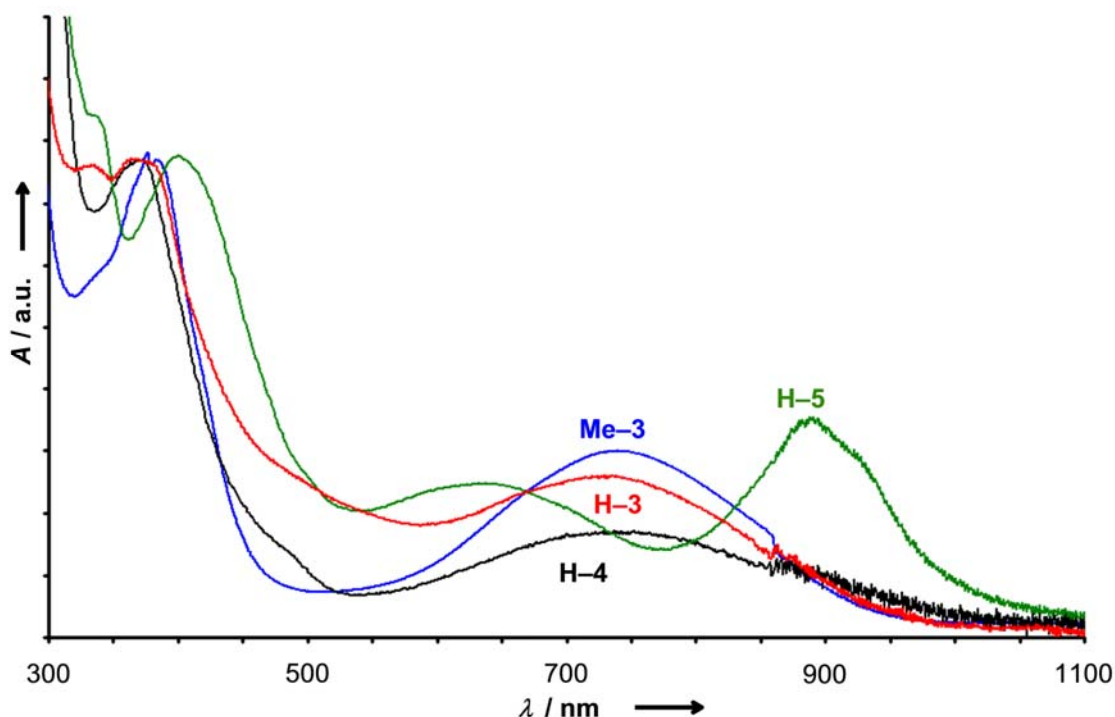
**Abbildung 3.2.6.** Kohn-Sham-Grenzorbitale des Modellkomplexes **H-6** (B3LYP/LANL2DZ).

Vergleicht man die Absorptionsbanden der UV/Vis/NIR-Spektren in Dichlormethan (siehe Abbildung 3.2.7) und Acetonitril, so äußert sich der Charge-Transfer-Charakter in einer negativen Solvatochromie. Im Gegensatz zu **H-3**, **H-4** und **Me-3** weist der zweikernige Komplex **H-5** zwei solcher Catechol $\rightarrow$ Diimin-LLCT-Banden auf, wobei

die erste positiv und die zweite negativ solvatochrom ist. Tabelle 3.2.2 stellt diese Daten gegenüber.

**Tabelle 3.2.2.** Solvatochrome Charge-Transfer-Absorptionsbanden von **H-3**, **H-4**, **Me-3** und **H-5**.

	<b>H-3</b>	<b>H-4</b>	<b>Me-3</b>	<b>H-5</b>
$\lambda$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	733 nm	745 nm	740 nm	640/885 nm
$\lambda$ (CH <sub>3</sub> CN)	672 nm	683 nm	672 nm	672/876 nm



**Abbildung 3.2.7.** UV/Vis/NIR-Spektren der Komplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit der Komplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3** konnten keine aussagekräftigen Heterokern-NMR-Spektren aufgenommen werden. Aus diesem Grund beschränkt sich die Diskussion der NMR-Spektren lediglich auf die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (**H-5** ist jedoch so schwerlöslich, dass selbst dies nicht möglich war).

Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **H-3**, **H-4** und **Me-3** mit denen der unkoordinierten Liganden **H-1** und **Me-1**, so findet man die gleichen signifikanten Unterschiede, wie sie schon für die Dichlorokomplexe **H-2** und **Me-2** beschrieben wurden. Es findet eine deutliche Koordinationsverschiebung der Protonensignale H6,

H8, H9, H10 und H11 zu tieferem Feld statt und es können  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten für die Protonen H6 und H11 beobachtet werden. Tabelle 3.2.3 zeigt ausgewählte chemische Verschiebungen der Komplexe. Zur Nummerierung der Protonen siehe Abbildung 3.2.5.

**Tabelle 3.2.3.** Ausgewählte chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR (in ppm) und  $^3J_{\text{PtH}}$ -Kopplungen (in Hz, in Klammern) von **H-1**, **H-3**, **H-4**, **Me-1** und **Me-3** erhalten in DMSO- $\text{D}_6$ .

	H11	H6	H8	H9	H10
<b>H-1</b>	8.69	8.60	8.12	7.91	7.48
<b>H-3</b>	9.35 (36)	9.53 (82)	8.12	8.28	7.83
<b>H-4</b>	9.55 (35)	9.48 (70)	8.13	8.22-8.34 <sup>a)</sup>	7.84
<b>Me-1</b>	8.69	8.62	8.14	7.93	7.49
<b>Me-3</b>	9.36 (35)	9.63 (84)	8.15	8.29	7.85

a) Signal wird von Signalen des Brückenliganden überlagert.

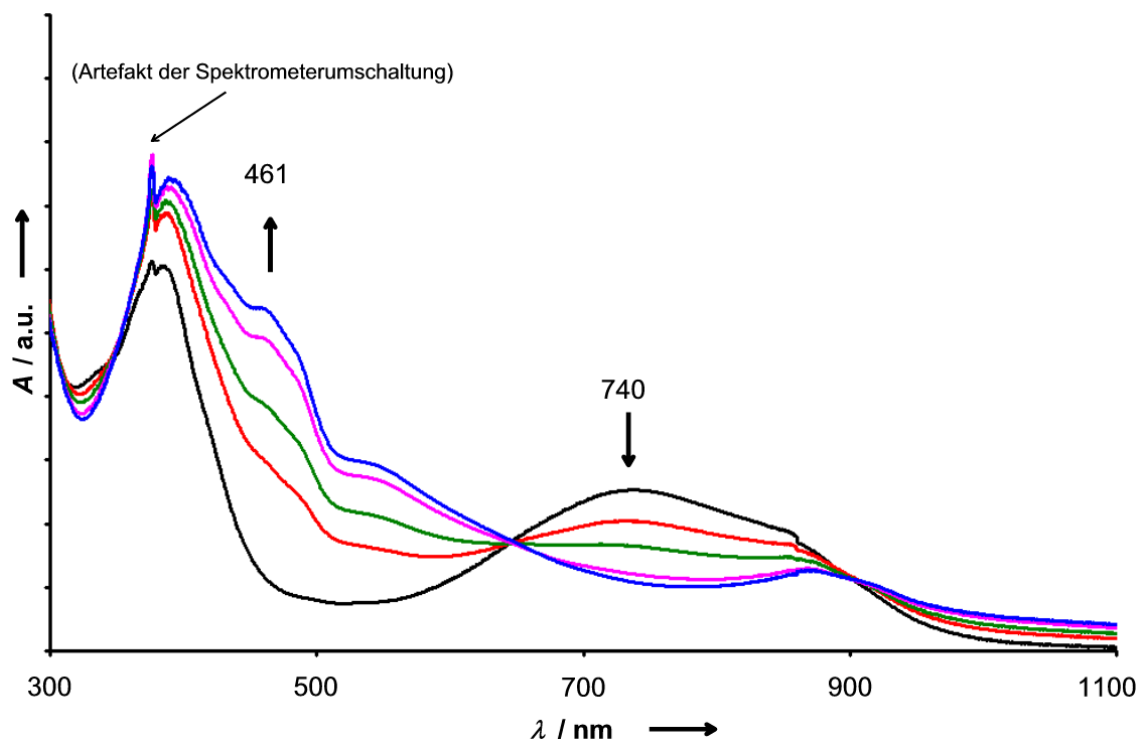
Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit der Verbindungen **H-3**, **H-4** und **H-5** konnten keine aussagekräftigen Cyclovoltammogramme erhalten werden. Lediglich der Komplex **Me-3** besitzt eine ausreichende Löslichkeit in Acetonitril und lässt sich cyclovoltammetrisch bei 340 mV gegen SCE reversibel oxidieren. Aufgrund der Ähnlichkeit von **Me-3** zu **H-3** kann das Redoxpotential von **H-3** auf etwa den gleichen Wert abgeschätzt werden. *Grinstaff* und *Weinstein*<sup>[22]</sup> berichteten im Jahr 2006 über die elektrochemische und präparative Oxidation von Diimincatecholoplatin(II)-Verbindungen, deren Redoxpotentiale ebenfalls im gleichen Bereich liegen.

Die präparative Oxidation der Komplexe **H-3**, **H-5** und **Me-3** gelang mit Silbertriflat ( $\text{AgOTf}$ ) in Dichlormethan und lieferte die entsprechenden rot-violett gefärbten Komplexradikalkationen  $[\text{H-3}]^{+\cdot}$ ,  $[\text{H-5}]^{+\cdot}$  und  $[\text{Me-3}]^{+\cdot}$ . Für die Oxidation von **H-4** zu  $[\text{H-4}]^{+\cdot}$  war das Oxidationspotential<sup>[101]</sup> von  $\text{AgOTf}$  jedoch nicht ausreichend, bei der Zugabe von Silbertriflat zeigten sich weder Veränderungen der Banden in den UV/Vis-Spektren, noch konnten ESR-Signale detektiert werden.

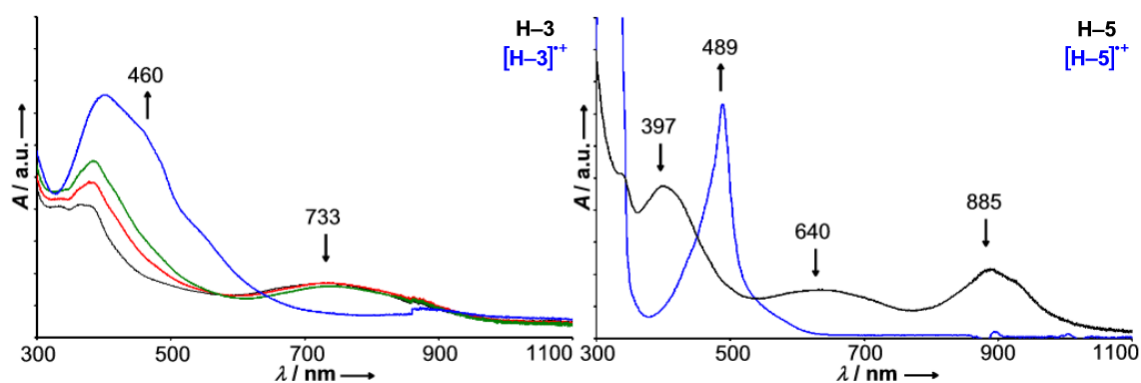
In den UV/Vis-Spektren der Radikalkationen  $[\text{H-3}]^{+\cdot}$ ,  $[\text{H-5}]^{+\cdot}$  und  $[\text{Me-3}]^{+\cdot}$  in Dichlormethan (siehe Tabelle 3.2.4) erkennt man Absorptionsbanden bei  $\lambda = 460$  ( $[\text{H-3}]^{+\cdot}$ ), 489 ( $[\text{H-5}]^{+\cdot}$ ) und 461 nm ( $[\text{Me-3}]^{+\cdot}$ ). Diese Banden liegen im typischen Bereich für koordinierte *o*-Benzosemichinonato-Radikale.<sup>[22]</sup> Die UV/Vis/NIR-Spektren der Oxidation der Neutralkomplexe zu den entsprechenden Radikalkationen mit Silbertriflat sind in den Abbildungen 3.2.8 und 3.2.9 gezeigt.

**Tabelle 3.2.4.** Charge-Transfer-Absorptionsbanden von  $[\mathbf{H-3}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{H-5}]^{+\bullet}$  und  $[\mathbf{Me-3}]^{+\bullet}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

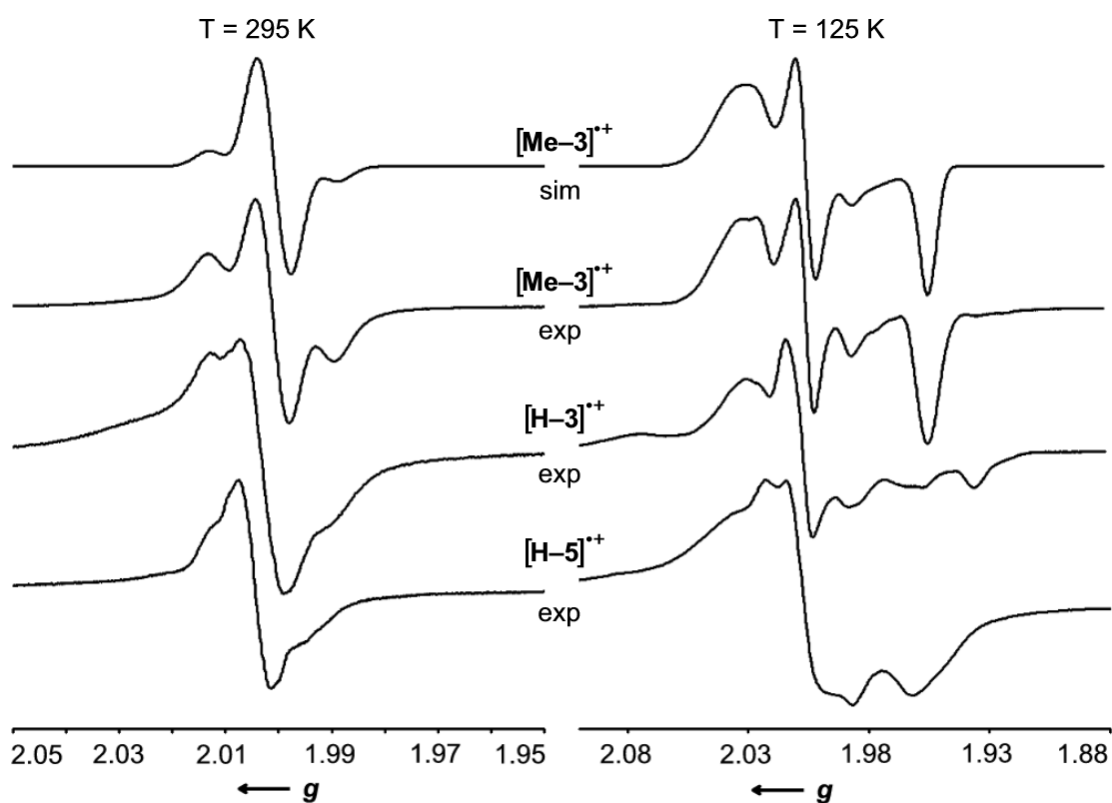
	$[\mathbf{H-3}]^{+\bullet}$	$[\mathbf{H-5}]^{+\bullet}$	$[\mathbf{Me-3}]^{+\bullet}$
$\lambda$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	460 nm	489 nm	461 nm

**Abbildung 3.2.8.** UV/Vis/NIR-Spektren der Oxidation von  $\mathbf{Me-3}$  zu  $[\mathbf{Me-3}]^{+\bullet}$  mit  $\text{AgOTf}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Durch Oxidation der Komplexe  $\mathbf{H-3}$ ,  $\mathbf{H-5}$  und  $\mathbf{Me-3}$  mit Silbertriflat konnten die entsprechenden ESR-aktiven Radikalkationen erzeugt werden. Bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran zeigen die Komplexe  $[\mathbf{H-3}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{H-5}]^{+\bullet}$  und  $[\mathbf{Me-3}]^{+\bullet}$  isotrope Signale mit  $g$ -Werten von 2.00 und Hyperfeinkopplungen  $A_{\text{iso}}(^{195}\text{Pt}) = 26 \text{ G}$ ,  $21 \text{ G}$  bzw.  $30 \text{ G}$  zum Platinisotop  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , 34 %) und zu zwei Protonen mit Hyperfeinkopplungen  $A_{\text{iso}}(2 \times ^1\text{H}) = 3.8 \text{ G}$ ,  $3.4 \text{ G}$  bzw.  $4.0 \text{ G}$ . Bei tiefen Temperaturen (125 K) erhält man anisotrope Signale mit drei aufgelösten  $g$ -Werten von 1.96, 2.01 und 2.02-2.04 (siehe Abbildung 3.2.10). Dies steht in Einklang mit analogen *o*-Benzosemichinonato-platin(II)-Komplexe von *Grinstaff* und *Weinstein*.<sup>[22]</sup>



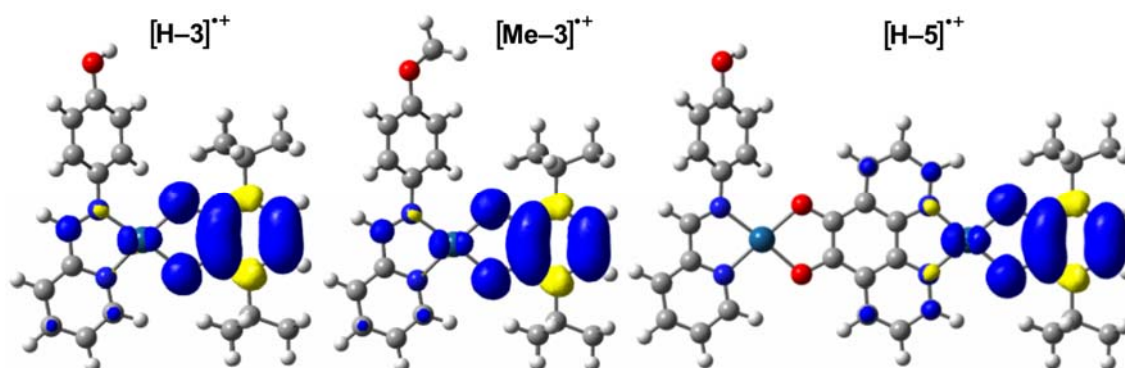
**Abbildung 3.2.9.** UV/Vis/NIR-Spektren der Oxidation von **H-3** zu **[H-3]<sup>++</sup>** (links) und **H-5** zu **[H-5]<sup>++</sup>** (rechts) mit AgOTf in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Abbildung 3.2.10.** ESR-Spektren von **[Me-3]<sup>++</sup>**, **[H-3]<sup>++</sup>** und **[H-5]<sup>++</sup>** in THF bei Raumtemperatur (links) und 125 K (rechts).

Vergleicht man die ESR-Spektren der Komplekkationen **[Me-3]<sup>++</sup>**, **[H-3]<sup>++</sup>** und **[H-5]<sup>++</sup>**, so erkennt man eine deutliche Ähnlichkeit. Dies belegt, dass der Radikalcharakter des zweikernigen Komplexes **[H-5]<sup>++</sup>**, welcher zwei potentiell oxidierbare Dioxoliganden aufweist, am terminalen und nicht am verbrückenden Liganden lokalisiert ist. DFT-

Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) unterstützen diese Beschreibung von  $[\mathbf{H-5}]^{*+}$ . Betrachtet man die berechneten Mullikenspindichten der Radikalkationen, so erkennt man, dass diese nahezu vollständig am terminalen Semichinonatoliganden lokalisiert sind (siehe Abbildung 3.2.11 und Tabelle 3.2.5).



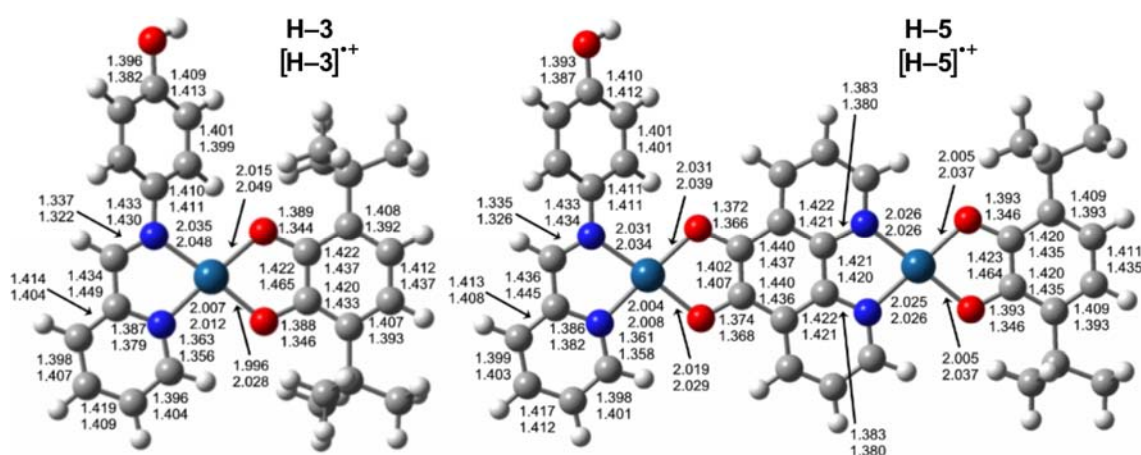
**Abbildung 3.2.11.** Spindichten von  $[\mathbf{H-3}]^{*+}$  (links),  $[\mathbf{Me-3}]^{*+}$  (Mitte), und  $[\mathbf{H-5}]^{*+}$  (rechts).

Vergleicht man die berechneten Bindungslängen der Neutralverbindungen und der entsprechenden Komplexkationen, so erkennt man die deutlichsten geometrischen Unterschiede am terminalen Semichinonatoplatin(II)-Fragment. Besonders die Pt–O-Bindungen werden verlängert und der Ligand nimmt eine symmetrische semichinoide Struktur an. Der semichinoide Charakter äußert sich in einer Verkürzung der C–O-Bindungen und dem Auftreten von alternierenden Bindungslängen im  $C_6$ -Ring des Semichinonatoliganden. Abbildung 3.2.12 zeigt exemplarisch die Bindungslängen der Neutralverbindungen  $\mathbf{H-3}$  und  $\mathbf{H-5}$ , sowie der Radikalkationen  $[\mathbf{H-3}]^{*+}$  und  $[\mathbf{H-5}]^{*+}$ .

**Tabelle 3.2.5.** Berechnete Spindichten (Mulliken) und Elektronendichten (NBO) von  $[\mathbf{H-3}]^{*+}$ ,  $[\mathbf{Me-3}]^{*+}$ ,  $[\mathbf{H-4}]^{*+}$ ,  $[\mathbf{H-5}]^{*+}$  und  $[\mathbf{H-6}]^{*+}$  am terminalen Semichinonatoliganden (B3LYP/LANL2DZ).

	$[\mathbf{H-3}]^{*+}$	$[\mathbf{Me-3}]^{*+}$	$[\mathbf{H-4}]^{*+}$	$[\mathbf{H-5}]^{*+}$	$[\mathbf{H-6}]^{*+}$
Spindichte	94 %	96 %	96 %	94 %	95 %
Elektronendichte <sup>a)</sup>	-0.68	-0.62	-0.62	-0.65	-0.61

a) relativ zu den Neutralverbindungen



**Abbildung 3.2.12.** Berechnete Bindungslängen (in Å) von **H-3**,  $[\mathbf{H-3}]^{++}$  (links) und von **H-5**,  $[\mathbf{H-5}]^{++}$  (rechts). Die oberen Werte sind von den Neutralverbindungen, die unteren Werte sind von den Kationen.

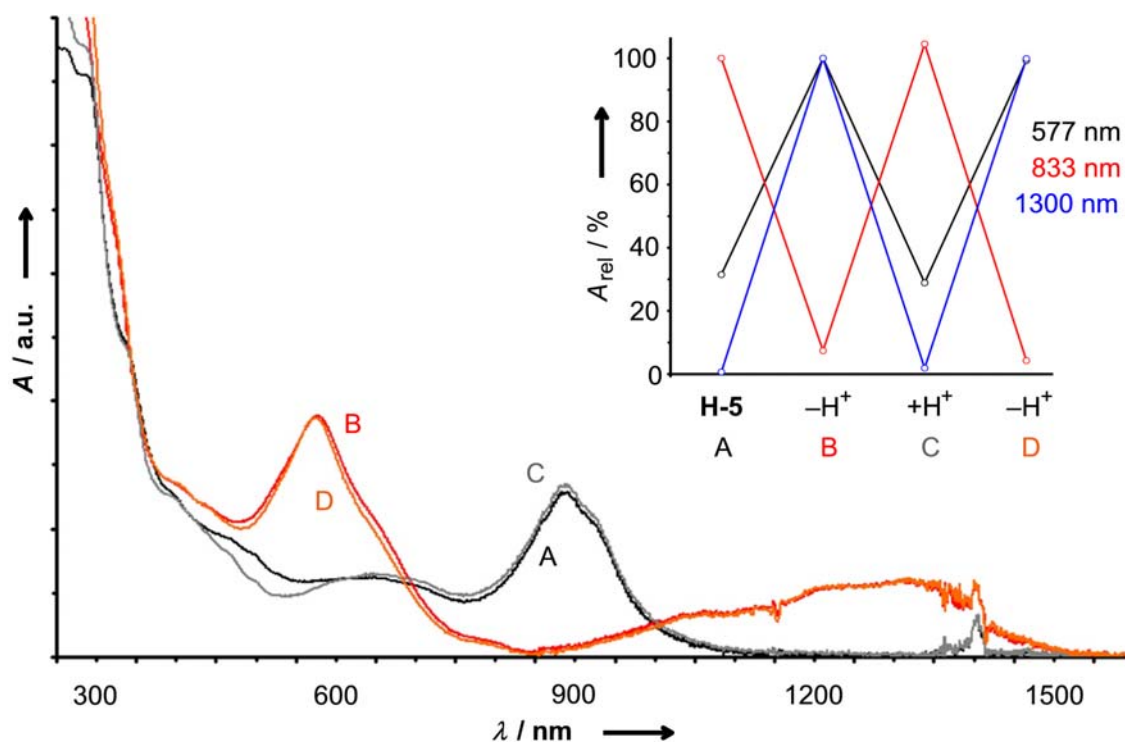
Zusätzlich zu den Beobachtungen aus der Elektronenspinresonanz-, der UV/Vis-Spektroskopie und den Mullikenspindichten, untermauern die Berechnungen der Elektronendichten (NBO, siehe Tabelle 3.2.5) die Tatsache, dass die Oxidation der Komplexe  $[\mathbf{Me-3}]^{++}$ ,  $[\mathbf{H-3}]^{++}$  und  $[\mathbf{H-5}]^{++}$  am terminalen Dioxoliganden stattfinden. Besonders zur Erklärung der elektronischen Verhältnisse von Verbindung  $[\mathbf{H-5}]^{++}$ , welche zwei potentiell oxidierbare Dioxoliganden aufweist, ist die Bestimmung der Elektronendichte ein weiterer Beleg für die Oxidation am terminalen Liganden. Die Elektronendichten an den Platinionen und dem verbrückenden  $\text{PhenO}_2$ -Liganden bleiben nahezu konstant, wohingegen sie (im Vergleich zum Neutralkomplex **H-5**) am terminalen Liganden um 0.65 abnimmt.

Somit fügen sich die Neutralverbindungen **H-3**, **H-4**, **H-5**, **Me-3** sowie ihre oxidierten Komplekationen  $[\mathbf{H-3}]^{++}$ ,  $[\mathbf{H-5}]^{++}$  und  $[\mathbf{Me-3}]^{++}$  in die Reihe der bekannten und wohlcharakterisierten  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{cat/sq})(\text{diimin})$ -Verbindungen ein.

Zusätzlich zum redoxaktiven Catecholatliliganden weisen **H-3**, **H-4** und **H-5** einen aciden Phenolsubstituenten am koordinierten  $\alpha$ -Diiminliganden auf. Durch Deprotonierung von **H-3**, **H-4** bzw. **H-5** mit Phosphazenenbase  $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$  entstehen die leuchtend türkisfarbenen anionischen diamagnetischen Komplexanionen  $[\mathbf{3}]^-$ ,  $[\mathbf{4}]^-$  und  $[\mathbf{5}]^-$ . Dies wurde schon bei der Festphasensynthese der Komplexe beobachtet und steht



somit in Einklang mit der Vermutung, dass die Farbe durch die Komplexanionen hervorgerufen wird. Die Deprotonierung (mit  $P_1$ -*t*Bu) und die Reprotonierung (mit TFA) laufen vollkommen reversibel ab. Im Gegensatz zur Reprotonierung von  $[1]^-$  führt die Verwendung von TFA hier nicht zu einer Zersetzung der Komplexe. Dies spricht ebenfalls für die vermutete Chlorid-Dissoziation bei **H-2** in Gegenwart von TFA (siehe auch Kapitel 3.1).



**Abbildung 3.2.13.** UV/Vis/NIR-Spektren von **H-5**/[**5**]<sup>-</sup>. A: Ausgangsspektrum von **H-5**; B: nach Deprotonierung mit  $P_1$ -*t*Bu; C: nach Reprotonierung mit TFA; D: nochmalige Deprotonierung mit  $P_1$ -*t*Bu. Der Einschub zeigt die Reversibilität anhand relativer Intensitäten bei ausgewählten Wellenlängen.

Die Deprotonierung der Komplexe **H-3**, **H-4** und **H-5** führt zu einer hypsochromen Verschiebung der Catecholato→Diimin-LLCT-Banden von 733 zu 570 nm (**H-3**/[**3**]<sup>-</sup>), von 745 zu 580 nm (**H-4**/[**4**]<sup>-</sup>) und von 640 zu 574 nm (**H-5**/[**5**]<sup>-</sup>) in Dichlormethan. Die zweite LLCT-Bande von **H-5** wird bathochrom von 885 zu etwa 1313 nm ([**5**]<sup>-</sup>) verschoben. Die Absorptionsbanden der Anionen sind geringfügig solvatochrom, siehe Tabelle 3.2.6. Die UV/Vis/NIR-Spektren der Komplexe **H-3**/[**3**]<sup>-</sup> und **H-4**/[**4**]<sup>-</sup> in Dichlormethan sind in Abbildung 3.2.14 gezeigt. Abbildung 3.2.13 zeigt die Reversibilität der De- und Reprotonierung am Beispiel des Paares **H-5** und [**5**]<sup>-</sup>.

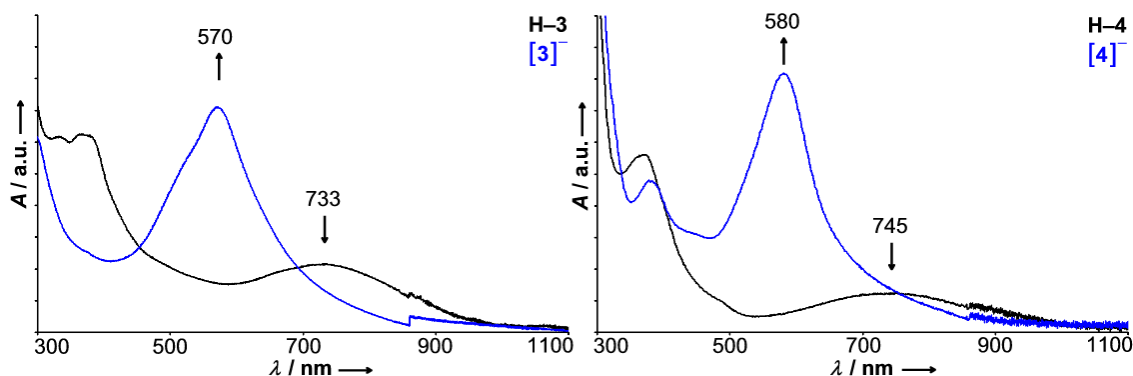


Dies steht in Einklang mit Beobachtungen bei der Deprotonierung des koordinierten Diiminliganden in [(2,2'-Bipyridyl-5,5'-dicarbonsäure)(3,4-tolyldithiolato)platin(II)]: hier tritt ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung der LLCT-Bande auf.<sup>[102]</sup>

Erwartungsgemäß ändert sich das UV/Vis/NIR-Spektrum von **Me-3** in Gegenwart der Phosphazenenbase P<sub>1</sub>-*t*Bu nicht, da hier kein acides Phenolproton vorhanden ist.

**Tabelle 3.2.6.** Charge-Transfer-Absorptionsbanden der anionischen Komplexe [3]<sup>-</sup>, [4]<sup>-</sup> und [5]<sup>-</sup>.

	[3] <sup>-</sup>	[4] <sup>-</sup>	[5] <sup>-</sup>
$\lambda$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	570 nm	580 nm	574, 1313 nm
$\lambda$ (CH <sub>3</sub> CN)	580 nm	587 nm	580, 1312 nm

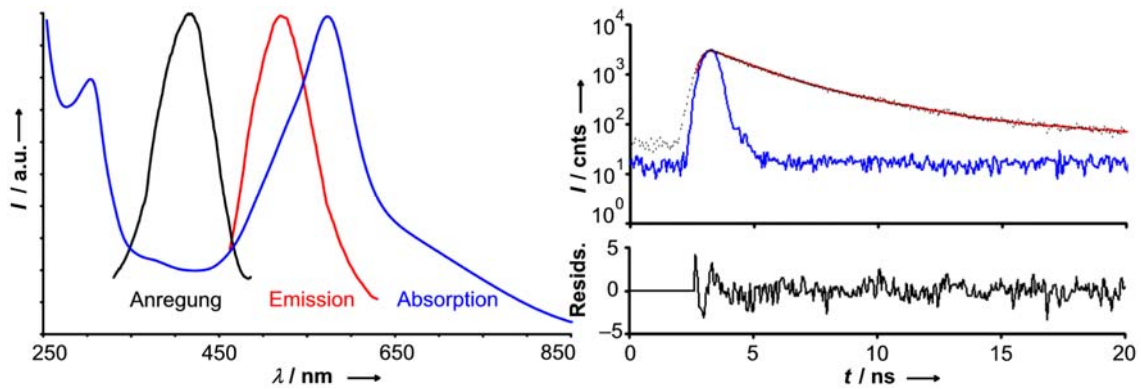


**Abbildung 3.2.14.** UV/Vis/NIR-Spektren von **H-3**/[3]<sup>-</sup> (links) und **H-4**/[4]<sup>-</sup> (rechts) in Dichlormethan.

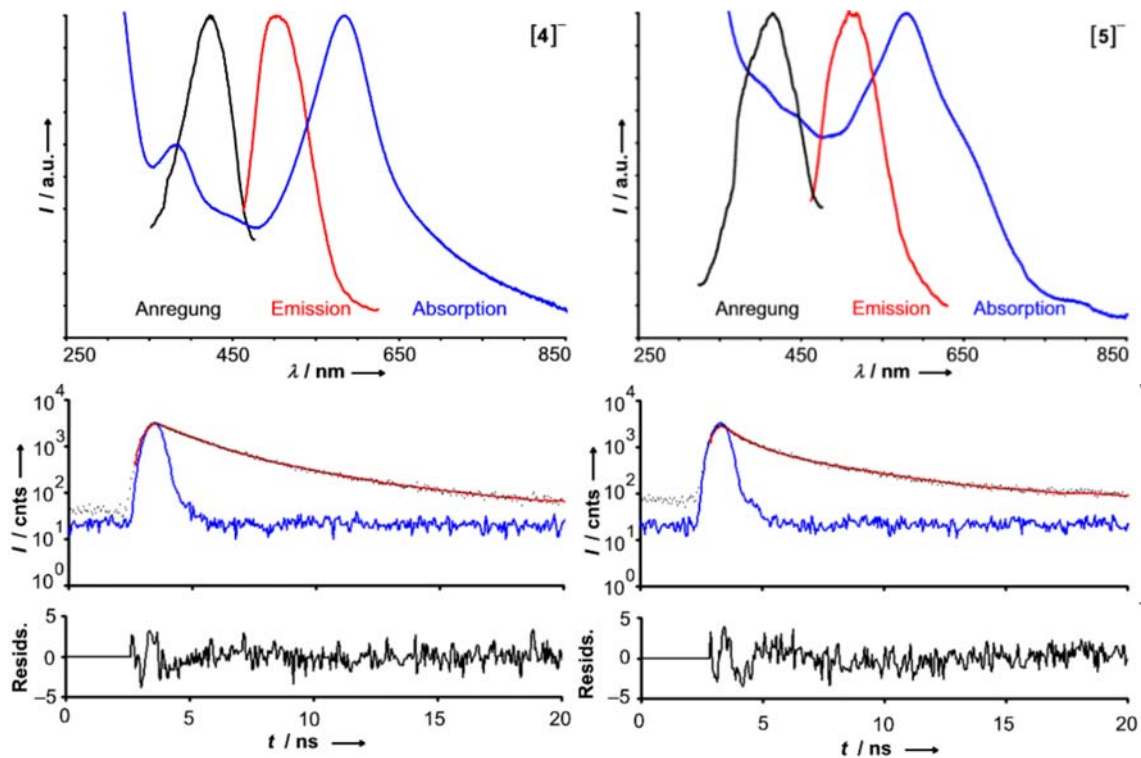
In Lösung zeigen die Neutralkomplexe **H-3**, **H-4**, **H-5** und **Me-3** bei Raumtemperatur, analog zu bekannten Catecholatoplatin(II)-Komplexen,<sup>[20-23]</sup> keine Lumineszenz. Ebenso sind der Phenol-substituierte  $\alpha$ -Diiminligand **H-1**, der Dichlorokomplex **H-2**, sowie deren konjugierte Basen [1]<sup>-</sup> und [2]<sup>-</sup> unter diesen Bedingungen nicht lumineszent.

Bemerkenswerterweise weisen jedoch die anionischen Komplexe [3]<sup>-</sup>, [4]<sup>-</sup> und [5]<sup>-</sup> bei Anregung mit einer Wellenlänge von 419 nm eine Emissionsbande bei 512/525 nm, 503/518 nm bzw. 514/533 nm (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN) auf. Die Emission ist leicht Matrixsensitiv, was sich in einer positiven Solvatochromie zeigt. Abbildungen 3.2.15 und 4.2.16 zeigen die Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren von [3]<sup>-</sup>, [4]<sup>-</sup> und [5]<sup>-</sup> in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Die maximale Emissionsintensität wird mit Licht einer Wellenlänge von etwa 416 nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw. 430 nm ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) beobachtet, also bei deutlich höheren Energien als für die LLCT-Anregung nötig ist. Ebenso liegt die das Emissionsmaximum bei höheren Energien als die LLCT-Absorption.



**Abbildung 3.2.15.** Anregungs-, Emissions- und Absorptionsspektrum von  $[3]^-$  und Abklingkurven der Fluoreszenzlebensdauer in Dichlormethan bei Raumtemperatur.



**Abbildung 3.2.16.** Anregungs-, Emissions- und Absorptionsspektrum von  $[4]^-$  (links) und  $[5]^-$  (rechts) und Abklingkurven der Fluoreszenzlebensdauer in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Die Quantenausbeuten betragen etwa  $\Phi = 2 \times 10^{-4}$  und die Lebensdauern liegen bei etwa  $\tau_{av} = 3$  ns, wobei für die drei Komplexe jeweils biexponentielle Abklingkurven erhalten wurden  $\{\tau_1 = 4.4$  ns (47 %),  $\tau_2 = 1.6$  ns (53 %) für **[3]**<sup>-</sup>;  $\tau_1 = 3.8$  ns (57 %),  $\tau_2 = 1.3$  ns (43 %) für **[4]**<sup>-</sup>;  $\tau_1 = 3.8$  ns (63 %),  $\tau_2 = 0.7$  ns (37 %) für **[5]**<sup>-</sup> $\}$ . Dies könnte auf mögliche Oligomeren- oder Excimerenbildung hinweisen.<sup>[13,21]</sup>

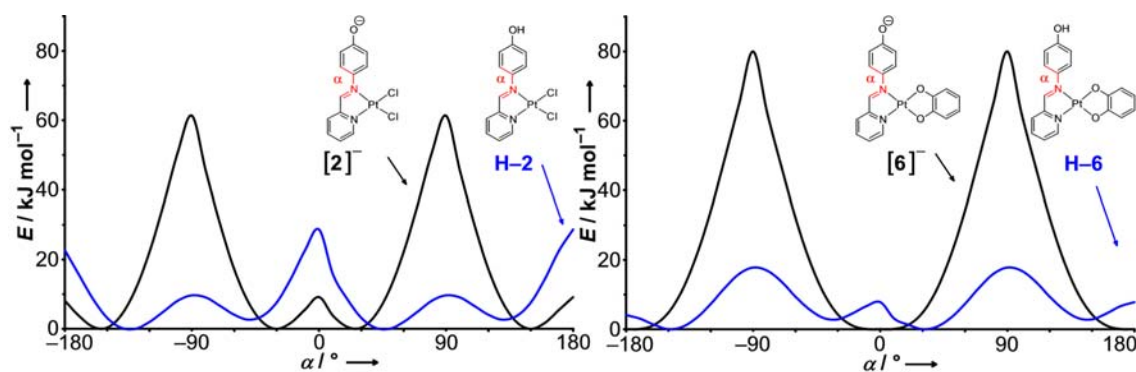
Der Komplex [Pt(dbbpy)(PhenO<sub>2</sub>)Pt(dbcac)] weist in gefrorener Lösung (77 K in Butyronitril) eine schwache energiearme <sup>3</sup>LLCT-Emission bei 700 nm auf.<sup>[21]</sup> Diese Befunde sprechen somit gegen einen emittierenden <sup>3</sup>LLCT-Zustand für **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup> und **[5]**<sup>-</sup>. Dagegen legen die großen Stokes-Verschiebungen von 4335 cm<sup>-1</sup> (**[3]**<sup>-</sup>), 3985 cm<sup>-1</sup> (**[4]**<sup>-</sup>) und 4410 cm<sup>-1</sup> (**[5]**<sup>-</sup>) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur emittierende Triplett-Zustände nahe. Möglicherweise handelt es sich hierbei um <sup>3</sup> $\pi$ - $\pi^*$  angeregte Zustände des an Platin koordinierten Phenolatdiiminliganden. Beispielsweise treten ILCT-Zustände bei Bis(oxinato)metall-Komplexen auf, wobei Ladungstransfer vom Phenolat zum Pyridylfragment des Liganden stattfindet.<sup>[103]</sup> Für Platin(II)-Komplexe mit rigiden tetradentaten *N,O*-Liganden wurden <sup>3</sup>CT(Phenolat/Diimin)-Zustände beschrieben.<sup>[16]</sup>

Da der deprotonierte Ligand **[1]**<sup>-</sup> und der anionische Dichlorokomplex **[2]**<sup>-</sup> unter diesen Bedingungen nicht lumineszieren, sollte die Lumineszenz von **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup> und **[5]**<sup>-</sup> auf ihre besonderen geometrischen und elektronischen Strukturen zurückgeführt werden können.

Zur näheren Betrachtung der geometrischen und elektronischen Strukturen der Komplexe **H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5**, **H-6** sowie ihrer konjugierten Basen **[2]**<sup>-</sup>, **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup>, **[5]**<sup>-</sup>, **[6]**<sup>-</sup> wurden diese ebenfalls mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) modelliert.

In den Komplexanionen **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup>, **[5]**<sup>-</sup> und **[6]**<sup>-</sup> liegen die Phenolatringe nahezu coplanar zu den jeweiligen PtN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Koordinations Ebenen. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Sachverhalt im Modellkomplex **[6]**<sup>-</sup>. Hier beträgt der Torsionswinkel  $\alpha = 0^\circ$ . Dagegen ist in den Neutralverbindungen **H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5**, **H-6** und im Anion **[2]**<sup>-</sup> der Torsionswinkel  $\alpha$  signifikant von Null verschieden. Die Berechnung der Rotationsprofile (B3LYP/LANL2DZ) für den Torsionswinkel  $\alpha$  von **H-6** und **[6]**<sup>-</sup> (als vereinfachte Modelle für **H-3**, **H-4**, **H-5** bzw. **[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup>, **[5]**<sup>-</sup>) und **H-2** und **[2]**<sup>-</sup> ergeben für die Verbindungen **H-2**, **H-6** und **[2]**<sup>-</sup> einen Potentialverlauf mit mehreren Minima und geringen Aktivierungsbarrieren ( $< 30$  kJ mol<sup>-1</sup>), während für **[6]**<sup>-</sup> ein

Potential mit nur einem Minimum bei  $\alpha = 0^\circ$  und einer Barriere von  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $\alpha = 90^\circ$  gefunden wird (siehe Abbildung 3.2.17).

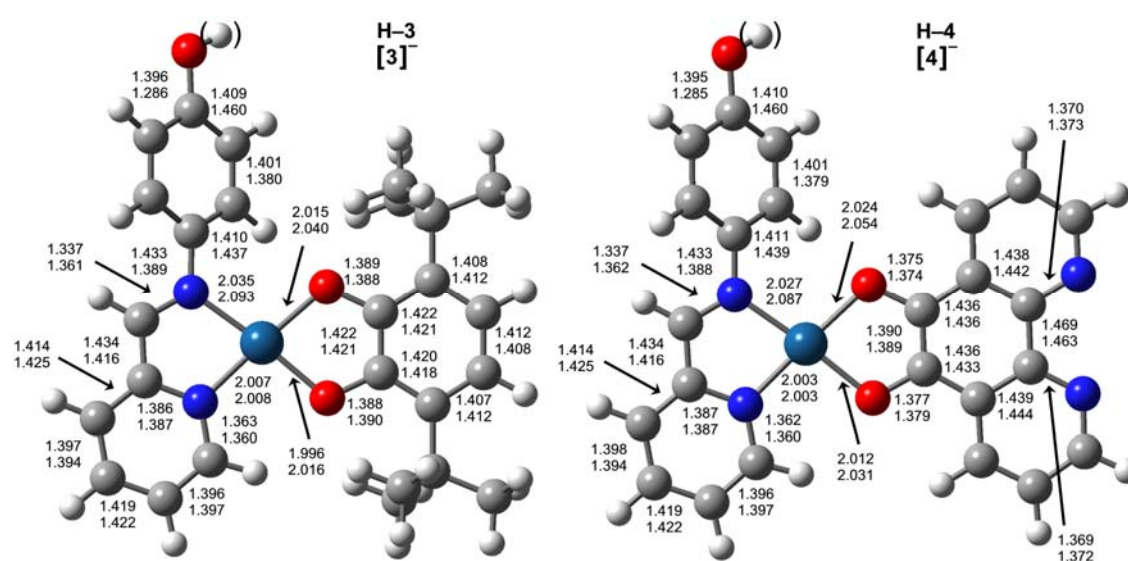


**Abbildung 3.2.17.** Berechnete Rotationsprofile für den Torsionswinkel  $\alpha$  von **H-2**,  $[2]^-$  (links) und von **H-6**,  $[6]^-$  (rechts).

Die Kombination aus Phenolat- und Catecholatligenanden in den Komplexen führt somit zu einer Planarisierung und Versteifung des Diiminligandensystems im Komplexanion  $[6]^-$ . Gleichzeitig nimmt der Phenolatsubstituent einen *para*-iminochinoiden Charakter an. Dies zeigt sich in einer signifikanten Verkürzung der C–O- und der C–N-Bindungen, sowie deutlich unterschiedlichen Bindungslängen im Phenolatring. In den Abbildungen 3.2.18 und 3.2.19 sind ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **H-3**, **H-4**, **H-5**,  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  dargestellt. Sollte die berechnete Rotationsbarriere für  $[6]^-$  auch annähernd für die angeregten emittierenden Zustände von  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  gelten, so wäre eine strahlungslose Desaktivierung der angeregten Zustände über diese Torsionsmode vermindert und die beobachtete Lumineszenz von  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  wäre eine Folge der aus der partiellen Valenzisomerisierung resultierenden Planarisierung und Versteifung des Komplexsystems (RIR = restriction of intramolecular rotations<sup>[104a]</sup>). Dies führt zur Bildung eines neuen Chromophors mit (Semi-) Iminoquinoncharakter und zur Verminderung strahlungsloser Relaxationsprozesse. Es ist bekannt, dass die Versteifung eines Moleküls die molekularen Schwingungen vermindert, möglicherweise sogar die interne Konversion des angeregten Zustands in den Grundzustand unterdrückt und somit die Quantenausbeute steigt.<sup>[104]</sup>

Die Formulierung des Diiminliganden mit Iminoquinoncharakter (siehe Abbildung 3.2.20) lässt sich auch experimentell mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untermauern. Die

Deprotonierung von **H-4** zu **[4]<sup>-</sup>** verschiebt das Signal für die Protonen in *ortho*-Stellung zum Phenolat um  $\Delta\delta = 0.92$  ppm zu höherem Feld. Eine Hochfeldverschiebung ähnlicher Größenordnung zeigt das entsprechende Signal von 4-Ferrocenylazophenol [Fc-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH] unter basischen Bedingungen, wobei ebenfalls eine chinoide Beschreibung zur Erklärung herangezogen wurde.<sup>[105]</sup> Dagegen kann bei Deprotonierung von Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) keine nennenswerte Verschiebung ( $\Delta\delta < 0.2$  ppm) des entsprechenden Protonensignals festgestellt werden.



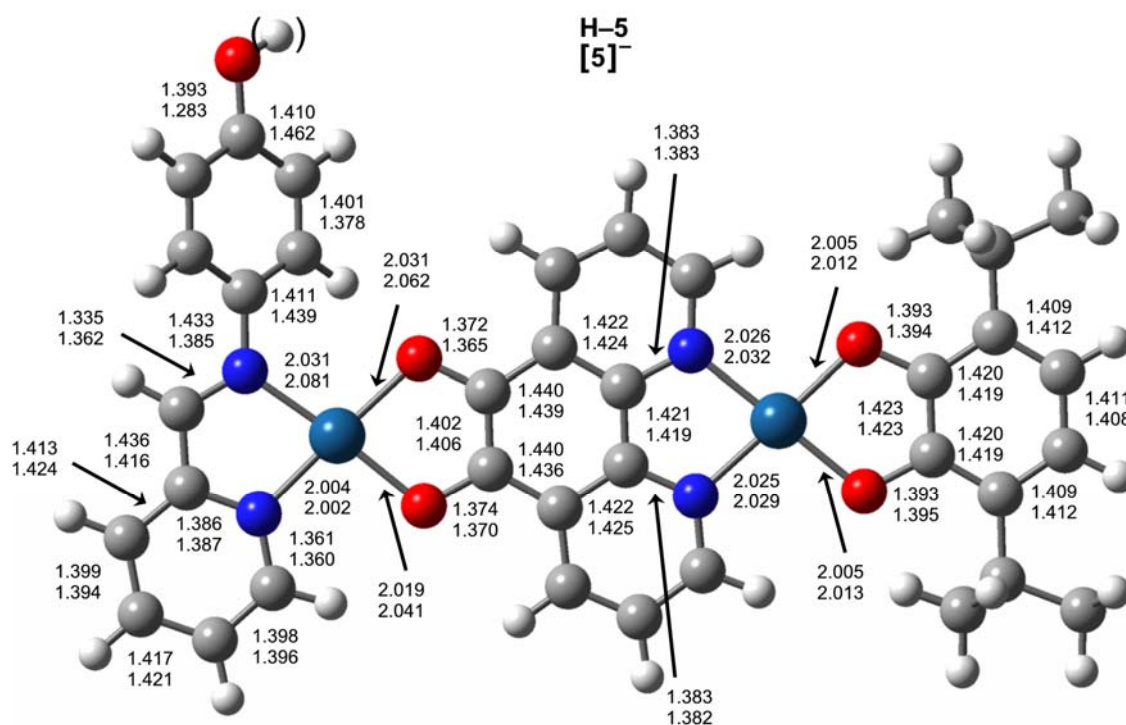
**Abbildung 3.2.18.** Berechnete Bindungslängen (in Å) von **H-3**, **[3]<sup>-</sup>** (links) und von **H-4**, **[4]<sup>-</sup>** (rechts). Die oberen Werte sind die der Neutralverbindungen, die unteren Werte sind die der Anionen.

**Tabelle 3.2.7.** Berechnete Elektronendichten (NBO) von **[2]<sup>-</sup>**, **[3]<sup>-</sup>**, **[4]<sup>-</sup>**, **[5]<sup>-</sup>** und **[6]<sup>-</sup>** an verschiedenen Molekülfragmenten (B3LYP/LANL2DZ).

	<b>[2]<sup>-</sup></b>	<b>[3]<sup>-</sup></b>	<b>[4]<sup>-</sup></b>	<b>[5]<sup>-</sup></b>	<b>[6]<sup>-</sup></b>
Diiminligand	87 %	73 %	72 %	71 %	76 %
Platin	3 %	6 %	5 %	7 %	5 %
Dioxoligand/Cl <sub>2</sub>	10 %	21 %	23 %	22 %	19 %

Gemäß NBO-Analysen des Paares **H-6**/**[6]<sup>-</sup>** ist die negative Ladung im Anion zu 76 % auf den Diiminliganden, zu 19 % auf den Catecholato-/Semichinonatoliganden und zu 5 % auf das Platinatom verteilt (siehe Tabelle 3.2.7). Somit ist die Valenzbeschreibung des Modellkomplexes **[6]<sup>-</sup>** nur mit mehreren Resonanzstrukturen (siehe Abbildung 3.2.20 **I – IV**) möglich. Analoges gilt für die Anionenkomplexe **[3]<sup>-</sup>**, **[4]<sup>-</sup>** und **[5]<sup>-</sup>**. Die

beiden Resonanzstrukturen **III** und **IV** mit Diradikalcharakter werden nur durch ein kooperatives Zusammenwirken der beiden nicht-unschuldigen Liganden und des Platinatoms ermöglicht.



**Abbildung 3.2.19.** Berechnete Bindungslängen (in Å) von **H-5**,  $[5]^-$ . Die oberen Werte sind die der Neutralverbindung, die unteren Werte sind die des Anions.

Betrachtet man die Resonanzraman-Spektren (Anregung bei 514 nm) der anionischen Komplexe  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  in Methylenchlorid, so erkennt man Signale bei 1610, 1584 und 1564  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 3.2.21). Anilinoradikal-*o*-benzosemichinonato-ruthenium(II)-Komplexe<sup>[106]</sup> zeigen bei 1611 und 1552  $\text{cm}^{-1}$  ähnliche Signale. Dies verleiht den (Singlett-) Diradikalstrukturen<sup>[38]</sup> **III** und **IV** zusätzliches Gewicht. Der durch die Resonanzstrukturen **III** und **IV** dargestellte größere Anteil an Iminochinoncharakter in  $[6]^-$  im Vergleich zu  $[2]^-$  verstärkt die Analogie zu den Indophenolfarbstoffen. Für Phenolblau (Abbildung 3.2.20 rechts) wurde in einer *ab initio*-Studie gezeigt, dass die ultraschnelle Relaxation des ersten angeregten Singlettzustands in den Grundzustand über eine konische Durchschneidung der Potentialhyperflächen führt, an der der Iminochinon- und der *N*-Substituent senkrecht aufeinander stehen ( $\alpha = 90^\circ$ ).<sup>[107]</sup> Möglicherweise ist in den anionischen Komplexen  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  ein analoger

strahlungsloser Relaxationsweg versperrt (im Gegensatz zu  $[1]^-$  und  $[2]^-$ ), so dass nach Intersystem-Crossing Phosphoreszenz aus dem Tripletzustand beobachtet werden kann.

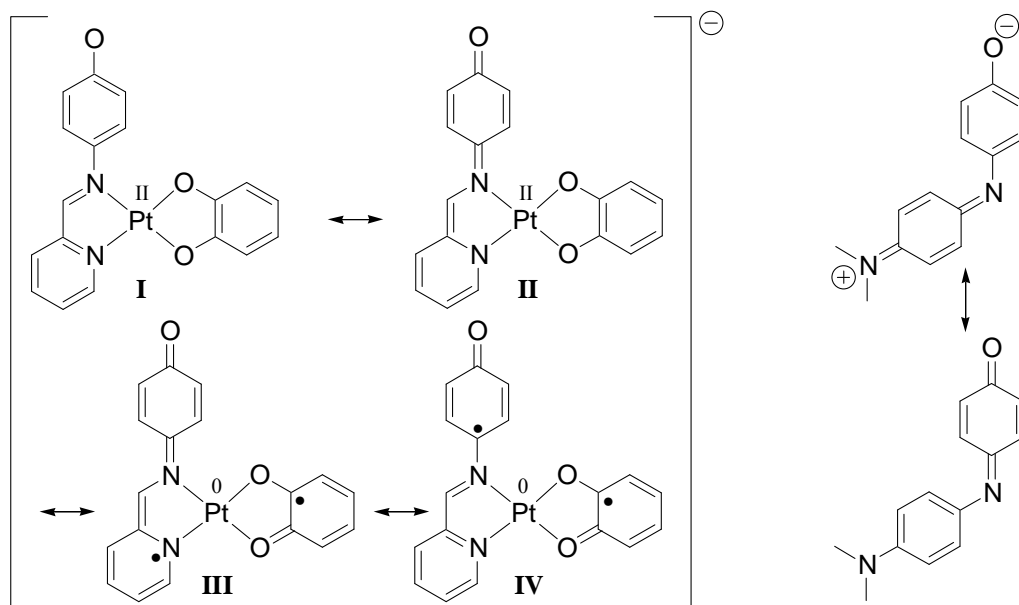


Abbildung 3.2.20. Mesomere Grenzstrukturen von  $[6]^-$  (links) und von Phenolblau (rechts).

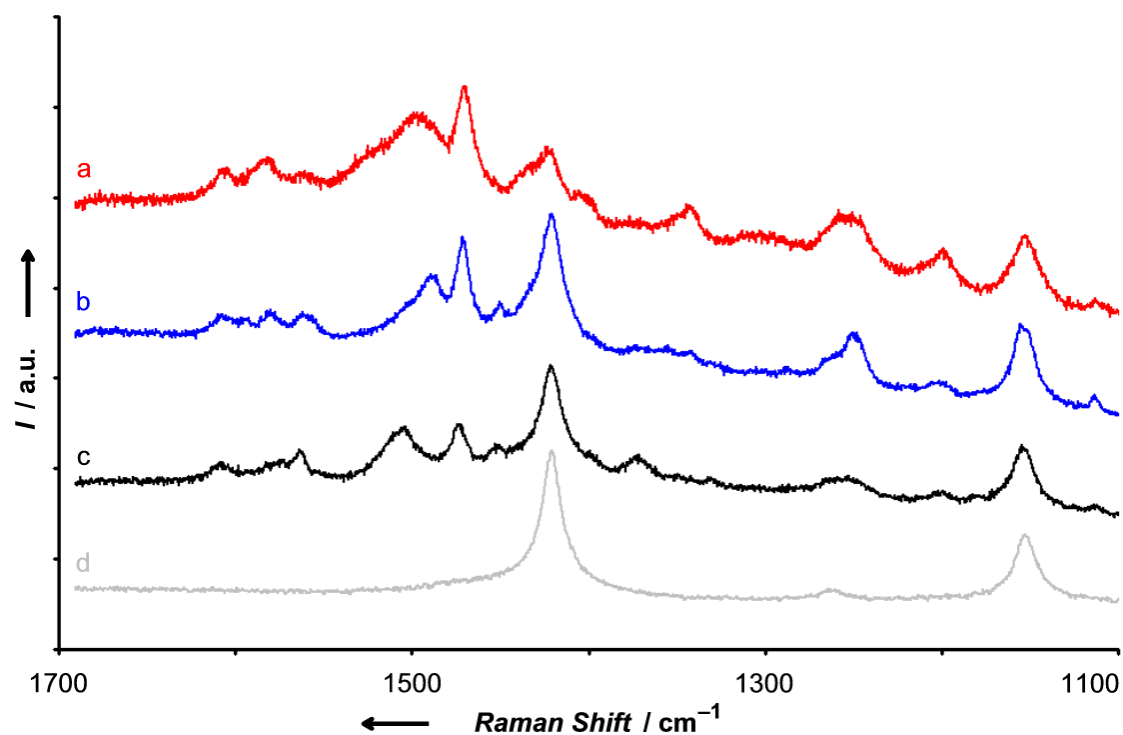


Abbildung 3.2.21. Resonanzraman-Spektren (Anregung bei 514 nm) der anionischen Komplexe  $[3]^-$  (a),  $[4]^-$  (b),  $[5]^-$  (c) und Phosphazenenbase  $P_1-tBu$  (d) in  $CH_2Cl_2$ .



Somit gehören die Verbindungen  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  zur Familie der relativ seltenen Platin(II)-Komplexe (mit von Acetylidien und Thiolaten verschiedenen Donorliganden), die bei Raumtemperatur in Lösung lumineszieren<sup>[13]</sup> und deren Emission durch Protonierung gelöscht wird. Dagegen zeigen Bis(dithiooxamidato)platin(II)-Komplexe erst in Gegenwart von Säuren eine Charge-Transfer-Phosphoreszenz.<sup>[108]</sup>

In diesem Kapitel konnte die Synthese und Charakterisierung (inklusive optischer Studien) der ein- und zweikernigen Catecholatokomplexe **H-3**, **H-4**, **H-5**, und **Me-3** gezeigt werden. Die Synthese dieser intensiv dunkelgrünen Platin(II)-Verbindungen erfolgte sowohl in Lösung, als auch mit Hilfe einer Festphase. Durch Freisetzung der immobilisierten Komplexe **PS-3**, **PS-4** und **PS-5** entstanden die leuchtend türkisfarbenen anionischen Komplexe  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$ , welche durch Protonierung in die dunkelgrünen Neutralkomplexe überführt werden konnten. Die Farbe der Neutralverbindungen wird durch einen Catechol $\rightarrow$ Diimin-Charge-Transfer-Übergang hervorgerufen. Durch Oxidation entstanden die rot-violett gefärbten Komplexkationen  $[H-3]^{++}$ ,  $[Me-3]^{++}$  und  $[H-5]^{++}$ , welche einen *o*-Semichinonatoliganden besitzen. Durch Vergleich der ESR-Spektren und DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass beim zweikernigen Komplex **H-5** die Oxidation am terminalen Catecholatligenanden und nicht am verbrückenden Liganden statt findet. Durch Deprotonierung der Neutralkomplexe entstanden die türkisfarbenen anionischen Komplexe, welche auch bei der Festphasensynthese beobachtet wurden. In Lösung zeigten diese, im Gegensatz zu den Neutralverbindungen, bei Raumtemperatur Lumineszenz. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass eine Deprotonierung des aciden Protons der Phenolgruppe zu einer Planarisierung des Ligandensystems führt. Diese Versteifung der Komplexe bedingt eine Verminderung der strahlungslosen Relaxationsprozesse und führt somit zu der beobachteten Lumineszenz.



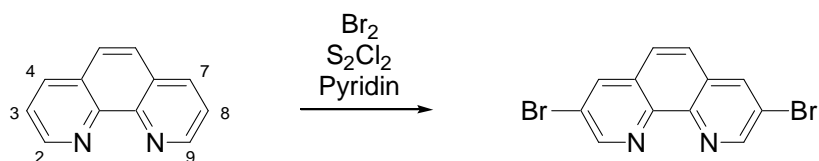
### 3.3 Funktionalisierung des verbrückenden Phenanthrolinliganden

Bei den zuvor besprochenen Komplexen **H-3**, **H-4** und **H-5** zeigte sich, dass diese nur eine äußerst geringe Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln aufwiesen. Zur Verbesserung der Löslichkeit sollte das Ligandensystem modifiziert werden. Hierfür boten sich zwei unterschiedliche Strategien an: die Modifizierung des Diiminliganden **H-1** und die Modifizierung des verbrückenden Liganden PhenO<sub>2</sub>.

Der erste Weg wurde schon durch die Variation des Substituenten der Phenolgruppe (H → Me) durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine leichte Verbesserung der Löslichkeit, für die Synthese von oligonuklearen Komplexen schien diese Modifizierung aber nicht ausreichend zu sein. Da der verbrückende Ligand PhenO<sub>2</sub> ein wiederkehrendes Motiv bei mehrkernigen Komplexen sein sollte, sollte eine Modifizierung dieses Liganden die größten Auswirkungen auf die Löslichkeit der Komplexe besitzen.

Für eine symmetrische Modifizierung des Phenanthrolinliganden boten sich drei verschiedene Kohlenstoffatome an: C2/C9, C3/C8 und C4/C7 (Nummerierung siehe Abbildung 3.3.1). Hierbei waren Position 3 und 8 am vielversprechendsten, da keine sterische Hinderung an den Koordinationsstellen zu befürchten war.

Durch selektive Bromierung in 3,8-Stellung konnte ausgehend von 1,10-Phenanthrolin 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin (Br<sub>2</sub>Phen) synthetisiert werden.<sup>[109]</sup> Abbildung 3.3.1 zeigt die Synthese und die Nummerierung des substituierten Phenanthrolins.

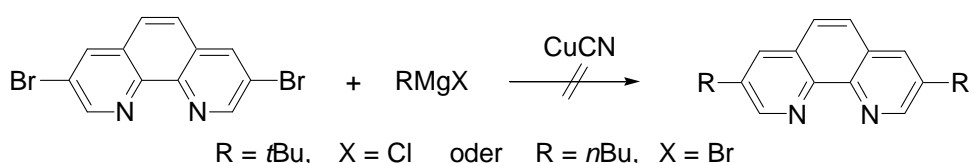


**Abbildung 3.3.1.** Synthese und Nummerierung von 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin.<sup>[109]</sup>

Die Br-Funktionalität sollte es nun ermöglichen, den Phenanthrolinliganden durch ausgewählte Reaktionen weiter zu modifizieren.

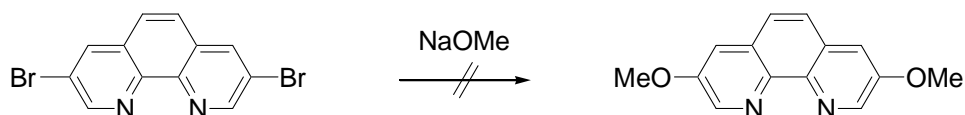
Anlehnend an die Arbeiten von *Bell*<sup>[110]</sup> sollten durch eine Kupfer-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwei Butylgruppen in 3,8-Stellung von Br<sub>2</sub>Phen eingeführt werden. Hierzu wurde die entsprechende *Grignard*-Verbindung (*t*BuMgCl bzw. *n*BuMgBr) in THF bei -78°C mit CuCN und anschließend mit Br<sub>2</sub>Phen umgesetzt. Nach weiteren drei

Stunden bei dieser Temperatur wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend mit wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung gequenchet. Nach Extraktion mit Chloroform, Zugabe von Ethylendiamin und Wasser wurde die organische Phase getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Durch Kontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte jedoch nur ein sehr geringer Umsatz festgestellt werden und eine Isolierung des Produktes gelang nicht. Daher wurde diese Syntheseroute verworfen. Abbildung 3.3.2 zeigt die durchgeführten Syntheseversuche.



**Abbildung 3.3.2.** Versuch der Kupfer-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion.

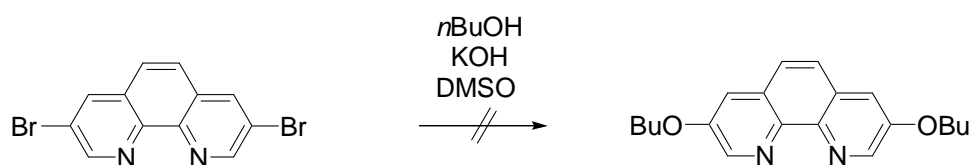
*Meunier* veröffentlichte 2001 die Modifizierung von  $\text{Br}_2\text{Phen}$  zu 3,8-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin (siehe Abbildung 3.3.3). Hierzu wurde aus Natriumhydrid und Methanol Natriummethanolat hergestellt, welches in DMF mit  $\text{Br}_2\text{Phen}$  umgesetzt wurde.<sup>[111]</sup> Da das Produkt bei den durchgeführten Versuchen nicht in reiner Form isoliert werden konnte, wurde dieser Weg ebenfalls verworfen.



**Abbildung 3.3.3.** Versuch eines Brom-/ Methoxyaustauschs.

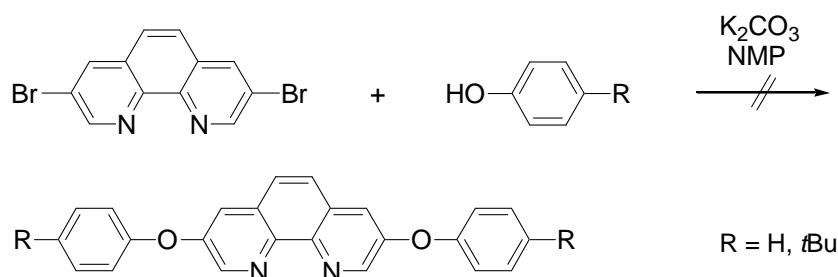
Abbildung 3.3.4 zeigt den Versuch der Synthese von 3,8-Dibutoxy-1,10-phenanthrolin. In Anlehnung an Arbeiten von *Schubert*<sup>[112]</sup> wurde der Versuch unternommen, die Brom- durch Butoxygruppen zu substituieren, wohingegen *Schubert* mit Terpyridinen und nicht mit Phenanthrolinen arbeitete. Zur Synthese wurde bei  $70^\circ\text{C}$  1-Butanol zu einer Suspension aus  $\text{KOH}$  und  $\text{DMSO}$  getropft und anschließend  $\text{Br}_2\text{Phen}$  zugegeben. Nach 16 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte spektroskopisch kein

Hinweis auf eine Umsetzung gefunden werden. Somit wurde auch diese Reaktion verworfen.



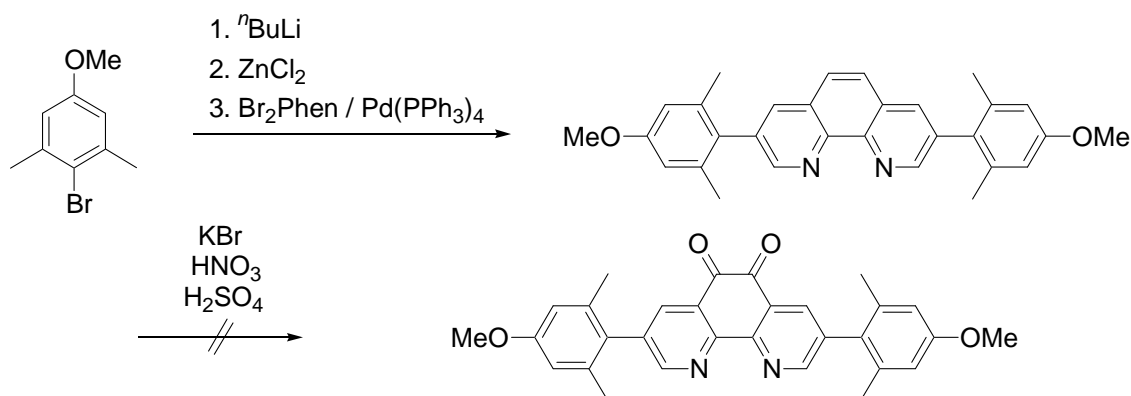
**Abbildung 3.3.4.** Versuch eines Brom-/ Butoxyaustauschs.

Müllen berichtete 2005 von einer Substitution von Brom- gegen Phenoxygruppen bei Terrylenen.<sup>[113]</sup> In Analogie zu diesen Arbeiten wurde Br<sub>2</sub>Phen in *N*-Methylpyrrolidon mit Kaliumcarbonat und Phenol bzw. 4-*Tert*-butylphenol bei 80°C umgesetzt (siehe Abbildung 3.3.5). Nach wässriger Aufarbeitung konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie kein Umsatz festgestellt werden, so dass dieser Versuch ebenfalls verworfen wurde.



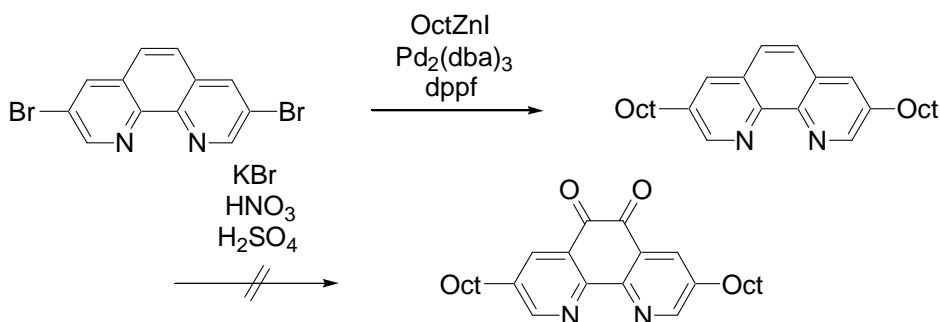
**Abbildung 3.3.5.** Versuch eines Brom-/ Phenoxyaustauschs.

Als weiterer Versuch zur Modifizierung von Br<sub>2</sub>Phen diene eine *Negishi*-Kupplung. Mit der Synthese von *Siegel* gelang es zwei 4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl-Gruppen in den Liganden einzuführen.<sup>[114]</sup> Der farblose Feststoff konnte analysenrein isoliert werden und wurde anschließend mit Kaliumbromid, Salpetersäure und Schwefelsäure umgesetzt. Diese Reaktion sollte der Einführung zweier Oxogruppen in 5,6-Stellung dienen und wurde analog der Oxidation von unsubstituiertem Phenanthrolin durchgeführt. Die Umsetzung gelang jedoch nicht, es konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Durch IR-Spektroskopie zeigte sich, dass keine Carbonylbanden im typischen Bereich von 1700 cm<sup>-1</sup> detektiert werden konnten. Abbildung 3.3.6 zeigt den beschriebenen Syntheseverlauf.



**Abbildung 3.3.6.** Synthese von 3,8-Bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-1,10-phenanthrolin und der gescheiterte Oxidationsversuch.

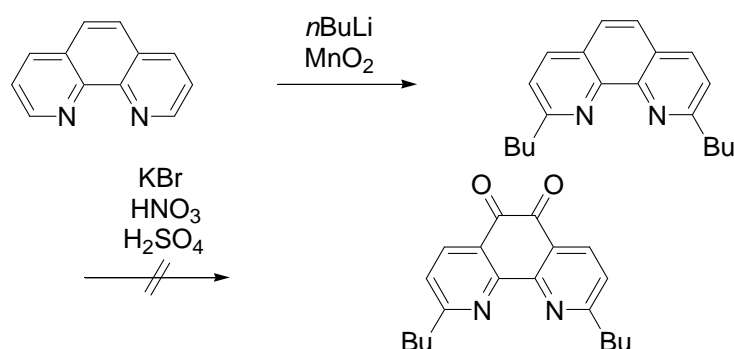
Durch eine *Negishi*-Kupplung von *Knochel* konnten zwei Octylgruppen in 3,8-Stellung in das Ligandensystem eingeführt werden.<sup>[115]</sup> Das hierbei synthetisierte 3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin wurde ebenfalls den zuvor beschriebenen Oxidationsbedingungen unterworfen. Wie bei der Reaktion zuvor konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. *Abbildung 3.3.7* zeigt den Syntheseverlauf der besprochenen Reaktionen.



**Abbildung 3.3.7.** Synthese von 3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin und der gescheiterte Oxidationsversuch.

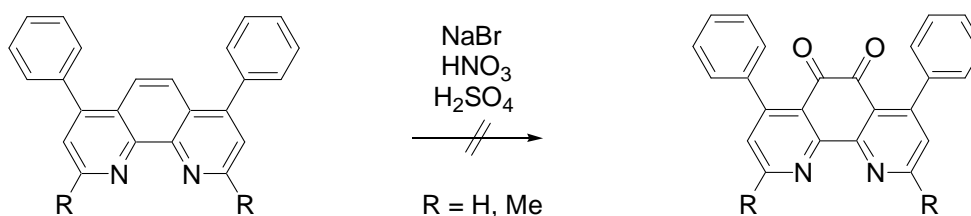
Als eine weitere Möglichkeit bot sich die  $\text{Br}_2\text{Phen}$ -Modifizierung in 2,9-Stellung an (siehe *Abbildung 3.3.8*). Hierzu wurde Phenanthrolin mit Butyllithium umgesetzt und anschließend mit Braunstein oxidativ aufgearbeitet. Säulenchromatographische Aufreinigung führte zu 2,9-Dibutyl-1,10-phenanthrolin.<sup>[116,117]</sup> Die Oxidation zum Dion wurde wie für das unsubstituierte Phenanthrolin beschrieben durchgeführt, führte aber nicht zum Erfolg. Es konnten nur sehr geringe Mengen an Produkt isoliert werden. Eine modifizierte Variante der Oxidation führte ebenfalls nicht zum Ziel.<sup>[117b]</sup> Hierbei wurde

Br<sub>2</sub>Phen und KBr vorgelegt. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde eisgekühlte konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur auf  $-50^{\circ}\text{C}$  erhöht und eisgekühlte konzentrierte Salpetersäure wurde langsam zugegeben. Der Ansatz wurde zwei Stunden bei  $80^{\circ}\text{C}$  gerührt, anschließend mit Eiswasser versetzt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und säulenchromatographische Aufreinigung konnte nicht zum gewünschten Produkt führen.



**Abbildung 3.3.8.** Synthese von 2,9-Dibutyl-1,10-phenanthrolin und der gescheiterte Oxidationsversuch.

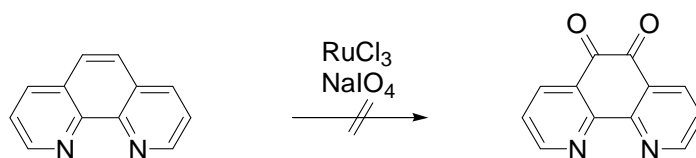
Als dritte mögliche Position einer Substitution bot sich die 4,7-Stellung an. Hier wurden die in Abbildung 3.3.9 gezeigten Phenanthroline verwendet, welche in 4,7-Stellung jeweils einen Phenylsubstituenten und in 2,9-Stellung jeweils ein Wasserstoffrest bzw. eine Methylgruppe besitzen. Die Oxidation wurde analog der Oxidation des unsubstituierten Phenanthrolins durchgeführt. Auch hierbei konnte kein Umsatz festgestellt werden, beispielsweise fehlten in den IR-Spektren die signifikanten Carbonylbanden bei etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 3.3.9.** Oxidationsversuch von in 4,7-Stellung substituierten Phenanthrolinen.

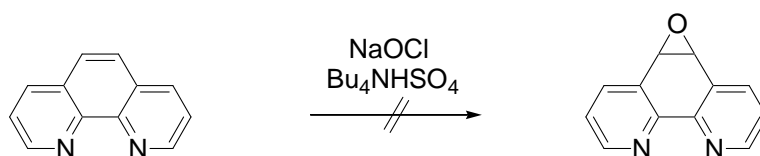
Da die Bedingungen der Oxidationsreaktionen sehr harsch waren (KBr, konzentrierte Salpeter- und Schwefelsäure), konnte eine oxidative Fragmentierung der Seitenketten

oder der aromatischen Ringe der substituierten Phenanthrolinliganden nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde nach einem weiteren Weg für die Oxidation zum Dion gesucht. Diese Reaktionen wurden mit dem unsubstituierten Liganden durchgeführt, führten aber ebenfalls nicht zum Erfolg. Abbildung 3.3.10 zeigt einen Ruthenium(III)-katalysierten Versuch anlehnend an die Arbeiten von *Harris*.<sup>[118]</sup> Zur Umsetzung wurde eine Suspension aus Phenanthrolin,  $\text{RuCl}_3$  und  $\text{NaIO}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetonitril und Wasser über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde mit Wasser versetzt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und anschließend eingengt. Da jedoch kein Umsatz festzustellen war, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 3.3.10.** Ruthenium(III)-katalysierter Oxidationsversuch..

Inspiziert von den Arbeiten von *Thomas*<sup>[119]</sup> sollte Phenanthrolin in einer klassischen Epoxidierungsreaktion mit Natriumhypochlorit und einem Phasentransferkatalysator in das entsprechende Epoxid überführt werden, welches anschließend oxidativ geöffnet werden sollte. Da bei der Epoxidierung mittels Dünnschichtchromatographie jedoch kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurde auch dieses Vorhaben verworfen. Abbildung 3.3.11 zeigt die Epoxidierungsreaktion.



**Abbildung 3.3.11.** Oxidationsversuch mit Natriumhypochlorit.

Da die Modifizierungsversuche erfolglos blieben, wurden diese eingestellt, auch wenn sie eine vielversprechende Möglichkeit zu Verbesserung der Löslichkeit der Platinverbindungen bieten würden.

### 3.4 Ferrocenyl-substituierte Diiminkomplexe

Ferrocene sind nicht zuletzt aufgrund ihrer besonderen Redox Eigenschaften ein oft verwendeter Baustein in der Chemie. Werden Ferrocene mit Diiminliganden verknüpft, so können viele Eigenschaften der Komplexe in einem großen Rahmen variiert werden. Insbesondere kann die katalytische Aktivität gezielt gesteuert werden, wobei durch den Einbau dieses „Redoxschalters“ eine einfache Rückgewinnung von Katalysatoren in einer homogenen Katalyse erreicht werden kann.<sup>[27-32]</sup>

Die Synthese des Ferrocenyl-substituierten Liganden **Fc-1** erfolgte durch Kondensation von Aminoferrocen mit 2-Pyridincarbaldehyd.<sup>[26]</sup> Die Synthese und die Nummerierung der Atome ist in Abbildung 3.4.1 gezeigt.

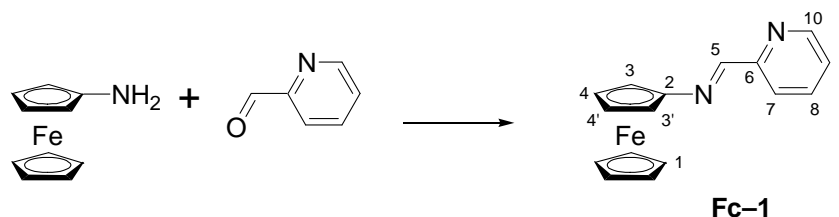
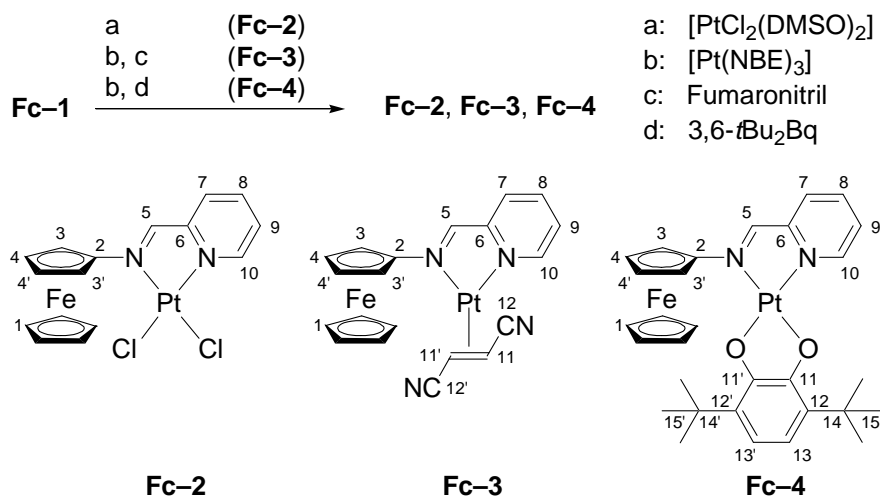


Abbildung 3.4.1. Synthese des Ferrocenyl-substituierten Liganden **Fc-1**.

**Fc-1** konnte analog der Synthese von **H-2** mit  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  umgesetzt werden, wodurch der dunkelgrüne Dichloroplatin(II)-Komplex **Fc-2** in 69 % Ausbeute erhalten werden konnte. Der dunkelgrüne Platin(0)-Komplex **Fc-3** konnte in 86 % Ausbeute durch Umsetzen von  $[\text{Pt}(\text{NBE})_3]$  mit **Fc-1** und anschließendem Ligandenaustausch mit Fumarsäuredinitril erhalten werden. Der ebenfalls dunkelgrüne Catecholoplatin(II)-Komplex **Fc-4** wurde durch Umsetzen von **Fc-1** mit  $[\text{Pt}(\text{NBE})_3]$  und anschließender oxidativer Addition von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq) in 45 % Ausbeute erhalten. Abbildung 3.4.2 zeigt die Synthesen der Komplexe **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**, sowie die Nummerierung der Atome. Die Verbindungen **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** konnten durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie (Tabelle 3.4.2), IR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie (Tabelle 3.4.3), Massenspektrometrie (Tabelle 3.4.1), Cyclovoltammetrie (Tabelle 3.4.4) und Elementaranalysen vollständig charakterisiert werden.



**Abbildung 3.4.2.** Synthese der Ferrocenyl-substituierten Komplexe **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**.

**Tabelle 3.4.1.** Massenspektrometrische Daten der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**.

	<b>Fc-1</b> <sup>a)</sup>	<b>Fc-2</b> <sup>b)</sup>	<b>Fc-3</b> <sup>b)</sup>	<b>Fc-4</b> <sup>b)</sup>
LR-MS	290 [M] <sup>+</sup>	556 [M] <sup>+</sup>	563 [M] <sup>+</sup>	706 [M+H] <sup>+</sup>
HR-MS	[C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> FeN <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>	[C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> FeN <sub>4</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>	[C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>195</sup> Pt] <sup>+</sup>
(gef./ber.)	290.0481/290.0506	554.9575/554.9531	564.0488/564.0450	706.1797/706.1696

a) EI<sup>+</sup>; b) FAB<sup>+</sup>.

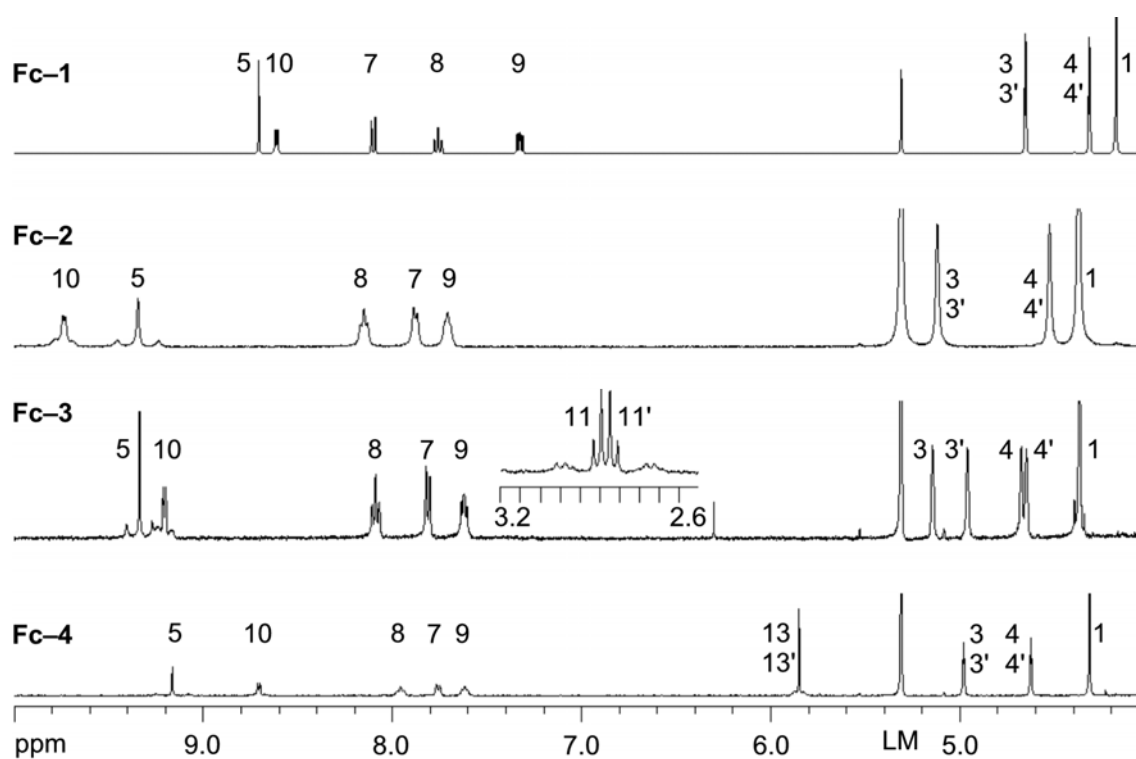
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (gemessen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 400 MHz, siehe Abbildung 3.4.3 und Tabelle 3.4.2) erkennt man im Vergleich zu dem Spektrum des nicht koordinierten Liganden **Fc-1**, analog zu den bereits zuvor beschriebenen Komplexen Diiminplatin(II)-Komplexen **H-2**, **Me-2**, **H-3**, **Me-3** und **H-4**, eine deutliche Verschiebung der Signale zu tieferem Feld und das Auftreten von <sup>195</sup>Pt-Satelliten.

Die Signale der Protonen H5 zeigen <sup>195</sup>Pt-Satelliten mit <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 88, 54 bzw. 69 Hz und für die Resonanzen der Protonen H10 erhält man <sup>195</sup>Pt-Satelliten mit <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 37, 27 bzw. 31 Hz (**Fc-2**, **Fc-3** bzw. **Fc-4**). Der Platin(0)-Komplex **Fc-3** zeigt zusätzlich eine Kopplung für die Dubletts der Olefinprotonen H11 und H11' mit <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> ≈ 90 Hz. Für den Catecholatokomplex **Fc-4** erkennt man <sup>195</sup>Pt-Satelliten für die Protonen H13 und H13' mit <sup>5</sup>J<sub>PtH</sub> = 19 Hz.

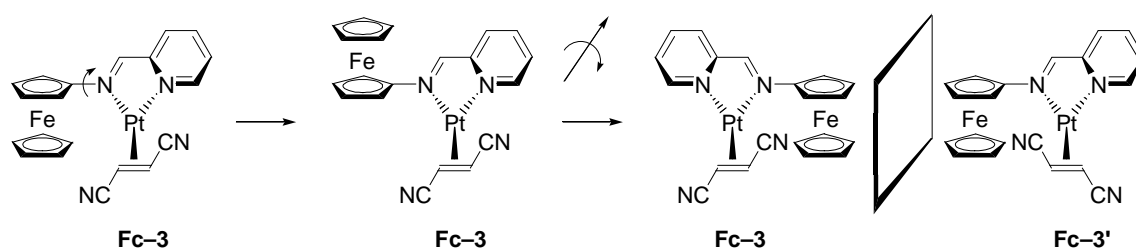
Interessanterweise zeigt sich in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des Olefinkomplexes **Fc-3** eine Aufspaltung der Resonanzen der H- bzw. C-Atome H3/H3' und H4/H4' bzw. C3/C3' und C4/C4'. Diese Atome sind diastereotop, da das *E*-Olefin asymmetrisch (bezüglich der PtN<sub>2</sub>-Ebene) koordiniert ist und dadurch das Platinatom chiral wird. Aus diesem Grund existiert der Komplex als Enantiomerenpaar **Fc-3** und **Fc-3'**. In



Abbildung 3.4.4 zeigt den Zusammenhang zwischen **Fc-3** und **Fc-3'**. Durch Rotation des Ferrocenylsubstituenten und anschließender Rotation des Moleküls erhält man die beiden spiegelbildlichen Moleküle **Fc-3** und **Fc-3'**. Durch zweidimensionale Korrelationsspektroskopie konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Insbesondere zeigen NOESY-Experimente Korrelationspeaks zwischen H3 und H5, sowie zwischen H3' und H11'. Abbildung 3.4.6 zeigt die berechnete Struktur von **Fc-3** (B3LYP/LANL2DZ), sowie die relevanten Abstände zwischen den zuvor genannten H-Atomen, welche einen NOE-Kontakt zeigen.



**Abbildung 3.4.3.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

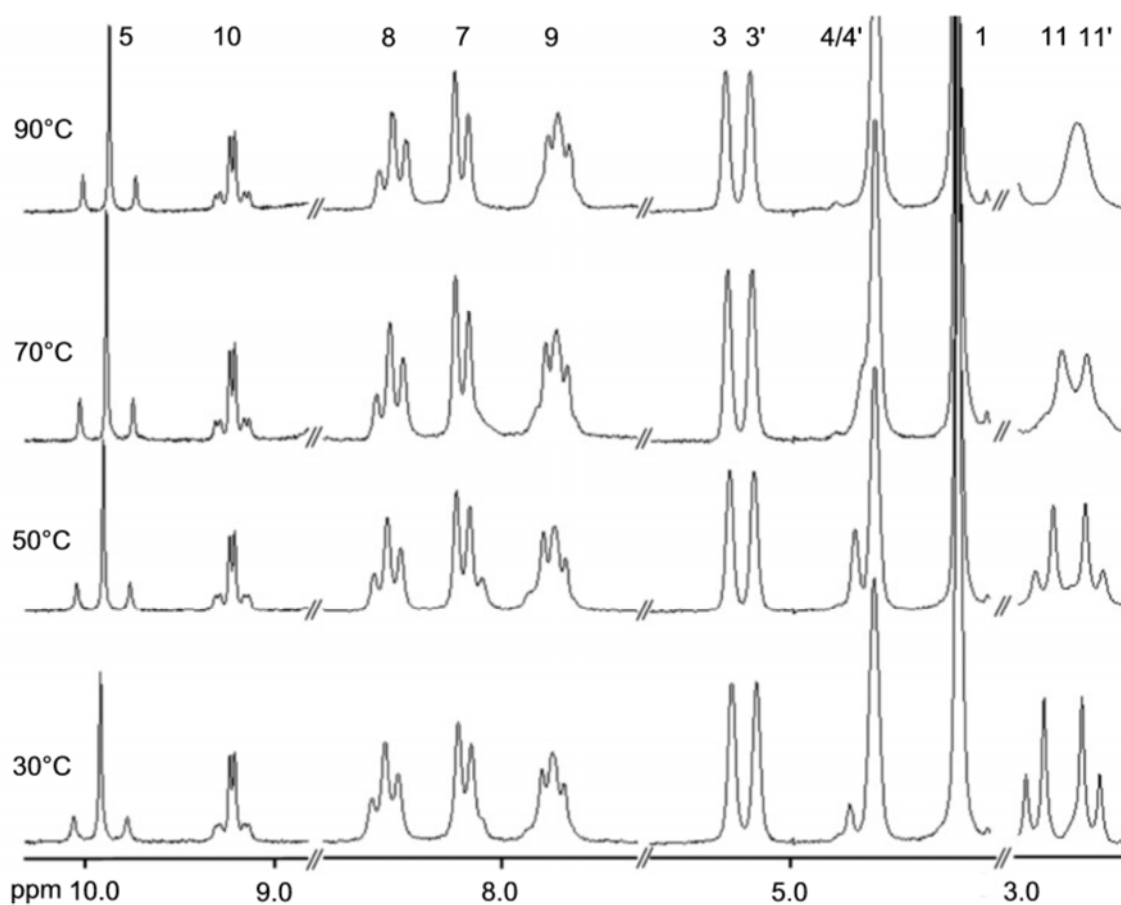


**Abbildung 3.4.4.** Enantiomerenpaar **Fc-3** und **Fc-3'**.

**Tabelle 3.4.2.** Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (in ppm) und  $^xJ_{\text{PtH}}$ -Kopplungen (in Hz, in Klammern) von **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** erhalten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 400 MHz.

	<b>Fc-1</b>	<b>Fc-2</b>	<b>Fc-3</b>	<b>Fc-4</b>
H1	4.18	4.37	4.37	4.32
H3/H3'	4.65	5.12	5.14/4.96	4.98
H4/H4'	4.32	4.53	4.68/4.65	4.63
H5 (x = 3)	8.71	9.35 (88)	9.34 (54)	9.16 (69)
H7	8.10	7.88	7.81	7.76
H8	7.76	8.15	8.09	7.96
H9	7.33	7.71	7.62	7.62
H10 (x = 3)	8.61	9.74 (37)	9.21 (27)	8.71 (31)
H11/H11' (x = 2)	—	—	2.81 (89)/2.86(90)	—
H13/H13' (x = 5)	—	—	—	5.85 (19)
H15/H15'	—	—	—	1.23
C1	70.0	71.8	71.5	71.3
C2	104.0	106.6	103.2	103.3
C3/C3'	63.8	68.7	67.3/66.6	67.2
C4/C4'	68.2	69.3	71.4/71.0	70.7
C5	158.6	165.0	156.2	155.4
C6	155.8	157.7	156.4	157.2
C7	121.0	126.8	126.0	126.2
C8	136.8	140.0	139.4	138.4
C9	124.6	127.9	128.5	127.4
C10	149.9	150.7	154.2	148.6
C11/C11'	—	—	-0.8/0.7	178.5
C12/C12'	—	—	—	109.2
C13/C13'	—	—	—	90.3
C14/C14'	—	—	—	34.7
C15/C15'	—	—	—	29.5

Wird der Olefinkomplex **Fc-3** erwärmt und mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, so bleiben die Signale der Probe dabei nahezu unverändert. Nur die Dubletts der Olefinprotonen H11 und H11' zeigen eine deutliche Veränderung, bei etwa  $90^\circ\text{C}$  wird der Koaleszenzpunkt erreicht. Bei Temperaturen bis zu  $90^\circ\text{C}$  bleiben sowohl die  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten der Signale von H5 und H10 erhalten, die diastereotope Aufspaltung der Signale von H3/H3' bleibt unverändert und die Koaleszenz der Signale von H11 und H11' ist beim Abkühlen der Probe auf  $30^\circ\text{C}$  vollkommen reversibel. Somit kann davon ausgegangen werden, dass keine nennenswerte Zersetzung des Komplexes oder eine Ligandendissoziation stattfindet. Abbildung 3.4.5 zeigt die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **Fc-3** in  $\text{DMSO-D}_6$  bei 200 MHz.

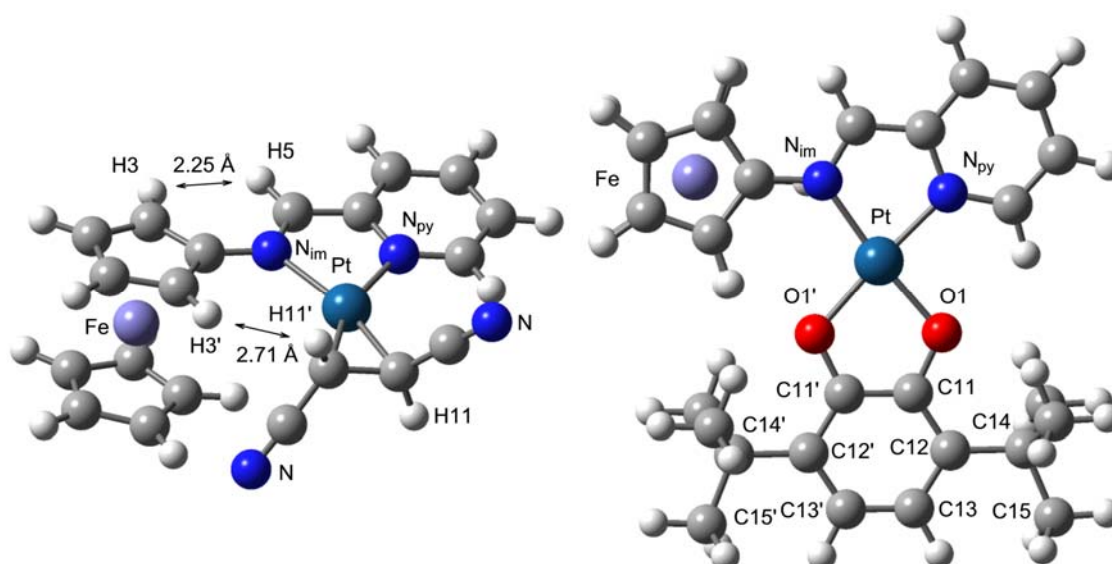


**Abbildung 3.4.5.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **Fc-3** (DMSO- $\text{D}_6$ , 200 MHz) bei verschiedenen Temperaturen.

Die beobachtete Koaleszenz der Signale von H11 und H11' kann der beginnenden Rotation des Olefins zugeschrieben werden. Die Aktivierungsbarriere der Olefinrotation kann über die Gleichungen  $\Delta G_{rot}^\ddagger = -RT_c \ln [k_{Tc} N_A h / (RT_c)]$  und  $k_{Tc} = 2.22 (\Delta\nu^2 + 6J^2)$  bestimmt werden. Mit den aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhaltenen Werten  $\Delta\nu = 24$  Hz,  $T_c \approx 363$  K und  $J = 7.72$  Hz erhält man eine Barriere von  $\Delta G_{rot}^\ddagger = 77$  kJ mol $^{-1}$ . Die experimentell bestimmte Aktivierungsbarriere liegt etwas niedriger als die durch DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) bestimmte, welche  $\Delta G_{rot}^\ddagger = 105$  kJ mol $^{-1}$  beträgt. Der experimentell erhaltene Wert für die Olefinrotation liegt im typischen Bereich für  $\text{PtL}_2(\text{Olefin})$ -Komplexe ( $\Delta G_{rot}^\ddagger > 72$  kJ mol $^{-1}$ , die Werte konnten hier nur abgeschätzt werden, da bei Temperaturen von  $T > 340$  K eine merkliche Zersetzung der Komplexe eintrat).<sup>[120]</sup> Hingegen zeigte ein zu **Fc-3** analoger Komplex, der Ferrocenylsubstituent ist hier durch eine *tert*-Butylgruppe ersetzt, in  $\text{CDCl}_3$  keine Olefinrotation.<sup>[121]</sup>

Der von *Canovese* beschriebene *tert*-Butyl-substituierte Olefinkomplex (welcher nachfolgend als **tBu-3** bezeichnet wird) konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.<sup>[121]</sup> Aufgrund dieser Daten konnten die hier durchgeführten Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) verglichen und validiert werden. Mit Hilfe der DFT-Rechnungen sollten das Rotationsverhalten und die elektronischen Eigenschaften von **Fc-3** erklärt werden. Der linke Teil der Abbildung 3.4.6 zeigt die energetische Minimumstruktur des Olefinkomplexes, welche die Grundlage für die nachfolgende Diskussion der Bindungsverhältnisse darstellt.

Im Großen und Ganzen kann die Rechnung die Geometrie gut reproduzieren. Die berechnete Länge der Olefindoppelbindung (**Fc-3**: 1.500 Å) stimmt gut mit dem experimentellen Wert (**tBu-3**: 1.43(2) Å) überein. Ebenso werden die Pt–N-Bindungen sehr gut reproduziert (**Fc-3/tBu-3**: Pt–N<sub>py</sub> 2.122/2.105(15) Å, Pt–N<sub>im</sub> 2.169/2.134(12) Å). Die Pt–C-Bindungen werden jedoch geringfügig zu lang berechnet (**Fc-3/tBu-3**: Pt–C11 2.079/2.007(15) Å, Pt–C11' 2.099/2.011(14) Å). Für die hier getätigten Aussagen und die Erklärungsansätze mittels DFT-Rechnungen ist diese Genauigkeit jedoch ausreichend.



**Abbildung 3.4.6.** Berechnete Minimumstrukturen von **Fc-4** (rechts) und **Fc-3** mit relevanten H•••H-Abständen (links).

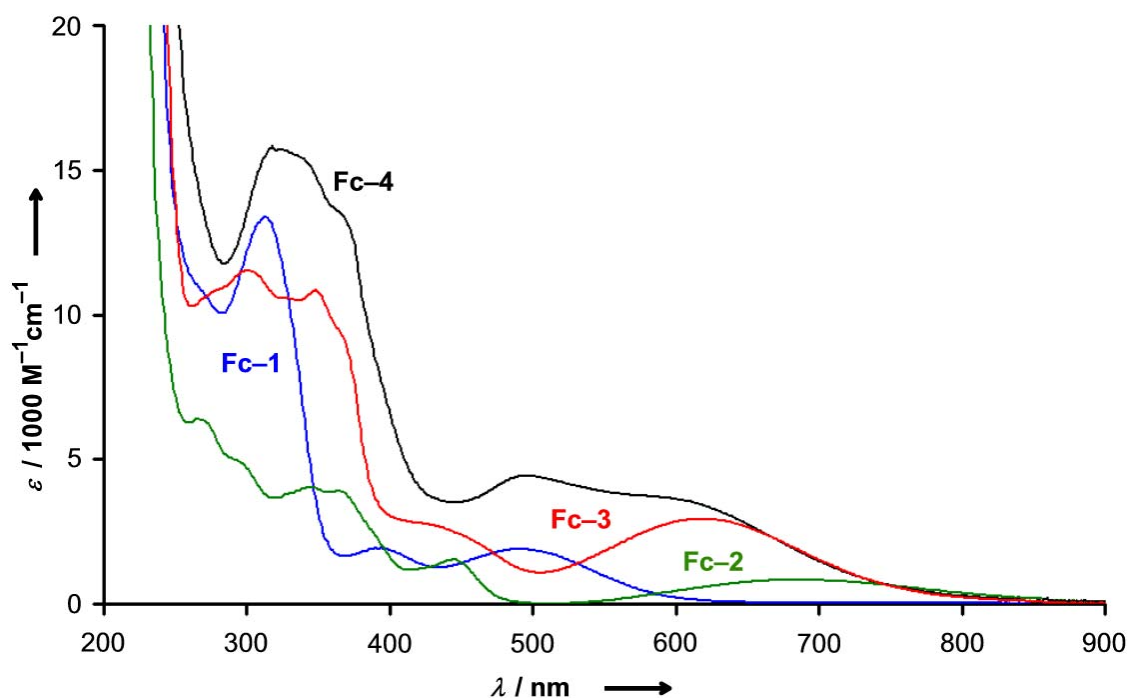
Der Olefinkomplex **Fc-3** zeigt in den Infrarotspektren zwei unterschiedliche Signale der CN-Streckschwingungen. Sowohl in Lösung, als auch im Festkörper werden beide Banden beobachtet. Die nicht skalierte Gasphasenrechnung sagt ebenfalls zwei Banden voraus, welche gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen:  $\nu_{\text{asym}} = 2238$  (DFT), 2203 (CsI), 2202 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup> und  $\nu_{\text{sym}} = 2232$  (DFT), 2195 (CsI), 2193 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. Dies ist ein weiterer Beleg für die Güte der DFT-Rechnungen. Somit kann von einer Validierung der Methode (B3LYP/LANL2DZ) ausgegangen werden.

Der Übergangszustand der Olefinrotation liegt 105 kJ mol<sup>-1</sup> höher als der Grundzustand von **Fc-3** und stimmt ebenfalls in einem akzeptablen Rahmen mit den Experimenten überein. Die Energiebarriere für eine Rotation des Ferrocenylsubstituenten (siehe linker Teil der Abbildung 3.4.4) wurde ebenfalls mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) bestimmt. Erwartungsgemäß erhält man ein asymmetrisches Energieprofil für die Rotation, wenn der Torsionswinkel  $\alpha(\text{C5-N}_{\text{im}}\text{-C2-C3})$  variiert wird. Es können zwei Übergangszustände bei  $\alpha = -100^\circ$  und  $70^\circ$  mit Barrieren von 31 und 50 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden werden.

Die Strukturen von Dichloroplatin(II)-Komplexen mit asymmetrischen Diiminliganden wurden schon zuvor mit DFT-Methoden berechnet und validiert (siehe Kapitel 4.1). Die berechnete Minimumstruktur (B3LYP/LANL2DZ) von **Fc-2** zeigt keine auffallenden Besonderheiten, alle Werte liegen im erwarteten Bereich. Die berechneten Pt-N-Bindungslängen (Pt-N<sub>py</sub> 2.043 Å und Pt-N<sub>im</sub> 2.079 Å) sind denen der Komplexe **H-2** und **Me-2** recht ähnlich. Gleiches gilt für die Platin-Chlor-Bindungslängen von **Fc-2** (Pt-Cl1 2.041 Å und Pt-Cl2 2.042 Å).

Die berechnete Minimumstruktur des Catecholoplatin(II)-Komplexes **Fc-4** und die Atomnummerierung sind im rechten Teil der Abbildung 3.4.6 dargestellt. Hier zeigt sich ein vernachlässigbarer Unterschied im *trans*-Einfluss der beiden Stickstoffatome N<sub>py</sub> und N<sub>im</sub>, da alle berechneten Bindungslängen im Catechololiganden, welche aufgrund einer virtuellen Spiegelebene im Liganden in Beziehung zueinander stehen, nahezu gleich sind (Pt-O1 1.995 Å, Pt-O1' 2.023 Å; C11-O1 1.389 Å, C11'-O1' 1.391 Å; C11-C12 1.420 Å, C11'-C12' 1.422 Å; C12-C13 1.408 Å, C12'-C13' 1.408 Å). Diese Bindungslängen unterscheiden sich nur minimal von denen des Catecholokomplexes **H-3**, die Abweichungen betragen alle weniger als 0.01 Å. Dementsprechend

sind sowohl die Protonen H13 und H13', als auch die Kohlenstoffatome C11/C11'; C12/C12' und C13/C13' in den NMR-Spektren (siehe Tabelle 3.4.2) magnetisch nicht zu unterscheiden. Die berechneten C–O-Bindungslängen (1.389 Å und 1.391 Å) liegen im typischen Bereich von koordinierten Catecholatligenanden<sup>[79,122]</sup> und somit ist die Beschreibung von **Fc-4**, ebenso wie **H-3**, als Catecholatokomplex gerechtfertigt. Die berechneten Pt–N-Abstände (Pt–N<sub>py</sub> 2.007 Å und Pt–N<sub>im</sub> 2.048 Å) sind in der Reihe **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** am kürzesten. Dies könnte an einer, durch die Pt(dπ)-Orbitale vermittelten, leichten Ladungsdelokalisierung vom Catecholatligenanden auf den Diiminliganden im Grundzustand liegen.



**Abbildung 3.4.7.** UV/Vis/NIR-Spektren der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Der Ferrocenylligand **Fc-1** ist sowohl in Lösung als auch im festen Zustand orange-rot. Die Farbe des Liganden resultiert aus einer Ferrocen→Diimin-Charge-Transfer-Bande, welche im UV/Vis-Spektrum (in Dichlormethan) bei  $\lambda = 491 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1890 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet wird. Diese Bande kann einem Übergang aus dem höchsten besetzten Fc-zentrierten Orbital in das niedrigste unbesetzte Diimin-zentrierte Orbital zugeschrieben werden [ $\epsilon_{\pi}(\text{HOMO}_{\text{Fc}}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO}_{\text{Diimin}})$ ]. Wird ein PtL<sub>2</sub>-Fragment an den Liganden koordiniert, so findet eine deutliche Rotverschiebung der CT-Bande statt. Die

Komplexe **Fc-2** (686 nm), **Fc-3** (621 nm) und **Fc-4** (608 nm) sind sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand dunkelgrün. Abbildung 3.4.7 zeigt die UV/Vis/NIR-Spektren der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** in Dichlormethan.

Die Charge-Transfer-Banden sind negativ solvatochrom. Dies zeigt sich beim Vergleich der Absorptionsbanden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und THF (siehe Tabelle 3.4.3). Beim Übergang zu dem polareren Lösungsmittel THF verschieben sich die Banden um 300 bis 1200 cm<sup>-1</sup> hin zu niedrigeren Energien. Die negative Solvatochromie weist auf unterschiedliche Dipolmomente im Grundzustand und im angeregten Zustand hin und ist typisch für Charge-Transfer-Übergänge.

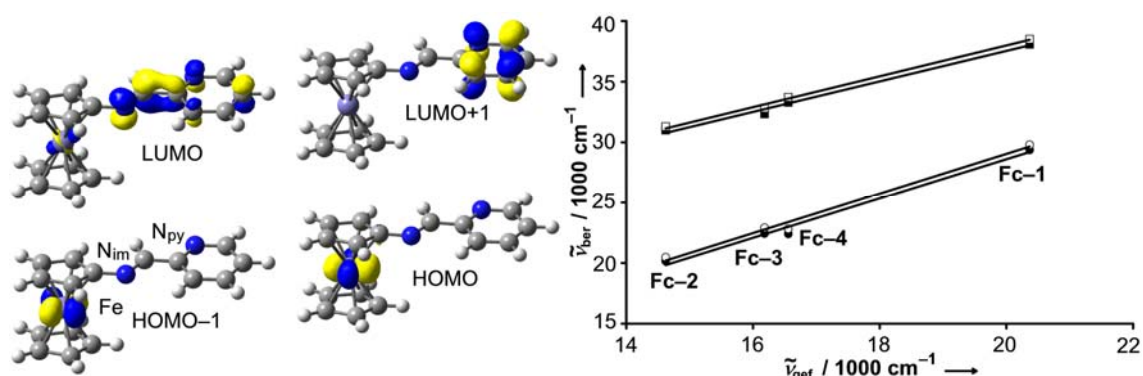
**Tabelle 3.4.3.** Solvatochrome Absorptionsbanden der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**.

	<b>Fc-1</b>	<b>Fc-2</b>	<b>Fc-3</b>	<b>Fc-4</b>
$\lambda$ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	491 nm	686 nm	621 nm	608 nm
$\lambda$ (THF)	483 nm	638 nm	598 nm	567 nm

Wenn die Absorptionsbanden der Komplexe tatsächlich einem Ferrocen→Diimin-Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden können, sollten die entsprechenden Energien mit den Energiedifferenzen der LUMOs der Diiminfragmente und der HOMOs der Ferrocenylfragmente korrelieren. In Abbildung 3.4.8 sind die berechneten Grenzorbitale des Ferrocenylliganden **Fc-1** und die angesprochene Korrelation gezeigt. Betrachtet man das Diagramm, so erkennt man eine sehr gute Korrelation zwischen den berechneten Energiedifferenzen der beiden höchsten besetzten Ferrocenyl-zentrierten Molekülorbitale, quasi den „e<sub>π</sub>(HOMO<sub>Fc</sub>)“, und den beiden niedrigsten unbesetzten Diimin-zentrierten Molekülorbitalen. Daher können die beobachteten CT-Absorptionsbanden der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** einem Übergang von den Ferrocenyl „e<sub>π</sub>“- in die Diimin π\*-Orbitale zugeschrieben werden. Somit kann die Lage und damit auch die Energie der Absorptionsbande durch Koordination von verschiedenen PtL<sub>2</sub>-Fragmenten an den Diimin Liganden in einem Bereich von über 5700 cm<sup>-1</sup> variiert werden.

Der Catecholatokomplex **Fc-4** zeigt eine zusätzliche Absorptionsbande bei  $\lambda = 496$  nm ( $\epsilon = 4435$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), welche einem Ligand-Ligand-Charge-Transfer-Übergang vom Catecholato- zum Diiminliganden entspricht. Diese Bande ist beim Catecholatokomplex

**H-3** deutlich energieärmer ( $\lambda = 733$  nm). Somit deckt **Fc-4** mit den zwei vorhandenen CT-Übergängen nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich der Sonnenstrahlung mit Extinktionskoeffizienten von mehr als  $\varepsilon = 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ab. Aus diesem Grund sind die beiden „Substituenten“ am Diiminfragment (Ferrocenyl und Catecholato) geeignet, in den angeregten Zuständen Lichtenergie aufzunehmen und eine Ladungsverschiebung zum Diimin zu ermöglichen.



**Abbildung 3.4.8.** Ferrocenyl- und Diimin-zentrierte Grenzorbitale von **Fc-1**, sowie die Korrelation der CT-Banden mit den berechneten Energiedifferenzen der Molekülorbitale [ $\text{Fc}_{\text{HOMO-1}} \rightarrow \pi^*_{\text{LUMO+1}}$  ( $\square$ ),  $\text{Fc}_{\text{HOMO}} \rightarrow \pi^*_{\text{LUMO+1}}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Fc}_{\text{HOMO-1}} \rightarrow \pi^*_{\text{LUMO}}$  ( $\circ$ ),  $\text{Fc}_{\text{HOMO}} \rightarrow \pi^*_{\text{LUMO}}$  ( $\bullet$ )] von **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**.

Da die Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** jeweils eine Ferrocenylgruppe aufweisen, ist zusätzlich zu den optischen Eigenschaften die jeweilige Redoxchemie von besonderem Interesse. Tabelle 3.4.4 fasst die cyclovoltammetrisch erhaltenen Redoxpotentiale der Komplexe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zusammen.

**Tabelle 3.4.4.** Redoxpotentiale der Komplexe **Fc-1** - **Fc-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE.

	<b>Fc-1</b>	<b>Fc-2</b>	<b>Fc-3</b>	<b>Fc-4</b>
$E_{1/2}$	505 mV	615 mV	655 mV	505, 770 mV

Der Diiminligand **Fc-1** zeigt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine reversible Oxidation der Ferrocenyleinheit bei 505 mV gegen SCE, was sehr gut mit dem Literaturwert<sup>[26]</sup> übereinstimmt. Zur chemischen Oxidation von **Fc-1** wurde das aufgrund seiner intensiv blauen Farbe als „Magic Blue“ bekannte Oxidationsmittel Tris(4-bromophenyl)ammoniumylhexachloroantimonat  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  benutzt. „Magic Blue“ ist ein stabiles Radikalkation und besitzt ein um etwa 0.7 V höheres Redoxpotential als Ferrocen.<sup>[101]</sup> Bei Zugabe von



bis zu einem Äquivalent Oxidationsmittel zeigt sich in den UV/Vis/NIR-Spektren (siehe linker Teil der Abbildung 3.4.9) das Verschwinden der CT-Bande bei 493 nm und das Entstehen einer neuen breiten Bande bei 688 nm. Diese neue Bande kann einer Ferrocenium-Absorptionsbande zugeordnet werden, die aufgrund der starken Verbreiterung einen gewissen Charge-Transfer-Charakter besitzt. Klare isobestische Punkte werden bei 438 und 561 nm beobachtet, dies spricht für eine „glatte“ Oxidation von **Fc-1** zu  $[\mathbf{Fc-1}]^{*+}$ . Das Fehlen einer Bande bei 727 nm, die charakteristische Bande des Ammoniumylradikals, belegt die Reduktion des Oxidationsmittels zum aromatischen Amin.

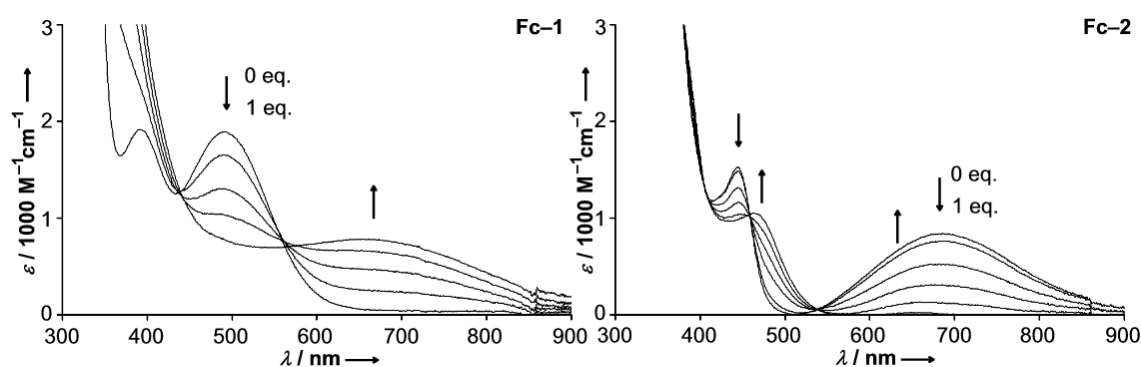
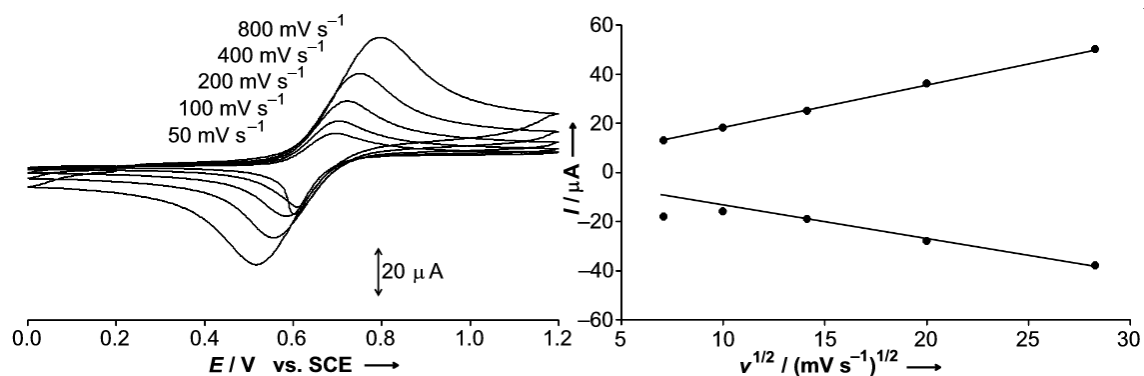


Abbildung 3.4.9. UV/Vis/NIR-Spektren der Oxidation von **Fc-1** (links) und **Fc-2** (rechts) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Der Dichlorokomplex **Fc-2** kann elektrochemisch bei 615 mV gegen SCE in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oxidiert werden. Der reversible Oxidationsprozess entspricht der Oxidation des Ferrocenylsubstituenten und findet im gleichen Potentialbereich statt, wie der analoge literaturbekannte Pd-Komplex (630 mV gegen SCE).<sup>[26]</sup> Die präparative Oxidation von **Fc-2** zu  $[\mathbf{Fc-2}]^{*+}$  erfolgte ebenfalls mit dem Radikalkation „Magic Blue“ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Während der portionsweisen Zugabe von bis einem Äquivalent Oxidationsmittel verschwinden die  $\text{Fc} \rightarrow \text{Diimin}$ -Charge-Transfer-Bande bei 686 nm und die Ferrocenbande bei 445 nm, während zwei neue Banden bei 462 und 650 nm erscheinen. Bei 459 und 538 nm können isobestische Punkte beobachtet werden (siehe rechter Teil der Abbildung 3.4.9). Wie bei der Oxidation von **Fc-1** kann auch hier die breite niederenergetische Bande dem Ferroceniumrest zugeschrieben werden. Werden mehr als ein Äquivalent Oxidationsmittel zugegeben, erscheint die charakteristische Bande von „Magic Blue“ bei 727 nm, was belegt, dass  $[\mathbf{Fc-2}]^{*+}$  nicht weiter oxidiert wird.

Ähnlich zu  $[\text{Fc-1}]^{++}$  zeigt  $[\text{Fc-2}]^{++}$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur breite paramagnetische Signale, welche nicht eindeutig zuzuordnen sind.

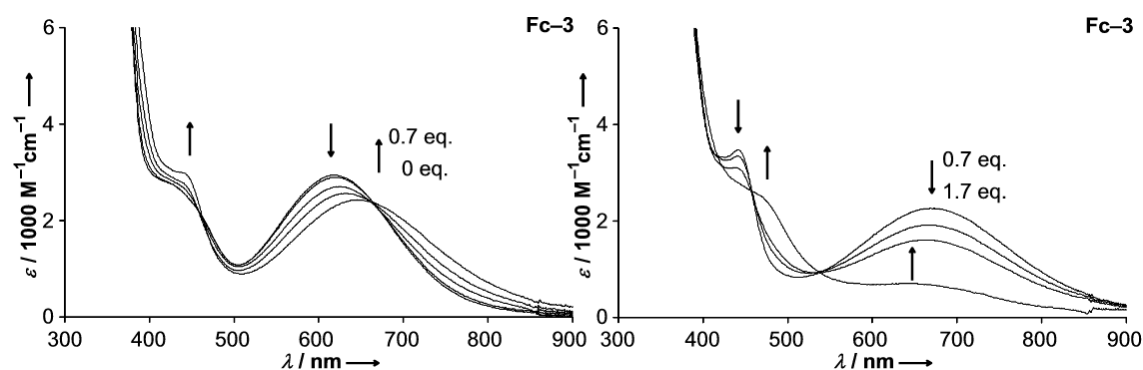
Der Platin(0)-Komplex **Fc-3** zeigt bei cyclovoltammetrischen Experimenten eine quasireversible Oxidation bei 655 mV gegen SCE in Dichlormethan. Betrachtet man die Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 3.4.10), so erkennt man, dass bei Geschwindigkeiten unter  $100 \text{ mV s}^{-1}$  die Stromstärke für den Reduktionspeak nicht mehr proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ist. Diese Beobachtung deutet auf einen langsamen EC-Mechanismus hin, welcher dazu führt, dass das oxidierte Produkt unterhalb von 600 mV reduziert wird.



**Abbildung 3.4.10.** Cyclovoltammogramme von **Fc-3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE (links) und Korrelation der Stromstärke gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit (rechts).

Aufgrund des im Vergleich zu den Komplexen **Fc-1** und **Fc-2** recht unterschiedlichen elektrochemischen Verhaltens von **Fc-3**, war das Interesse vorhanden, die genauen Unterschiede zu erkunden. Zu diesem Zweck wurde der Olefinkomplex **Fc-3** präparativ oxidiert. Wie zuvor diente „Magic Blue“ als Oxidationsmittel. Analog zu den beiden zuvor besprochenen Komplexen **Fc-1** und **Fc-2** nimmt die  $\text{Fc} \rightarrow \text{Diimin}$ -Charge-Transfer-Bande bei 621 nm ab, während gleichzeitig neue Banden bei 441 und 669 nm entstehen. Bei der Zugabe von bis zu 0,7 Äquivalenten Oxidationsmittel können zwei isosbestische Punkte bei 459 und 665 nm beobachtet werden (siehe linker Teil der Abbildung 3.4.11). Das UV/Vis/NIR-Spektrum nach der Zugabe von etwa 0,7 Äquivalenten „Magic Blue“ besitzt große Ähnlichkeit mit dem des Dichlorokomplexes **Fc-2**. Wird ein weiteres Äquivalent des Radikalkations zugegeben (siehe

rechter Teil der Abbildung 3.4.11), so erkennt man Veränderungen in den Absorptionsspektren, die denen bei der Oxidation von **Fc-2** zu  $[\text{Fc-2}]^{2+}$  ähnlich sind. Die Banden bei 441 und 669 nm verlieren an Intensität, während neue Banden bei 460 und 642 nm hervortreten. Isosbestische Punkte werden bei 418, 450 und 537 nm beobachtet.



**Abbildung 3.4.11.** UV/Vis/NIR-Spektren während der Oxidation von **Fc-3** mit „Magic Blue“ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

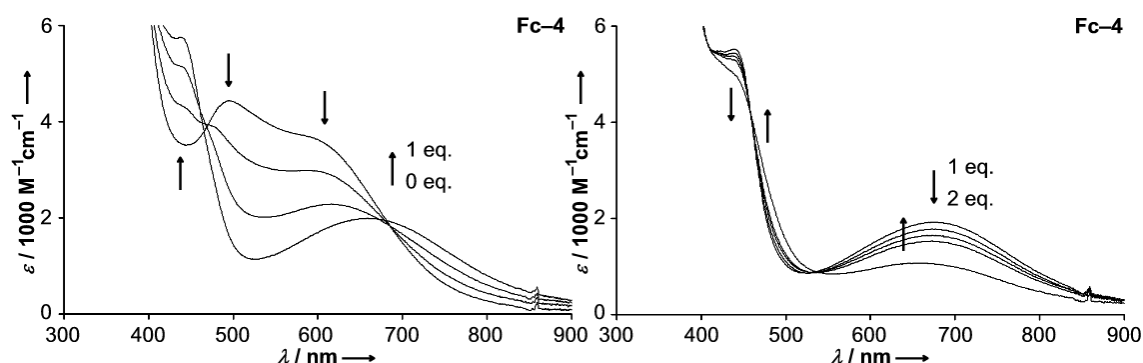
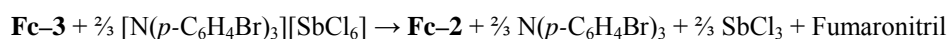
Da die Spektren im Verlauf der Oxidation ein Entstehen des Dichlorokomplexes nahe legen und die dafür benötigten Chloridionen nur aus dem Gegenion des verwendeten Oxidationsmittels  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  stammen können, wurde die Oxidation mit einem unschuldigen (chloridfreien) Oxidationsmittel, Silber(I)triflat, wiederholt. Hierbei zeigt sich, dass bei der Zugabe von bis zu einem Äquivalent  $\text{AgOTf}$  die  $\text{Fc} \rightarrow \text{Diimin-Charge-Transfer-Bande}$  ebenfalls verschwindet und isosbestische Punkte bei 376, 573 und 684 nm beobachtet werden. Zugabe eines weiteren Äquivalents Oxidationsmittel führt zu einer batho- und hyperchromen Verschiebung dieser Bande hin zu 640 nm. Diese Beobachtung deutet ebenfalls auf eine komplexere Reaktion als die einfache Oxidation von  $\text{Fc}$  zu  $\text{Fc}^+$  hin.

Um den ersten Oxidationsschritt näher zu untersuchen, wurde der Olefinkomplex **Fc-3** mit 0,5 Äquivalenten  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  umgesetzt und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gemessen. Im Gegensatz zu der Reaktion der Komplexe **Fc-1** und **Fc-2** liegen hier alle Signale im diamagnetischen Bereich, es entstehen also eine oder mehrere diamagnetische Produkte. Eindeutig zuzuordnen sind zwei Dubletts bei  $\delta = 6.93$  und  $7.37$  ppm mit  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, diese stammen vom reduzierten Oxidationsmittel  $\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3$ . Des Weiteren erkennt man zwei Produkte, die ein  $[\text{Pt}(\text{Fc-1})]$ -Fragment enthalten. Die beiden Produkte liegen im Verhältnis 0,75 zu 0,25 vor (intern referenziert

über das Integral der Dubletts der Triarylsignale: 0.5 Äquivalente entsprechen 6 H). Zusätzlich ist ein Singulett bei  $\delta = 6.31$  ppm zu erkennen, welches durch freies, nicht-koordiniertes Fumaronitril hervorgerufen wird (0.75 Äquivalente, 1.5 H). Die Signale des Hauptprodukts haben bezüglich der chemischen Verschiebung und den Platin-kopplungen deutliche Ähnlichkeit mit den Signalen des Dichlorokomplexes **Fc-2**, wohingegen die Signale des Nebenproduktes denen des Platin(0)-Eduktes **Fc-3** ähneln. Versucht man die Oxidation stöchiometrisch zu betrachten, so erkennt man, dass  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  als Drei-Elektronen-Oxidationsmittel gegenüber **Fc-3** wirkt. In dieser Redoxreaktion wird das  $[\text{SbCl}_6]^-$ -Gegenion nicht-unschuldig und setzt nukleophile Chloridionen frei. Das dabei entstehende Antimon(V)chlorid  $\text{SbCl}_5$  ist wiederum selbst ein Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel und wird zu  $\text{SbCl}_3$  reduziert.<sup>[101]</sup> Aufgrund dieser Betrachtung kann folgender Mechanismus vorgeschlagen werden: Nach einem Ein-Elektron-Transfer von  $\frac{1}{2}$  Äquivalent **Fc-3** zu  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3]^{+\cdot}$  disproportioniert das entstandene Radikalkation  $\frac{1}{2} [\text{Fc-3}]^{+\cdot}$  in  $\frac{1}{4} \text{Fc-3}$  und  $\frac{1}{4} [\text{Fc-3}]^{2+}$ , wobei das Dikation den Liganden Fumaronitril ( $\frac{1}{4}$  Äquivalent) freisetzt. Die langsame Disproportionierung deckt sich mit den Beobachtungen aus der Cyclovoltammetrie bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten. Danach setzt das Gegenion des Oxidationsmittels ( $\frac{1}{2} [\text{SbCl}_6]^-$ )  $\frac{1}{2}$  Chloridion frei und bildet mit dem  $\frac{1}{4} [\text{Fc-3}]^{2+}$  den Dichlorokomplex **Fc-2** ( $\frac{1}{4}$  Äquivalent) und übrig bleibt  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $\text{SbCl}_5$ . Das Antimon(V)chlorid oxidiert ein weiteres  $\frac{1}{2}$  Äquivalent **Fc-3** und es entsteht  $\frac{1}{2}$  Äquivalent **Fc-2**,  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Fumaronitril und  $\frac{1}{2}$  Äquivalent  $\text{SbCl}_3$ . Das restliche  $\frac{1}{4}$  Äquivalent **Fc-3** bildet mit  $\text{SbCl}_3$  (unter Freisetzung eines weiteren  $\frac{1}{4}$  Äquivalents Fumaronitril) einen Platin(0)-Komplex, der als  $[(\text{Fc-1})\text{Pt}(\text{SbCl}_3)]$  formuliert werden kann. Die Arbeiten von *Garrou* und *Hartwell* zeigten 1976, dass koordinierte Olefine in Platin(0)-Verbindungen durch Stibane verdrängt werden können.<sup>[123]</sup> Um die Theorie eines koordinierten Sb-Liganden zu untermauern, wurde der Olefinkomplex **Fc-3** mit  $\text{SbCl}_3$  umgesetzt und mittels Infrarot- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Im IR-Spektrum verschwinden die charakteristischen Banden der asymmetrischen und symmetrischen CN-Streckschwingungen von **Fc-3** und eine neue Bande bei  $2227\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Untersucht man eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung aus  $\text{SbCl}_3$  und Fumaronitril, so erkennt man eine Bande bei der gleichen Wellenzahl. Untersucht man eine Probe von **Fc-3** mit  $\text{SbCl}_3$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , so erkennt man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

das Auftreten eines Signals mit der gleichen chemischen Verschiebung von nicht-kordiniertem Fumaronitril ( $\delta = 6.31$  ppm). Aus den erhaltenen Daten wird ersichtlich, dass  $\text{SbCl}_3$  tatsächlich den koordinierten Olefinliganden in Verbindung **Fc-3** verdrängen kann.

Rückblickend lassen sich die UV/Vis-Spektren mit diesen Informationen besser erklären und gleichzeitig bestätigen sie auch den formulierten Verlauf der Oxidation von **Fc-3**. Bei der Zugabe von bis zu etwa 0.7 Äquivalenten  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  wird der Olefinkomplex **Fc-3** zum Dichlorokomplex **Fc-2** oxidiert und weitere Zugabe von „Magic Blue“ führt zu einer Oxidation von **Fc-2** zu  $[\text{Fc-2}]^+$ . Zusammenfassend lässt sich der erste Oxidationsschritt von **Fc-3** mit  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  wie folgt beschreiben:



**Abbildung 3.4.12.** UV/Vis/NIR-Spektren während der Oxidation von **Fc-4** mit „Magic Blue“ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Der Catecholatokomplex **Fc-4** zeigt zwei Oxidationsschritte bei 505 und 770 mV gegen SCE im Cyclovoltammogramm, wobei die erste Oxidation quasireversibel verläuft (rechter Teil der Abbildung 3.4.13). Da **Fc-4** zwei recht einfach zu oxidierende Molekülfragmente (Ferrocenyl- und Catechololigand) besitzt, stellt sich die Frage der Zuordnung der Oxidationsschritte im Cyclovoltammogramm. Der in Kapitel 4.2 beschriebene Catecholatokomplex **Me-3** wird bei 340 mV oxidiert, bei den Komplexen  $[\text{Pt}(4\text{-}t\text{Bu-catecholato})(\text{bpy})]^{[124]}$  und  $[\text{Pt}(\text{dbcato})(\text{dpphen})]^{[22]}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin,  $\text{dpphen} = 4,7$ -Diphenyl-1,10-phenanthrolin) werden die Oxidationen der Catechololiganden bei 430 und 470 mV beobachtet. Unter der Berücksichtigung dieser

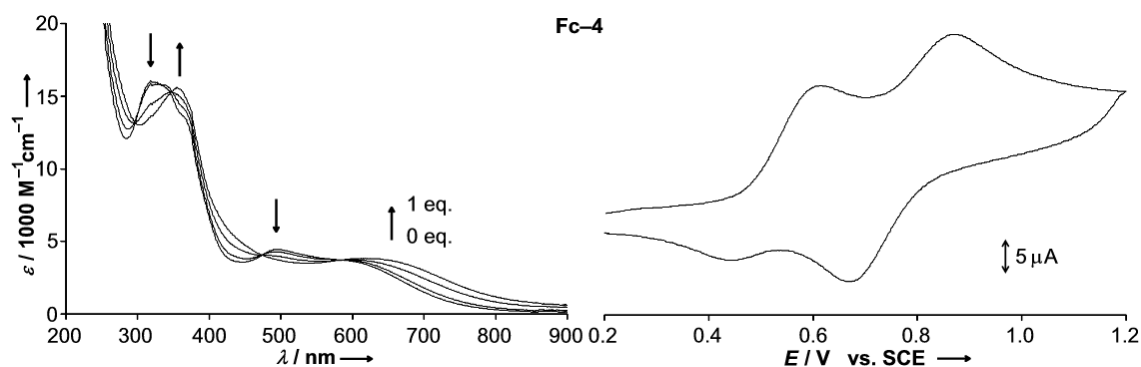
Vergleichswerte kann die erste Oxidation bei 505 mV dem Catecholatligenanden zugeordnet werden und die Zweite bei 770 mV dem Ferrocenylfragment.

Um einen genaueren Einblick in die Oxidationsprozesse zu erhalten, wurde **Fc-4** chemisch mit „Magic Blue“ oxidiert und mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 3.4.12 zeigt die entsprechenden Spektren. Bei der Zugabe von bis zu einem Äquivalent  $[N(p-C_6H_4Br)_3]^{++}$  verlieren die beiden Charge-Transfer-Banden bei 496 und 608 nm an Intensität, während zwei neue Banden bei 443 und 675 nm entstehen. Isosbestische Punkte werden bei 467 und 682 nm erhalten. Wie auch bei der Oxidation des Olefinkomplexes **Fc-3** besitzt das letzte Spektrum eine deutliche Ähnlichkeit zu dem Spektrum des Dichlorokomplexes **Fc-2**. Somit können die beiden neuen Banden den Ferrocenübergängen und dem Ferrocen→Diimin-Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden. Weitere Zugabe des Oxidationsmittels führt zu ähnlichen Beobachtungen wie bei der Oxidation von **Fc-2** zu  $[Fc-2]^{++}$ , ein Verschwinden der Banden bei 443 und 675 nm und ein Entstehen von zwei neuen schwachen Banden bei 475 und 660 nm.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **Fc-4** und substöchiometrischen Mengen an  $[N(p-C_6H_4Br)_3][SbCl_6]$  (0.5 Äquivalente) zeigt nur Signale im diamagnetischen Bereich, was gegen eine einfache Oxidation des Catecholatligenanden oder des Ferrocenylrestes spricht, sondern mit den Beobachtungen aus der UV/Vis/NIR-Spektroskopie in Einklang steht. Es werden Signale des Dichlorokomplexes **Fc-2** (0.5 Äquivalente) beobachtet, welche in der chemischen Verschiebung und den charakteristischen Platinkopplungen übereinstimmen. Zusätzlich können Signale von verbliebenen 0.5 Äquivalenten **Fc-4** beobachtet werden. Des Weiteren erscheinen die Signale des freigesetzten Liganden 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (0.25 Äquivalente) bei  $\delta = 6.78$  und 1.24 ppm und Signale bei  $\delta = 6.46$  und 1.32 ppm (0.25 Äquivalente), welche einem Komplex zugeordnet werden können, der aus dem verbleibenden nicht-koordinierten Liganden und  $[SbCl_6]^-$  entsteht. Dieser Komplex kann, mit Blick in die Literatur, vorläufig als  $[Sb_2(3,6-tBu_2Cat)Cl_8]$  formuliert werden.<sup>[125,126]</sup> Erklärbar ist das Entstehen dieses Komplexes mit der Annahme, dass ein Elektron vom Catecholatligenanden auf das Radikalkation  $[N(p-C_6H_4Br)_3]^{++}$  übertragen wird, wodurch der Semichinonatokomplex  $[Fc-4]^{++}$  gebildet wird. Der schwächer gebundene Semichinonatoligand wird durch Chloridionen (aus dem Oxidationsmittel) verdrängt und es entsteht

der Dichlorokomplex **Fc-2**. Das freigesetzte Semichinon disproportioniert zu dem entsprechenden Chinon und Catecholat, wobei letzteres den besagten Komplex  $[\text{Sb}_2(3,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{Cat})\text{Cl}_8]$  bildet.

Die Beobachtung, dass ein Äquivalent  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  pro Äquivalent **Fc-4** für den ersten Oxidationsschritt ausreicht, untermauert die Ergebnisse der UV/Vis/NIR-Spektroskopie. Demzufolge agiert  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  („Magic Blue“) gegenüber **Fc-4** als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel und Chloriddonor. Die stöchiometrische Reaktionsgleichung kann folgendermaßen zusammengefasst werden:



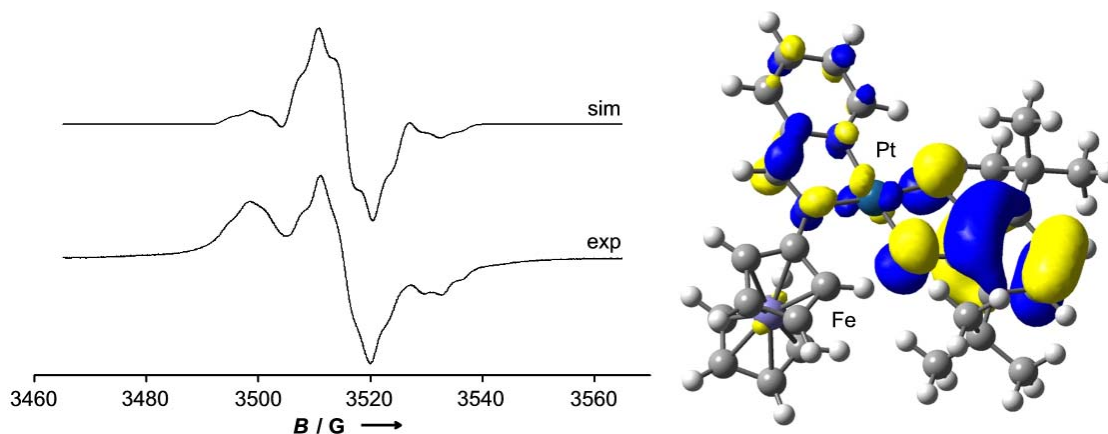
**Abbildung 3.4.13.** UV/Vis/NIR-Spektren während der Oxidation von **Fc-4** mit Silber(I)triflat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (links). Cyclovoltammogramm von **Fc-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (rechts).

Aus den Daten der Cyclovoltammetrie von **Fc-4** (Abbildung 3.4.13 rechts) wird vermutet, dass die erste Oxidation am Catecholatoliganden stattfindet. Hierbei sollte ein koordiniertes *o*-Semichinon entstehen, während der zweite Oxidationsschritt der Ferrocen/Ferrocenium-Oxidation entspricht. Verwendet man bei der chemischen Oxidation das unschuldige (chloridfreie) Ein-Elektronen-Oxidationsmittel Silber(I)-triflat, so wird **Fc-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  glatt zu  $[\text{Fc-4}]^+$  oxidiert. Während der Oxidation verliert die Catecholat→Diimin-Charge-Transfer-Bande bei 496 nm an Intensität, wohingegen die Ferrocen→Diimin-Charge-Transfer-Bande von 608 zu 617 nm verschoben wird (siehe Abbildung 3.4.13 linker Teil). Isosbestische Punkte können bei 297, 355, 475 und 583 nm beobachtet werden. Interessanterweise konnten *Weinstein* und *Grinstaff* bei der elektrochemischen Oxidation von  $[\text{Pt}(\text{dbcat})(\text{dpphen})]$  zum entsprechenden Semichinonatokomplex eine Bande bei 478 nm ( $\epsilon \approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )





die ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten durch eine DFT-Single-Point-Rechnung modelliert. Für die Elemente C, H, N und O wurde der EPR-II-Basissatz von *Barone*<sup>[128]</sup> verwendet, für Fe kam der in Gaussian 03<sup>[96]</sup> implementierte 6-31+G\*\*-Basissatz zum Einsatz und für Pt wurde der WTBS-Basissatz<sup>[129,130,131]</sup> verwendet. Durch die Rechnung wurden Hyperfeinkopplungskonstanten von H13 und H13' (3.6 und 3.3 G) erhalten, welche in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment liegen. Dagegen wurden die berechneten Werte für <sup>14</sup>N (0.36 und 0.42 G) und <sup>195</sup>Pt (15 G) leicht zu niedrig berechnet. Dies könnte daran liegen, dass der WTBS-Basissatz, im Gegensatz zum EPR-II-Basissatz, nicht für ESR-Berechnungen optimiert ist.<sup>[132]</sup> Dennoch belegt auch die Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten eine gewisse Spin-delokalisation auf das Platinatom und das DiiminfrAGMENT. **[Fc-4]<sup>++</sup>** ist in einer festen Glasmatrix ( $T = 120$  K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ESR-inaktiv, wohingegen beim Erwärmen auf Raumtemperatur ein isotropes ESR-Spektrum beobachtbar ist. Dieses ist identisch mit dem vor dem Einfrieren bei Raumtemperatur gemessenen Spektrum. Eventuell liegt in der festen Matrix eine Aggregation der Radikalkationen und Spinpaarung vor, was zum Beispiel auch bei dem Komplex [PdL<sub>2</sub>(bpy)] (L<sub>2</sub> = *N*-Phenyl-*o*-iminobenzosemichinonato) beobachtet werden konnte.<sup>[37]</sup>



**Abbildung 3.4.14.** ESR-Spektren (links) und SOMO (rechts) von **[Fc-4]<sup>++</sup>**.

Die experimentellen Ergebnisse werden hierbei von den theoretischen Daten untermauert. Betrachtet man das HOMO von **Fc-4** (sowie das SOMO von **[Fc-4]<sup>++</sup>**), so erkennt man, dass es hauptsächlich auf dem Catecholato-/Semichinonatoliganden

lokalisiert ist, jedoch auch eine leichte Delokalisation über das Platinatom hinweg auf den Diiminliganden aufweist (rechter Teil der Abbildung 3.4.14).

Betrachtet man die NBO-Analysen (B3LYP/LANL2DZ, siehe Tabelle 3.4.5) der Komplexe **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**, sowie der oxidierten Radikalkationen  $[\mathbf{Fc-1}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{Fc-2}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{Fc-3}]^{+\bullet}$  und  $[\mathbf{Fc-4}]^{+\bullet}$ , so fügen sich diese Ergebnisse sehr gut in das erhaltene Bild ein und bekräftigen somit die zuvor gemachten Annahmen. Betrachtet man die Elektronendichten am Platinatom, so erkennt man, dass hier nahezu keine Änderungen bei der ersten Oxidation stattfinden. Dies belegt, dass die Oxidation formal nicht am Platinion stattfindet, sondern an einem anderen Molekülfragment. Signifikante Änderungen der Elektronendichten treten hingegen am Eisen-/ bzw. Ferrocenylfragment auf. Bei der Oxidation von **Fc-1**, **Fc-2** und **Fc-3** zu  $[\mathbf{Fc-1}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{Fc-2}]^{+\bullet}$  bzw.  $[\mathbf{Fc-3}]^{+\bullet}$  treten die stärksten Änderungen am Eisen- und Ferrocenylrest auf, wohingegen nur leichte Änderungen am Diiminfragment und am Liganden  $L_2$  auftreten. Bei der Oxidation von **Fc-4** zu  $[\mathbf{Fc-4}]^{+\bullet}$  findet die Änderung hauptsächlich am Catecholato-Liganden statt und nicht an den anderen Molekülfragmenten. Hieraus wird ersichtlich, dass keine  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Oxidation stattfindet, sondern der erste Oxidationsschritt eine Oxidation des Catecholatligenanden zum Semichinonatligenanden bewirkt.

**Tabelle 3.4.5.** Berechnete Elektronendichten (NBO) von **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3**, **Fc-4**, sowie deren oxidierten Radikalkationen an verschiedenen Molekülfragmenten (B3LYP/LANL2DZ).

	FeCp <sub>2</sub>	Diimin	L <sub>2</sub>	Pt	Fe
<b>Fc-1</b>	0.21	-0.21	—	—	0.24
$[\mathbf{Fc-1}]^{+\bullet}$	1.02	-0.02	—	—	0.68
<b>Fc-2</b>	0.34	-0.05	-1.01	0.72	0.25
$[\mathbf{Fc-2}]^{+\bullet}$	1.15	0.08	-0.95	0.73	0.71
<b>Fc-3</b>	0.33	-0.13	-0.71	0.51	0.24
$[\mathbf{Fc-3}]^{+\bullet}$	1.15	0.00	-0.65	0.50	0.69
<b>Fc-4</b>	0.31	-0.21	-1.08	0.97	0.25
$[\mathbf{Fc-4}]^{+\bullet}$	0.43	0.06	-0.44	0.95	0.26
$[\mathbf{Fc-4}]^{2+\bullet}$ (Singlett)	1.23	0.20	-0.36	0.94	0.73
$[\mathbf{Fc-4}]^{2+\bullet}$ (Triplett)	0.70	0.19	0.14	0.97	0.37

$L_2 = \text{Cl}_2$  (**Fc-2**/[**Fc-2**]<sup>+</sup>), Fumaronitril (**Fc-3**/[**Fc-3**]<sup>+</sup>), 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Cat (**Fc-4**)/3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Sq([**Fc-4**]<sup>+</sup>).

Auch die Berechnung der Spindichten (B3LYP/LANL2DZ) von  $[\mathbf{Fc-1}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{Fc-2}]^{+\bullet}$ ,  $[\mathbf{Fc-3}]^{+\bullet}$  und  $[\mathbf{Fc-4}]^{+\bullet}$  belegen die beschriebenen Oxidationen. Der erste Oxidationsschritt findet bei allen Molekülen am Ferrocenylfragment statt, lediglich beim Catecholatokomplex **Fc-4** ist dieser erste Oxidationsschritt hauptsächlich am

Catecholatligenanden lokalisiert. Die berechneten Spindichten sind in Abbildung 3.4.15 zu sehen.

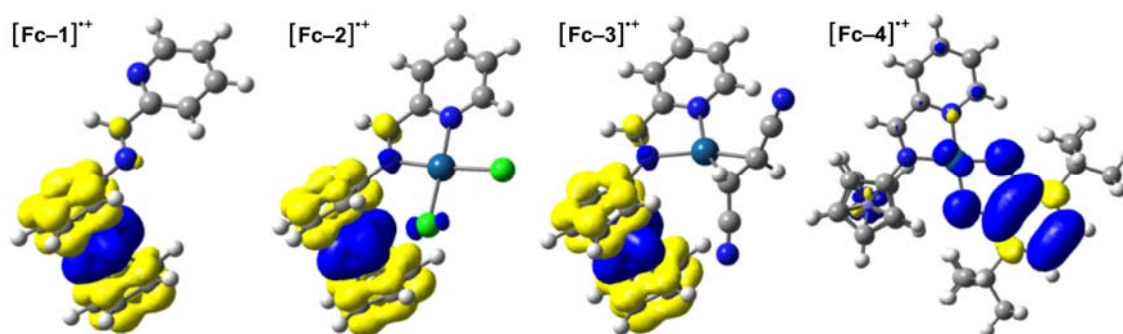


Abbildung 3.4.15. Spindichten der Radikalkationen  $[\mathbf{Fc-1}]^{\bullet+}$ ,  $[\mathbf{Fc-2}]^{\bullet+}$ ,  $[\mathbf{Fc-3}]^{\bullet+}$  und  $[\mathbf{Fc-4}]^{\bullet+}$ .

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Ferrocenyl-verbundene Diiminligand (**Fc-1**) mit einem komplexierten  $\text{PtL}_2$ -Fragment [ $\text{L}_2 = \text{Cl}_2$  (**Fc-2**), Fumaronitril (**Fc-3**) und 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Cat (**Fc-4**)] solvatochrome Ferrocen→Diimin-Charge-Transfer-Übergänge aufweisen, welche in einem Bereich von 490 bis 690 nm variiert werden können. Für den Komplex **Fc-4**, welcher einen Catecholatligenanden besitzt, wird eine zusätzliche CT-Bande bei 496 nm erhalten. Die Redoxpotentiale der Komplexe sind sehr stark vom komplexierten  $\text{PtL}_2$ -Fragment abhängig. Die Oxidationen des Diiminliganden **Fc-1** und des Dichlorokomplexes **Fc-2** führen erwartungsgemäß zu den entsprechenden Ferrociniumkationen  $[\mathbf{Fc-1}]^{\bullet+}$  und  $[\mathbf{Fc-2}]^{\bullet+}$ . Die Oxidation des Olefinkomplexes **Fc-3** führt in Gegenwart von Chloridionen zu einer Freisetzung des Olefins und der Bildung des Dichlorokomplexes **Fc-2**, welcher in einem weiteren Schritt zu  $[\mathbf{Fc-2}]^{\bullet+}$  oxidiert werden kann. Der erste Oxidationsschritt des Catecholatokomplexes **Fc-4** findet nicht am Ferrocenyldiiminliganden statt, sondern am Catecholatligenanden. Dies führt zu einem *o*-Semichinonatokomplex. In Gegenwart von Chloridionen wird der koordinierte Semichinonatoligand von den Chloridionen unter der Bildung von **Fc-2** verdrängt.

### 3.5 Ein Ruthenium-Platin-Komplex als Photokatalysator

Wird das Dichlorodiiminplatin(II)-Fragment mit einem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment  $[(\text{tpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}]$ ,  $\text{tpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin] verknüpft, so erhält man **AS-3**, einen dinuklearen RuPt-Komplex, welcher die Chemie der beiden Bausteine vereint. Aufgrund dieser beiden Molekülfragmente sollte es sich bei **A-3** um einen potentiellen Photokatalysator handeln, der durch die Aufnahme von Lichtenergie (MLCT-Übergang des  $(\text{tpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}$ -Bausteins) in einen ladungstrennten Zustand ( $\text{Ru}^+ \sim \text{Pt}^-$ ) überführt wird und durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) Wasserstoff erzeugen kann.

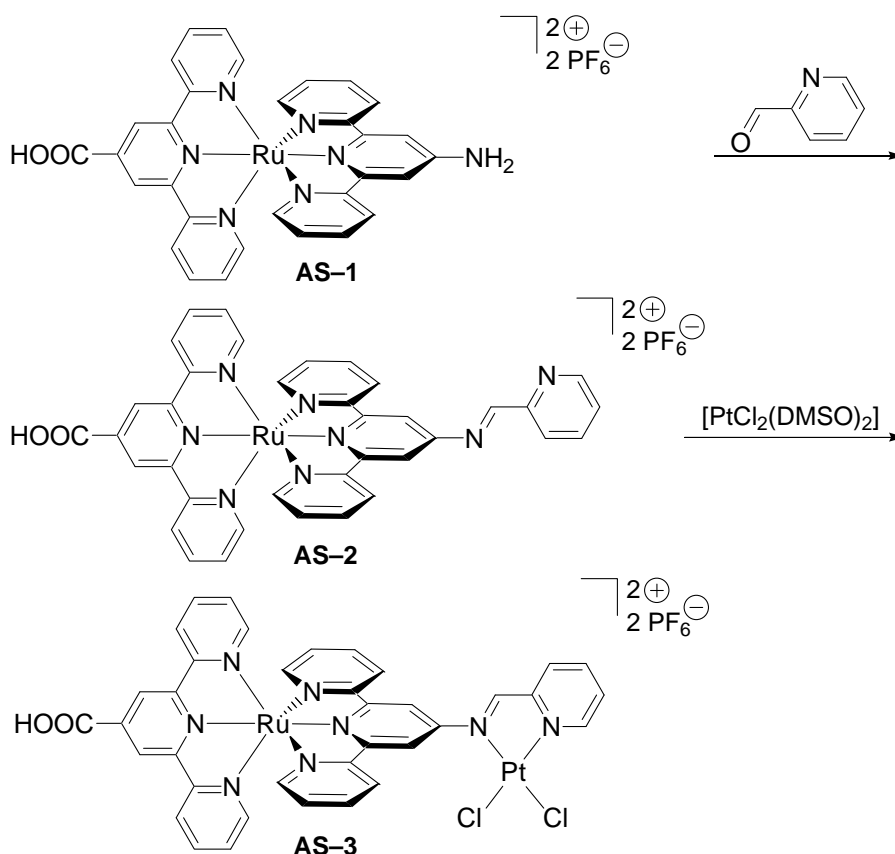


Abbildung 3.5.1. Synthese des potentiellen Photokatalysators **AS-3**.

*Rau*<sup>[92]</sup> und *Sakai*<sup>[91]</sup> verwendeten einen homogenen Photokatalysator zur  $\text{H}_2$ -Gewinnung, wohingegen *Grätzel*<sup>[88]</sup> mit heterogenen Katalysatoren arbeitete. Der hier beschriebene Photokatalysator **AS-3** besteht, ähnlich wie die von *Rau* und *Sakai* beschriebenen, aus drei verschiedenen Molekülfragmenten. Das erste Fragment,

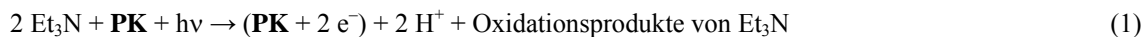
Bis(terpyridin)ruthenium(II), sollte als photoaktives Zentrum (Lichtsammler) dienen.<sup>[93]</sup> Der zweite Baustein, ein Ligandensystem, welches über ein konjugiertes  $\pi$ -System die Metallionen verbindet, sollte den Elektronentransfer gewährleisten. Als drittes Fragment diene eine  $\text{PtCl}_2$ -Einheit, welche die katalytische Aktivität aufweisen sollte. Die Synthese des Photokatalysators **AS-3** ist in Abbildung 3.5.1 gezeigt. Ausgehend von einem Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplex **AS-1**, welcher an einem Terpyridinliganden eine Carbonsäure- und am anderen Terpyridinliganden eine Aminogruppe besitzt, wurde dieser in einer *Schiff*'schen Basenkondensation mit 2-Pyridinaldehyd umgesetzt. Der Komplex **AS-2**, welcher eine Diimineinheit aufweist (und somit formal ein Derivat von **H-1** und **Fc-1** ist), wurde mit  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  umgesetzt. Der so erhaltene RuPt-Dimetallkomplex **AS-3** sollte als potentieller Photokatalysator dienen und konnte in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolgreich synthetisiert werden.<sup>[94]</sup>

Um die photokatalytische Aktivität des RuPt-Komplexes **AS-3** zu testen, wurde er den von *Rau*<sup>[92]</sup> beschriebenen Bedingungen unterworfen. Eine Lösung des Katalysators, Triethylamin, Diethylenglykoldibutylether und Tolan in Acetonitril wurde mit Licht verschiedener Energien bestrahlt. Das Entstehen von Stilben durch die Hydrierung von Tolan wurde mittels GC-MS verfolgt. Als Lichtquelle dienten LED-Lampen mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 570$  nm (grün) und 470 nm (blau).

Durch Bestrahlung mit grünem Licht konnte nach 24 Stunden kein Stilben nachgewiesen werden, wohingegen Bestrahlung mit blauem Licht zu einer Bildung von Stilben führte. Die Feststellung, dass bei  $\lambda = 570$  nm keine Hydrierung beobachtet wurde, diente gleichzeitig als Hinweis, dass **AS-3** keine Aktivität im nicht-ladungsgetrennten Zustand besitzt, sondern tatsächlich Licht der geeigneten Wellenlänge benötigt.

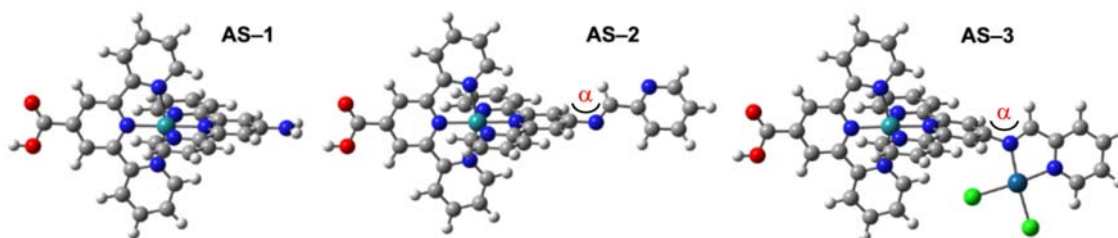
Diese Vorversuche zeigten, dass der Dichloroplatin(II)-Komplex **AS-3** die erhoffte photokatalytische Aktivität aufweist. Detaillierte experimentelle Untersuchungen zu Umsatzraten etc. stehen noch aus und werden derzeit intensiv in unserer Arbeitsgruppe bearbeitet.

Rau folgerte aus seinen experimentellen und theoretischen Ergebnissen, dass während der Photokatalyse (Bildung von H<sub>2</sub> bzw. Hydrierung von Tolan zu Stilben) folgende Reaktionsschritte stattfinden könnten.<sup>[92]</sup>



In Gleichung (1) findet eine zweifache Photoreduktion des Photokatalysators (**PK**) durch Et<sub>3</sub>N statt, wobei zwei Protonen freigesetzt werden. Die gebildeten Protonen können gemäß Gleichung (2) am katalytisch aktiven Zentrum des Photokatalysators zu H<sub>2</sub> reduziert werden, oder nach Gleichung (3) das vorhandene Tolan zu Stilben reduzieren.

Um einen tieferen Einblick in das beschriebene Katalysatorsystem zu erhalten, wurden die Komplexe **AS-1**, **AS-2** und **AS-3** in dieser Arbeit mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) modelliert. Die berechneten Strukturen der Komplexe (siehe Abbildung 3.5.2) zeigen im Vergleich untereinander nur sehr geringe Abweichungen bei den korrespondierenden Bindungslängen (Ru–N) und -winkeln (N–Ru–N) der jeweiligen (tpy)<sub>2</sub>Ru-Einheiten. Bei den Ru–N-Bindungslängen beträgt die maximale Abweichung 0.01 Å, bei den N–Ru–N-Bindungswinkeln liegt die Abweichung bei unter 3°. Der Torsionswinkel α (siehe Abbildung 3.5.2) beträgt bei **AS-2** 45.5° und bei **AS-3** 75.6°.



**Abbildung 3.5.2.** Berechnete Strukturen der Komplexe **AS-1**, **AS-2** und **AS-3**.

Der *N*-substituierte Terpyridinligand des Dichlorokomplexes **AS-3** weist eine Abweichung von von der erwarteten Geometrie auf. Die Ebene des Pyridinylrings mit

dem Diiminplatin(II)-Fragment ist, bezüglich der *N,N,N*-Ebene des Terpyridinliganden, um 10° abgewinkelt. Die berechneten Pt–Cl-Bindungslängen liegen mit 2.375 Å und 2.419 Å in ähnlicher Größenordnung wie sie bei **H–2** (2.399 Å und 2.392 Å) und **Fc–2** (2.401 Å und 2.402 Å) gefunden wurden. Ebenso verhält es sich mit den berechneten Pt–N-Bindungslängen, die bei **AS–3** 2.043 Å und 2.042 Å betragen (**H–2**: 2.052 Å und 2.044 Å; **Fc–2**: 2.079 Å und 2.043 Å). Die Verknüpfung des Bis(terpyridin)-ruthenium(II)-Bausteins mit dem Diiminfragment, sowie die anschließende Koordination des Dichloroplatin(II)-Fragments üben offenbar keinen nennenswerten Einfluss auf die strukturellen Parameter aus. Im Grundzustand sind die beiden Metallbausteine (Ru und Pt) unabhängig voneinander.

Die NBO-Analysen (siehe Tabelle 3.5.1) der drei Komplexe **AS–1**, **AS–2** und **AS–3** zeigen, dass die Elektronendichten am Säure-substituierten Terpyridinliganden und am Rutheniumion nahezu konstant bleiben. In der Reihe **AS–1**, **AS–2** und **AS–3** nimmt die Elektronendichte am zweiten Terpyridinliganden (ohne die *N*-Substituenten) ab. Die berechnete Abnahme kann durch die elektronenziehenden Effekte des Diimin- bzw. Diiminplatin(II)-Fragments erklärt werden. Dies könnte auch die Erklärung für das zuvor beschriebene Abwinkeln des Pyridinylrings sein.

**Tabelle 3.5.1.** Berechnete Elektronendichten (NBO) von **AS–1**, **AS–2** und **AS–3** an verschiedenen Molekülfragmenten (B3LYP/LANL2DZ).

	Ru	PtCl <sub>2</sub>	tpy–C	tpy–N	<i>N</i> -Substituent
<b>AS–1</b>	0.687	—	0.602	0.653	0.059
<b>AS–2</b>	0.688	—	0.612	0.714	–0.013
<b>AS–3</b>	0.688	–0.241	0.637	0.821	–0.148

Die energetische Lage der „t<sub>2g</sub>“-Orbitale der Ru-Ionen und der π\*-Orbitale der Terpyridinliganden sollten sich bei den drei Komplexen **AS–1**, **AS–2** und **AS–3** nur wenig unterscheiden. Nur in diesem Fall kann von einer elektronischen Trennung der beiden Metallionen in **AS–3** ausgegangen werden (die MLCT-Übergänge in den Komplexen wären somit unabhängig von den Substituenten), was eine Voraussetzung für einen ladungstrennten Zustand wäre, der bei der photokatalytischen Erzeugung von H<sub>2</sub> nötig wäre. In den Abbildungen 3.5.3 (**AS–1**), 3.5.4 (**AS–2**), und 3.5.5 (**AS–3**) sind ausgewählte Molekülorbitale und die entsprechenden Orbitalenergien gezeigt.

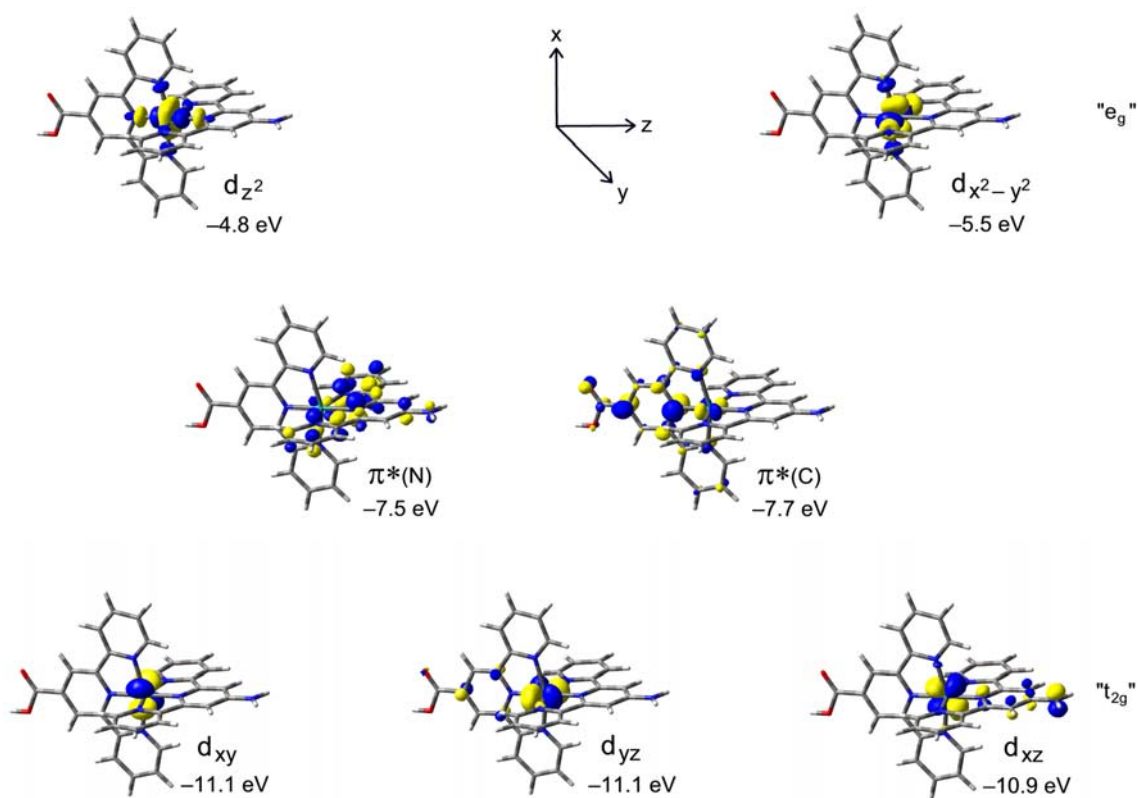


Abbildung 3.5.3. Ausgewählte Kohn-Sham-Molekülorbitale und Orbitalenergien des Komplexes AS-1.

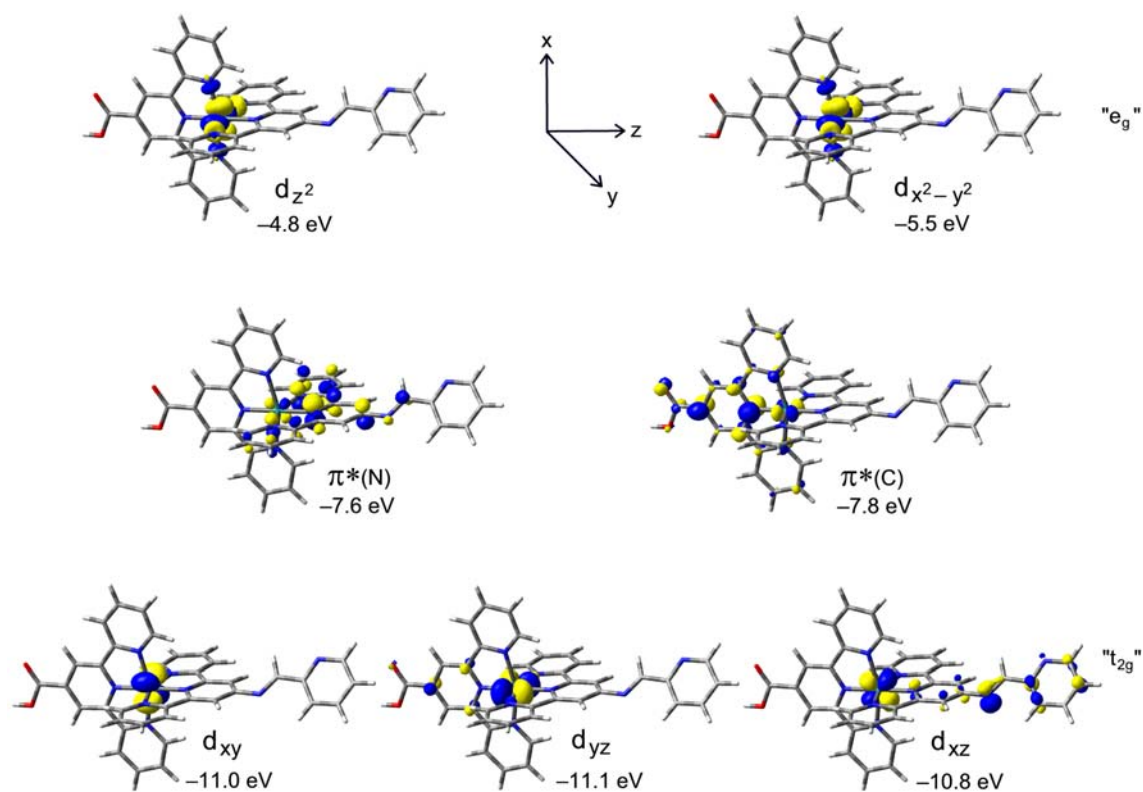
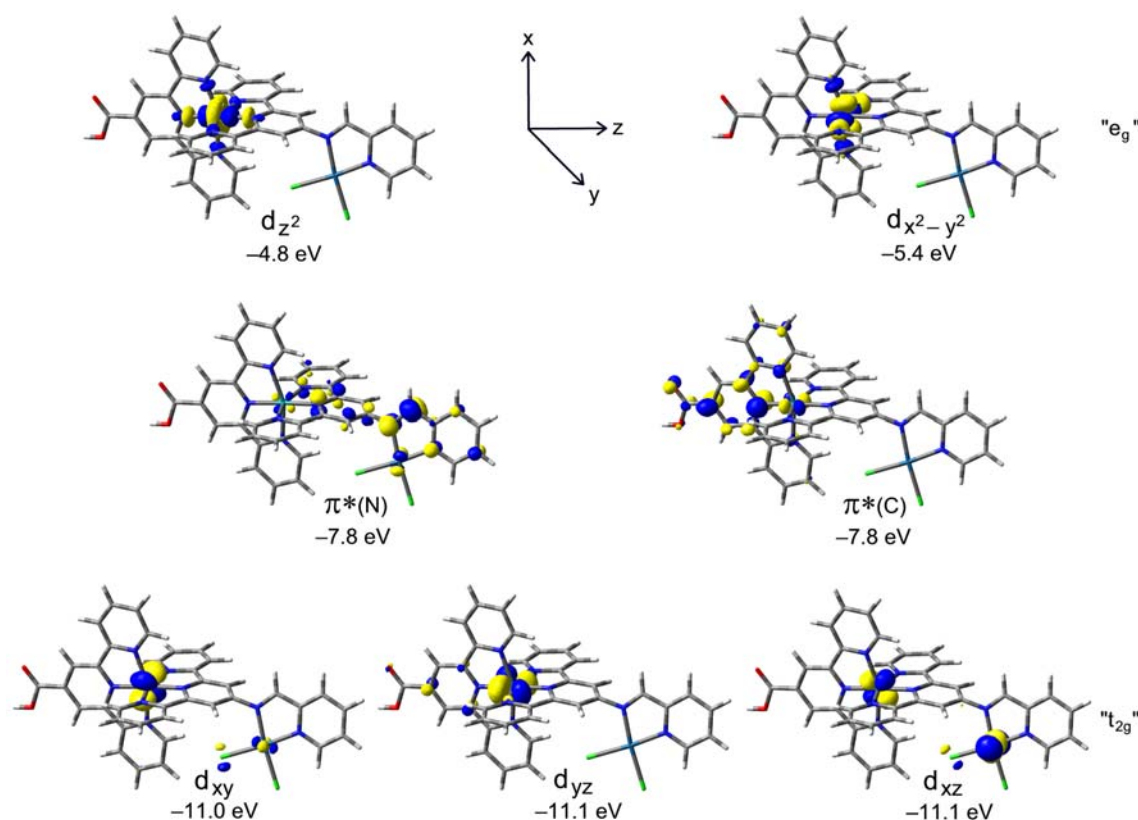


Abbildung 3.5.4. Ausgewählte Kohn-Sham-Molekülorbitale und Orbitalenergien des Komplexes AS-2.





**Abbildung 3.5.5.** Ausgewählte Kohn-Sham-Molekülorbitale und Orbitalenergien des Komplexes **AS-3**.

Wie erwartet liegen die „ $t_{2g}$ “-Orbitale der Ru-Ionen alle im gleichen Energiebereich von etwa  $-11$  eV. Die zugehörigen „ $e_g$ “-Orbitale liegen bei circa  $-5$  eV, wobei die  $d_{z^2}$ -Orbitale energetisch über den  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen liegen. Energetisch befinden sich die  $\pi^*$ -Orbitale der Terpyridinliganden zwischen den „ $t_{2g}$ “- und „ $e_g$ “-Orbitalen. Sie liegen in den drei Komplexen **AS-1**, **AS-2** und **AS-3** bei etwa  $-8$  eV. Die  $\pi^*$ -Orbitale sind nicht ausschließlich auf dem Carbonsäure-substituierten [ $\pi^*(C)$ ] bzw. dem Amin-/Imin-substituierten Terpyridinliganden [ $\pi^*(N)$ ] lokalisiert sind, sondern besitzen auch leichte Anteile am Ru-Ion. Aufgrund der Substituenten an den Terpyridinliganden liegen die  $\pi^*(N)$ -Orbitale bei **AS-1** und **AS-2** unter den  $\pi^*(N)$ -Orbitalen. Durch Koordination des  $PtCl_2$ -Fragments bei **AS-3** werden die beiden  $\pi^*$ -Orbitale energetisch nahezu gleichwertig. Der energieärmste MLCT-Übergang geht nun in Richtung des Dichloroplatin(II)-Fragments. Dies ist für die photoinduzierte Photokatalyse und der anschließenden chemischen Reaktion erwünscht und notwendig.

Um einen tieferen Einblick über die elektronische Situation im photoreduzierten Zustand des katalytisch aktiven Komplexes **AS-3** zu erhalten, wurden die reduzierten Verbindungen **AS-1r**, **AS-2r** und **AS-3r** berechnet, indem die Gesamtladung der Ausgangskomplexe **AS-1**, **AS-2** und **AS-3** um eins verringert wurde. Im Experiment wird der photoangeregte Zustand durch Triethylamin reduziert. Hierbei zeigten sich keine signifikanten strukturellen Änderungen bei den entsprechenden Komplexen. Die energetische Abfolge der zuvor besprochenen Orbitale („ $t_{2g}$ “,  $\pi^*$  und „ $e_g$ “) blieb erhalten, jedoch wurden sie ca. 3 eV angehoben.

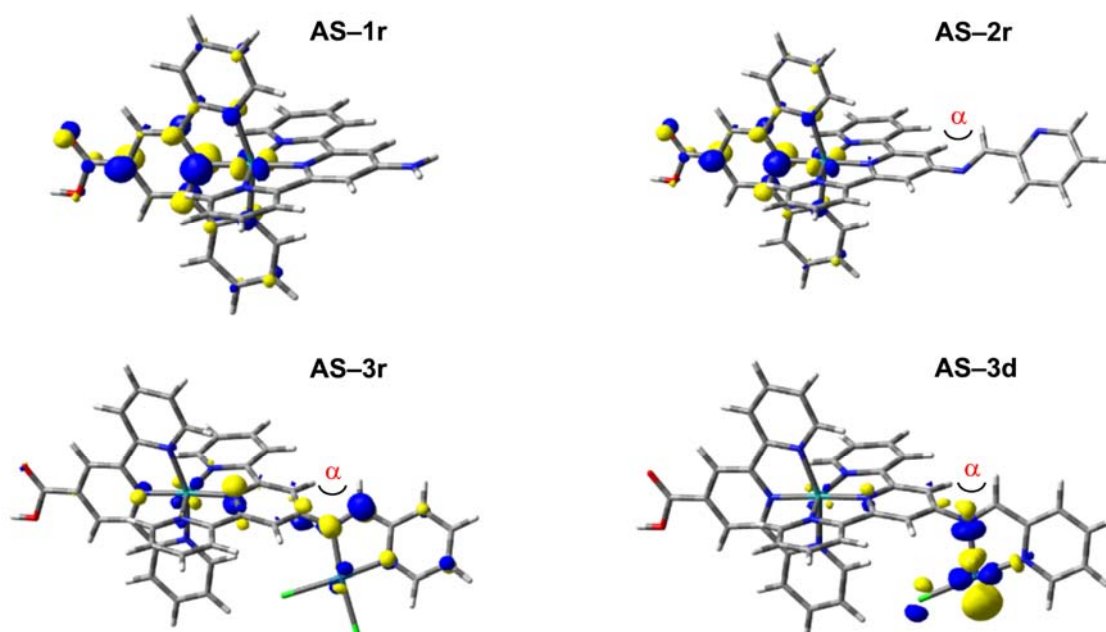


Abbildung 3.5.6. SOMOs der Komplexe **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d**.

Die SOMOs der reduzierten Komplexe **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d** (hier wurde ein Chloridion vom Platinion entfernt) sind in Abbildung 3.5.6 gezeigt. Die SOMOs der reduzierten Verbindungen sind nahezu identisch mit den LUMOs der entsprechenden Ausgangsverbindungen. Bei **AS-1/AS-1r** und **AS-2/AS-2r** sind die Orbitale im Wesentlichen am Säure-substituierten Terpyridinliganden und geringfügig am Rutheniumion lokalisiert. Erwartungsgemäß ist das Orbital bei **AS-2/AS-3r** größtenteils am Diimin-Terpyridin-Liganden lokalisiert. Der berechnete Torsionswinkel  $\alpha$  beträgt bei **AS-2r**  $36.7^\circ$ , bei **AS-3r**  $46.1^\circ$  und bei **AS-3d**  $75.6^\circ$ .

**Tabelle 3.5.2.** Berechnete Elektronendichten (NBO) von **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d** an verschiedenen Molekülfragmenten (B3LYP/LANL2DZ).

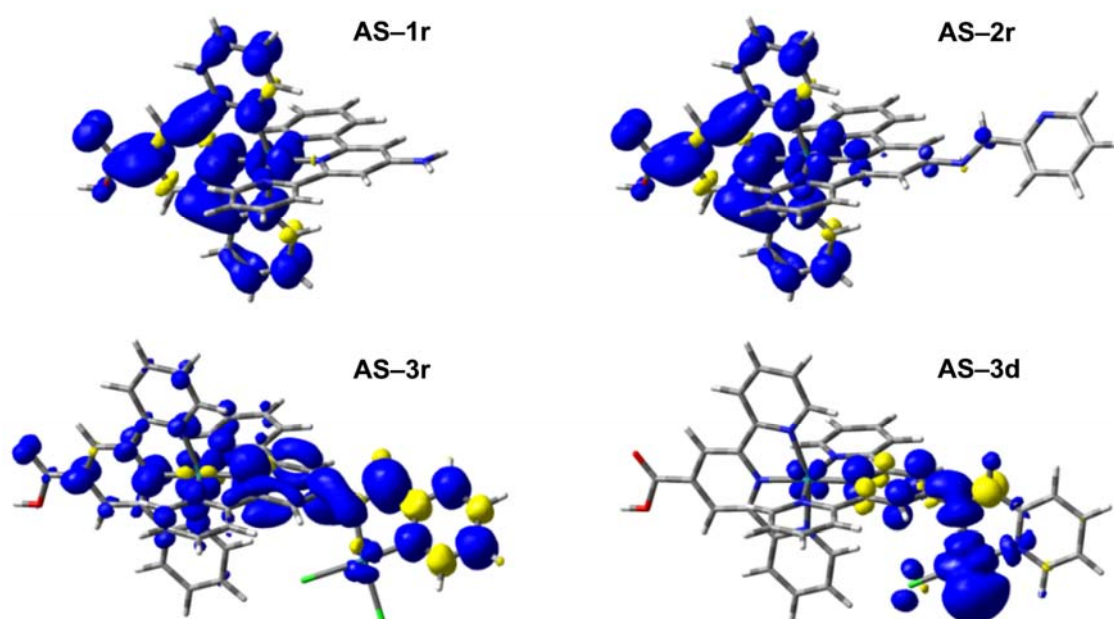
	Ru	Pt	tpy-C	tpy-N	N-Substituent
<b>AS-1r</b>	0.690	—	-0.207	0.510	0.014
<b>AS-2r</b>	0.698	—	-0.137	0.545	-0.102
<b>AS-3r</b>	0.690	0.707	0.366	0.482	-0.545
<b>AS-3d</b>	0.688	0.519	0.619	0.754	-0.085

Die NBO-Analysen für die reduzierten Verbindungen **AS-1r**, **AS-2r** und **AS-3r** (siehe Tabelle 3.5.2) zeigen, dass die Elektronendichten am Rutheniumion und am *N*-Terpyridinliganden (ohne Substituenten) nahezu konstant bleiben.

Da die Erzeugung von Wasserstoff bei der Zugabe von Chloridionen zum Photokatalysator von *Rau* gehemmt wird,<sup>[92]</sup> liegt die Vermutung nahe, dass die eigentlich katalytisch aktive Verbindung die reduzierte Form des Photokatalysators ist, der ein Chloridion verloren hat. Um dies zu simulieren, wurde ein Chloridion vom reduzierten Komplex **AS-3r** entfernt und die Struktur erneut energieminiert. Bei dem Komplex **AS-3d** ist das SOMO nun im Wesentlichen am Platinion lokalisiert (Abbildung 3.5.6). Hier kann nun H<sup>+</sup> zu H<sub>2</sub> reduziert werden. Der genaue Mechanismus der H<sup>+</sup>-Reduktion wird in zukünftigen detaillierteren Untersuchungen zu klären sein. Eventuell könnte durch einen weiteren photoinduzierten Elektronentransfer mit anschließender Et<sub>3</sub>N-Reduktion eine Pt<sup>0</sup>-Verbindung entstehen. Es könnten jedoch auch intermolekulare Prozesse ablaufen, die zu einer Disproportionierung von Pt<sup>I</sup> zu Pt<sup>II</sup> und Pt<sup>0</sup> führen. Die Möglichkeit einer Disproportionierungsreaktion konnte zum Beispiel schon beim oxidierten Olefinkomplex [**Fc-3**]<sup>+</sup> beobachtet werden. Hierbei entstanden die Pt<sup>0</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Verbindungen **Fc-3** bzw. [**Fc-3**]<sup>2+</sup> (siehe Kapitel 3.4).

Die berechneten Spindichten der Komplexe **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d** (siehe Abbildung 3.5.7 und Tabelle 3.5.3) zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen. Bei **AS-1r** befindet sich die Spindichte mit 92 % nahezu vollständig am Säure-substituierten Terpyridinliganden (tpy-C) und nur zu 8 % am Rutheniumion. Beim reduzierten Diiminkomplex **AS-2r** ist die Spindichte mit 86 % am tpy-C-Fragment leicht verringert, dafür erhöht sie sich am Diimin-substituierten Terpyridinliganden (tpy-N) auf 8 %. Diese Tendenz verstärkt sich beim Übergang zum

reduzierten Dichlorokomplex **AS-3r**. Hier ist die Spindichte über den ganzen Komplex delokalisiert. Am tpy-C-Fragment beträgt sie nur noch 19 % und am Rutheniumion 3 %. Die restlichen 78 % der Spindichte sind am tpy-N-Fragment und dem hieran befindlichen *N*-Substituenten lokalisiert, wobei das PtCl<sub>2</sub>-Fragment 2 % hierzu beiträgt. Besonders deutlich wird der Unterschied bei **AS-3d**, hier sind nur noch 2 % der Spindichte am Ru-Ion und 0 % am tpy-C-Fragment lokalisiert. Mit 77 % ist die restliche Spindichte im Wesentlichen am Platinion lokalisiert.



**Abbildung 3.5.7.** Berechnete Spindichten der Komplexe **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d**.

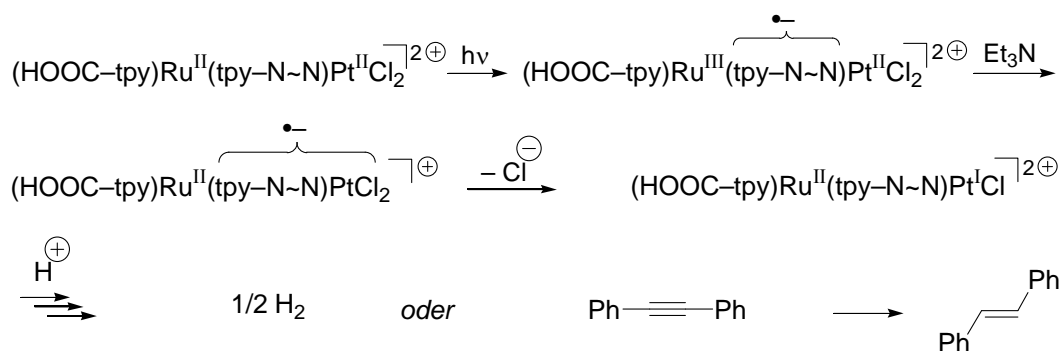
**Tabelle 3.5.3.** Berechnete Spindichten (Mulliken, in %) von **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d** an verschiedenen Molekülfragmenten (B3LYP/LANL2DZ).

	Ru	Pt	tpy-C	tpy-N	<i>N</i> -Substituent
<b>AS-1r</b>	8	—	92	0	0
<b>AS-2r</b>	6	—	86	7	1
<b>AS-3r</b>	3	2	19	36	42
<b>AS-3d</b>	3	77	0	8	90

Diese Befunde sprechen ebenfalls für den von *Rau*<sup>[92]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus bei der durchgeführten Photokatalyse:

Bestrahlung mit Licht geeigneter Energie (hier  $\lambda = 470$  nm) führt zu einem ladungstrennten Zustand, bei dem formal Ru<sup>II</sup> zu Ru<sup>III</sup> oxidiert wird und gleichzeitig das

verbrückende Ligandensystem [(tpy-N~N)] reduziert wird. Zugewetztes Triethylamin dient zur Reduktion des photoangeregten Ru<sup>III</sup> zu Ru<sup>II</sup>. Nach Chloridabspaltung kann das formal negativ geladene verbrückende Ligandensystem durch Elektronentransfer ein Pt<sup>I</sup>-Fragment generieren, welches als katalytisch aktiver Baustein wirkt. Abbildung 3.5.8 zeigt mögliche initiale Elementarschritte der mit **AS-3** durchgeführten Photo-reaktion. Wie zuvor besprochen, müssen die weiteren Reaktionsschritte der H<sub>2</sub>-Erzeugung noch detaillierter untersucht werden. Es könnte eventuell ein weiterer photo-induzierter Elektronentransfer mit anschließender Et<sub>3</sub>N-Reduktion des Pt<sup>I</sup>-Fragments stattfinden, oder es könnte eine Disproportionierung des Pt<sup>I</sup> zu Pt<sup>0</sup> und Pt<sup>II</sup> auftreten.



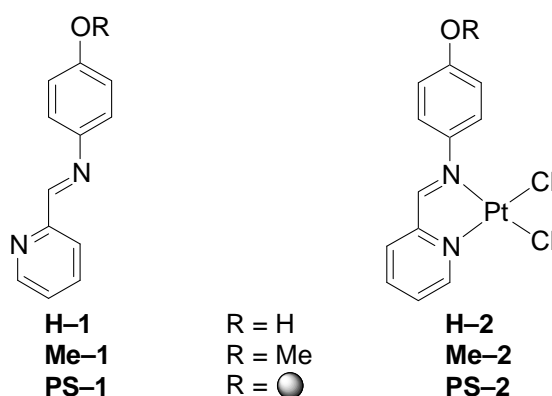
**Abbildung 3.5.8.** Mögliche initiale Elementarschritte der Photoreaktion von **AS-3**.



## 4 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Diiminplatinkomplexen mit jeweils einem chelatisierenden  $\alpha$ -Diiminliganden und einem bzw. mehreren potentiell nicht-unschuldigen Catechololiganden, sowie Komplexen mit redox- und photoaktiven Bausteinen (Ferrocenyl- bzw. Bis(terpyridin)ruthenium-Einheiten) am Diiminfragment. Die Synthese der Catecholatokomplexe sollte mit Hilfe einer Festphasenstrategie erfolgen, die es, nach einigen Vorarbeiten zu etablieren und zu optimieren galt. Die Charakterisierung sollte sowohl experimentell, als auch theoretisch mit DFT-Methoden erfolgen.

Als chelatisierender  $\alpha$ -Diiminligand wurde **H-1** (siehe Abbildung 4.1) gewählt. Dies geschah aus nachfolgenden Gründen. Die Synthese ist mit einfachen Methoden und guten Ausbeuten durchführbar (*Schiff*'sche Basenkondensation von *p*-Aminophenol mit 2-Pyridincarbaldehyd). Durch Deprotonierung des Phenolprotons entsteht der anionische Ligand [**1**]<sup>-</sup>, welcher über einen Silyletherlinker an eine Festphase immobilisiert werden kann (**PS-1**). Zusätzlich besitzt **H-1** in  $\alpha$ -Stellung zu den Stickstoffatomen je ein Wasserstoffatom, welche bei der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Charakterisierung eine erfolgreiche Komplexbildung durch das Auftreten von <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungen anzeigen.



**Abbildung 4.1.** Verbindungen **H-1**, **Me-1**, **PS-1**, **H-2**, **Me-2** und **PS-2**.

Die Synthese der Dichloroplatin(II)-Komplexe **Me-2** (ein nicht über Festphasensynthese zugänglicher Modellkomplex) und **H-2** erfolgte zuerst in Lösung und nicht

direkt mit der Unterstützung einer Festphase, da hierdurch ein grundlegendes Verständnis für die Synthese und die Analytikverfahren erhalten werden sollte. Die Dichloroplatin(II)-Komplexe wurden vollständig durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen, Thermogravimetrie, Cyclovoltammetrie, Röntgenstrukturanalysen, UV/Vis/NIR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Abbildung 4.1 zeigt die Liganden und die entsprechenden Dichloroplatin(II)-Komplexe. Die Komplexe wurden als orangefarbene Feststoffe isoliert und Einkristalle wurden aus einer gesättigten DMSO-Lösung erhalten. Anhand dieser Röntgenstrukturen wurde eine DFT-Methodenvalidierung durchgeführt.

Durch die Synthese in Lösung wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe geklärt und es galt nun den Dichlorokomplex **H-2** als Vertreter dieser Komplexklasse mit Hilfe einer Festphase zu synthetisieren. Als Festphasensystem wurde ein Polystyrol-/Divinylbenzol-Copolymer mit einem Silyletherlinker gewählt. Der Silyletherlinker besitzt den Vorteil, dass durch einen nukleophilen Angriff von Fluoridionen (TBAF) die immobilisierten Komplexe von der Festphase freigesetzt werden können.

Nach Immobilisierung des  $\alpha$ -Diiminliganden (**PS-1**) und Komplexierung des Dichloroplatin(II)-Fragments (**PS-2**) wurde der Dichlorokomplex **H-2** durch TBAF von der Festphase freigesetzt. Durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurde die Identität von **H-2** belegt.

Das Prinzip der Festphasensynthese wurde erfolgreich auf die Catecholoplatin(II)-Komplexe **H-3**, **H-4** und **H-5** übertragen (siehe Abbildung 4.2). Die dunkelgrünen Verbindungen **H-3**, **H-4** und **H-5** wurden durch Massenspektrometrie,  $^1\text{H}$ -NMR-, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie charakterisiert.

Da die Komplexe **H-3**, **H-4** und **H-5** einen redoxaktiven Catecholaliganden besitzen, wurden sie mit AgOTf oxidiert. Die Oxidation zu den entsprechenden Semichinonatokomplexen [**H-3**] $^{++}$  und [**H-5**] $^{++}$  (**H-4** konnte unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden) wurde durch UV/Vis/NIR- und ESR-Spektroskopie belegt. In den



Absorptionsspektren der Radikalkationen wurden Banden bei  $\lambda = 460$  nm ( $[\mathbf{H-3}]^{+\bullet}$ ) und  $\lambda = 489$  nm ( $[\mathbf{H-5}]^{+\bullet}$ ) beobachtet. Diese Banden befinden sich im typischen Bereich von koordinierten Semichinonatoliganden.

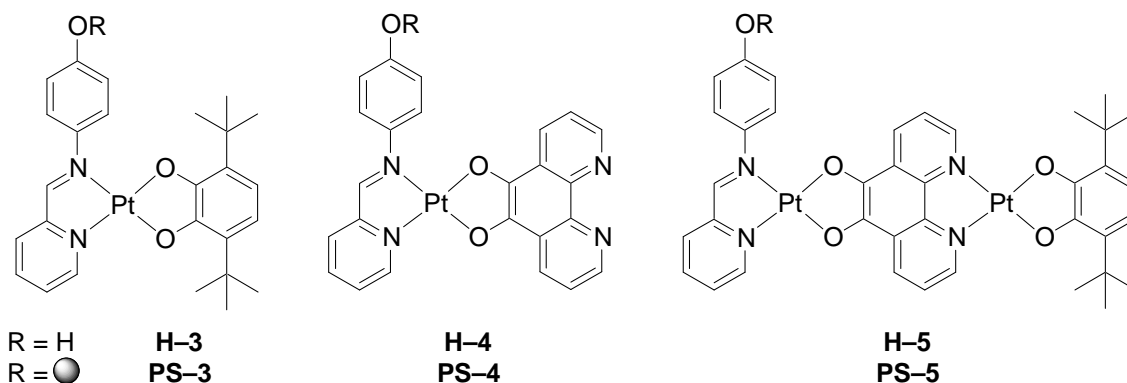


Abbildung 4.2. Verbindungen **H-3**, **H-4**, **H-5**, **PS-3**, **PS-4** und **PS-5**.

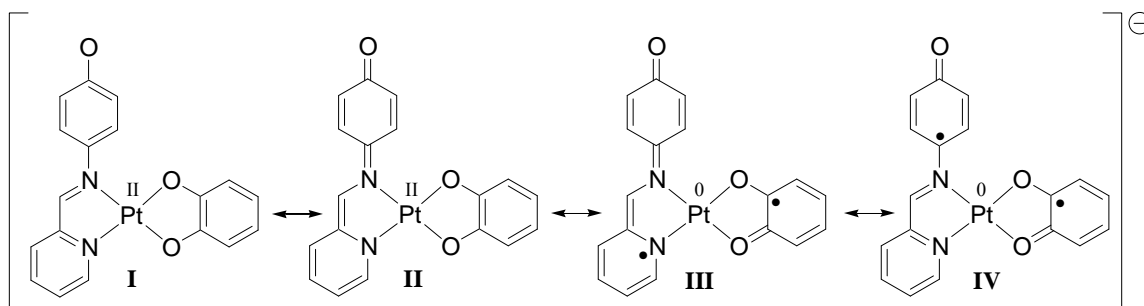
In den isotropen ESR-Spektren wurden Signale mit  $g$ -Werten von 2.00 beobachtet, ein weiterer Beleg für das Vorhandensein eines koordinierten organischen  $\pi$ -Radikalkations. Da **H-5** zwei potentiell oxidierbare Catecholatligenanden besitzt, war zu klären, an welchem dieser Fragmente die Oxidation stattfand. Durch Vergleich der ESR-Spektren und DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass der Radikalcharakter am terminalen Liganden lokalisiert ist. Die berechneten Bindungslängen belegten ebenfalls, dass die terminalen Catecholatligenanden durch die Oxidation der Komplexe einen semichinoiden Charakter einnehmen.

Zusätzlich zum redoxaktiven Catecholatofragment besitzen die Komplexe **H-3**, **H-4** und **H-5** ein acides Phenolproton, wodurch eine reversible De- und Reprotonierung ermöglicht wurde. Deprotonierung führte zu einer hypsochromen Verschiebung der CT-Banden. Im Gegensatz zu den Neutralverbindungen **H-2**, **H-3**, **H-4**, **H-5** und dem deprotonierten Dichlorokomplex  $[\mathbf{2}]^-$  wurde bei den Komplexanionen  $[\mathbf{3}]^-$ ,  $[\mathbf{4}]^-$  und  $[\mathbf{5}]^-$  bei Raumtemperatur Lumineszenz beobachtet. Dieses unerwartete Verhalten wurde durch DFT-Rechnungen untersucht. Als Modell für die Catecholatokomplexe wurde der Komplex **H-6** (hier wurden die *tert*-Butylgruppen von **H-3** durch Wasserstoffatome ersetzt) verwendet. Die Berechnung der Rotationsprofile um den Torsionswinkel  $\alpha$  (die Torsion des Phenol-/Phenolattrings bezüglich der  $\text{PtN}_2$ -Ebene) zeigte, dass nur der

anionische Catecholatokomplex  $[6]^-$  durch eine Versteifung des Ligandensystems in die Planarität gezwungen wird. Dieses Verhalten wurde weder bei den Neutralverbindungen, noch bei  $[2]^-$  beobachtet. Sollte die berechnete Rotationsbarriere des Catecholatokomplexes  $[6]^-$  von  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  auch annähernd für die angeregten emittierenden Zustände von  $[3]^-$ ,  $[4]^-$  und  $[5]^-$  gelten, so wäre eine strahlungslose Desaktivierung der angeregten Zustände über diese Torsionsmode vermindert und somit die beobachtete Lumineszenz erklärt.

DFT-Rechnungen zeigten ebenfalls, dass eine Deprotonierung der Catecholatokomplexe **H-3**, **H-4** und **H-5** zu deutlichen Veränderungen der Bindungslängen im koordinierten Diiminliganden führte. Aufgrund dieser Rechnungen wurde der Diiminligand als *p*-Iminochinon beschrieben. Dies wurde experimentell durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untermauert.

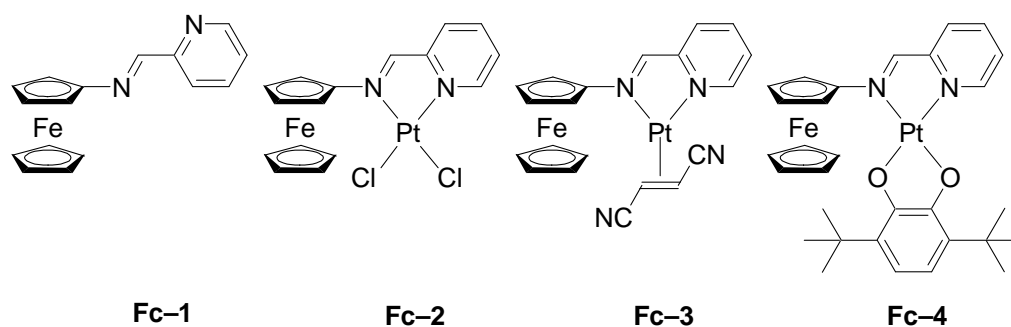
Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die negative Ladung im Komplexanion  $[6]^-$  zum Teil auf dem Catecholato-/Semichinonatoliganden lokalisiert ist. Somit war die Valenzbeschreibung von  $[6]^-$  nur mit mehreren Resonanzstrukturen möglich (Abbildung 4.3). Die beiden Resonanzstrukturen **III** und **IV** mit Diradikalcharakter wurden nur durch ein kooperatives Zusammenwirken der beiden nicht-unschuldigen Liganden und des Platiniums ermöglicht.



**Abbildung 4.3.** Resonanzstrukturen des Komplexanions  $[6]^-$ .

Durch formale Substitution des Phenolrings in **H-1** durch ein Ferrocenylfragment wurde der Ferrocenyl-substituierte  $\alpha$ -Diiminligand **Fc-1** erhalten. Dieser wurde mit

verschiedenen  $\text{PtL}_2$ -Fragmenten ( $\text{L}_2 = \text{Cl}_2$ , Fumarsäuredinitril, 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Cat) komplexiert. Die Verbindungen **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** (Abbildung 4.4) wurden durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen, Cyclovoltammetrie, IR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie vollständig charakterisiert.



**Abbildung 4.4.** Verbindungen **Fc-1**, **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4**.

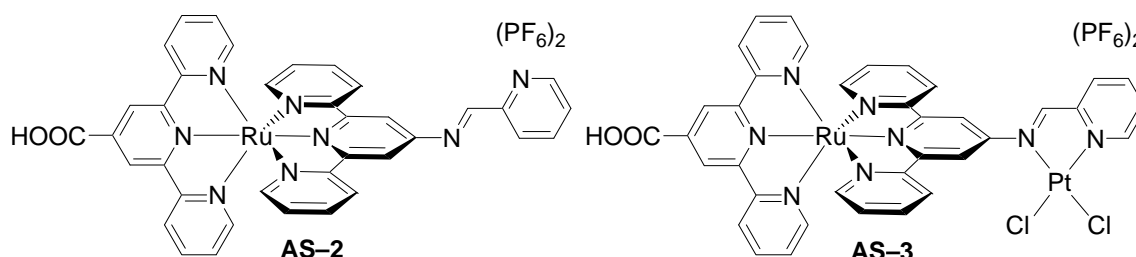
Bei den Komplexen **Fc-2**, **Fc-3** und **Fc-4** wurden in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die erwarteten <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub>-Kopplungen beobachtet. Die Aktivierungsbarriere der Olefinrotation von **Fc-3** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und DFT-Methoden bestimmt.

Elektrochemische Oxidation von **Fc-1**, **Fc-2** und **Fc-3** führte zu den entsprechenden Ferroceniumradikalen. Bei **Fc-4** wurden zwei Oxidationsbanden beobachtet, erstens die Oxidation des Catecholatlignanden und zweitens die Oxidation des Ferrocenylfragments. DFT-Rechnungen belegten diese Reihenfolge der Oxidationen.

Präparative Oxidation der Komplexe **Fc-1** und **Fc-2** mit  $[\text{N}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$  führte zu den entsprechenden Ferroceniumkomplexen  $[\text{Fc-1}]^+$  und  $[\text{Fc-2}]^+$ . Die Oxidation des Olefinkomplexes **Fc-3** bzw. des Catecholatokomplexes **Fc-4** führt hingegen nicht zu den erwarteten Ferroceniumkomplexen  $[\text{Fc-3}]^+$  und  $[\text{Fc-4}]^+$ , sondern unter Freisetzung der Liganden zum Dichlorokomplex **Fc-2**. Bei **Fc-3** und **Fc-4** wirkte das Oxidationsmittel als nicht-unschuldiges Reagenz. Wurde hingegen unschuldiges AgOTf verwendet, so führte die Oxidation von **Fc-4** zum Semichinonatokomplex  $[\text{Fc-4}]^+$ , welcher mittels ESR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

Durch eine formale Substitution des Ferrocenylfragments von **Fc-1** durch ein Bis-(terpyridin)ruthenium(II)-Fragment wurde der Ruthenium(II)-Komplex **AS-2** erhalten.

An die Diimineinheit von **AS-2** wurde ein Dichloroplatin(II)-Fragment koordiniert. Der entstandene heterobimetallische RuPt-Komplex **AS-3** (siehe Abbildung 4.5) wurde erfolgreich als Photokatalysator eingesetzt. Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 470$  nm wurde Tolan durch **AS-3** und Triethylamin zu Stilben reduziert.



**Abbildung 4.5.** Verbindungen **AS-2** und **AS-3**.

DFT-Rechnungen belegten, dass die energetische Lage der Ru-zentrierten „ $t_{2g}$ “- und „ $e_g$ “-Orbitale durch die Koordination des  $\text{PtCl}_2$ -Fragments nahezu nicht beeinflusst wurde. Das  $\pi^*$ -Orbital des Diimin-substituierten Terpyridinliganden wurde jedoch energetisch abgesenkt, so dass der energieärmste MLCT-Übergang nun in Richtung des  $\text{PtCl}_2$ -Fragments geht.

Durch Modellierung der reduzierten Verbindungen **AS-1r**, **AS-2r**, **AS-3r** und **AS-3d** mit DFT-Methoden wurde gezeigt, dass die Substituenten einen großen Einfluss auf die Lokalisierung der berechneten Spindichten hatten. Die Spindichten wurden signifikant in Richtung des Pt-Fragments verschoben.

Aufgrund der DFT-Rechnungen wurde folgender Ablauf bei der Photokatalyse angenommen (siehe Abbildung 4.6): Bestrahlung mit  $\lambda = 470$  nm führte zu einem ladungstrennten Zustand, bei dem formal  $\text{Ru}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ru}^{\text{III}}$  oxidiert wurde und das verbrückende Ligandensystem  $[(\text{tpy}-\text{N}\sim\text{N})]$  reduziert wurde. Zugewetztes Triethylamin diente zur Reduktion des photoangeregten  $\text{Ru}^{\text{III}}$  zu  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Nach Chloridabspaltung wurde durch Elektronentransfer vom formal negativ geladenen verbrückenden Ligandensystem ein  $\text{Pt}^{\text{I}}$ -Fragment generiert, welches als katalytisch aktiver Baustein wirkte. Die Hydrierung von Tolan zu Stilben (bzw. die  $\text{H}_2$ -Erzeugung) könnte eventuell durch einen weiteren photoinduzierten Elektronentransfer mit anschließender  $\text{Et}_3\text{N}$ -Reduktion des

Pt<sup>I</sup>-Fragments stattfinden, oder es könnte eine Disproportionierung von Pt<sup>I</sup> zu Pt<sup>0</sup> und Pt<sup>II</sup> auftreten.

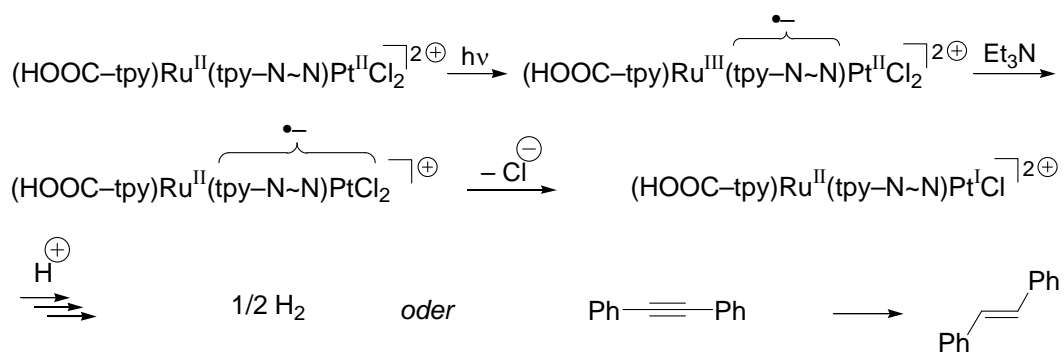


Abbildung 4.6. Mögliche initiale Elementarschritte der Photoreaktion von AS-3.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechnik und Geräte

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, unter gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt ( $\text{H}_2\text{O}$ -Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Firma Merck,  $\text{O}_2$ -Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Die verwendeten Glasgeräte wurden im Hochvakuum evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute bezogen und vor der Verwendung unter Inertgas frisch absolutiert und destilliert (Diethylether, Methylenchlorid und Petrolether: über Calciumhydrid; THF: über Kalium).

#### UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektren wurden mit Hilfe eines UV/Vis/NIR-Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin Elmer angefertigt. Es wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.2 cm oder 1.0 cm (Typ Hellma Suprasil 110) verwendet.

#### IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FTS 3000 der Firma Bio-Rad. Für die Spektren in Lösung wurden  $\text{CaF}_2$ -Küvetten verwendet. Feststoffe wurden als CsI-Presslinge vermessen. Die Abkürzungen bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel; w = schwach, br = breit.

#### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Anfertigung der DSC-Spektren erfolgte an einem Mettler DSC 30 unter Inertgas in einem Temperaturbereich von 30°C bis 600°C. Die Heizrate betrug 10°C min<sup>-1</sup>.

### **Thermogravimetrie (TG)**

Thermogravimetrische Messungen wurden auf einem Mettler TC 15 durchgeführt. Die Heizrate betrug  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  unter Inertgas in einem Temperaturbereich von  $30^{\circ}\text{C}$  bis  $800^{\circ}\text{C}$ .

### **Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

JEOL JMS-700 und Finnigan MAT 8400 mit einer 4-Nitrobenzylalkohol-Matrix (FAB);  
Finnigan MAT 8400 (70 eV, EI).

### **NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker Avance DPX 200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz,  $^{195}\text{Pt}$ : 43 MHz) und Bruker Avance II 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz).

Die angegebenen chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren ( $\delta$  in ppm) beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel relativ zu externem Tetramethylsilan mit  $\delta = 0$  [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 5.31$  ( $^1\text{H}$ ),  $\delta = 53.8$  ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{DMSO-}d_6$ :  $\delta = 2.50$  ( $^1\text{H}$ ),  $\delta = 39.4$  ( $^{13}\text{C}$ )]. Die chemischen Verschiebungen der  $^{195}\text{Pt}$ -Spektren beziehen sich auf externes  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  mit  $\delta = -1614$  relativ zu  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit  $\delta = 0$ .<sup>[43c,133]</sup> Die Heterokernspektren sind  $^1\text{H}$ -entkoppelt und, wenn nicht anders vermerkt, bei  $T = 30^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-Korrelations-Spektren.

Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett; sh = Signalhaufen; d = Dublett; t = Triplett; pt = Pseudotriplett, m = Multiplett.

### **Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)**



ESR-Spektren wurden auf einem ELEXSYS E500 Spektrometer (X-Band) der Firma Bruker aufgenommen. Zur Simulation der Spektren wurde Xsophe Version 1.0.2 $\beta$  verwendet.

### **Cyclovoltammetrie**

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einem ausgeheizten und mit Inertgas gefüllten „Universal Mess- und Titriergefäß“ und einer GC-Elektrode RDE 628 der Firma Metrohm, einem Princeton Applied Research Potentiostat Model 273 und einer Platinelektrode durchgeführt. Als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE). Als Leitsalz fand Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in einer Konzentration von 0.1 M Verwendung. Die Substratkonzentration betrug, soweit nicht anders vermerkt, 1 mM. Alle Potentiale sind gegen SCE angegeben.

### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

### **Resonanzramanspektroskopie**

Resonanzraman-Spektren wurden durch Anregung bei  $\lambda = 514.5$  nm auf einem Jobin Yvon T64000 erhalten.

### **Emissions-Spektroskopie**

Die Emissions-Spektren wurden auf einem Cary Eclipse der Firma Varian aufgenommen. Zur Ermittlung der Quantenausbeuten wurden optisch passende Lösungen der entsprechenden Proben und einer bekannten Referenz (hier  $\Phi([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} = 0.062$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )<sup>[134]</sup> miteinander verglichen, indem die Flächen unter den Emissionsbanden auf einer Wellenzahlskala in Relation gesetzt wurden.

Fluoreszenz-Lebensdauern wurden auf einem PicoQuant FluoTime 100 bestimmt. Die Daten wurden aus den Abklingkurven mit der FluoFit-Software erhalten.

### Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Gerätes MFB 595 010 der Firma Gallenkamp bestimmt und wurden nicht korrigiert.

### DFT-Rechnungen

DFT-Modellierungen erfolgten mit dem Gaussian 03-Programm.<sup>[96]</sup> Als Funktional fand *Beckes* Drei-Parameter-Hybridmethode mit dem Korrelationsfunktional von *Lee, Yang* und *Parr* (B3LYP<sup>[96]</sup>) Verwendung. Es wurden folgende Basissätze verwendet: SDD, LANL2DZ and 6-31+G\*\*.<sup>[96]</sup> Für Platin wurden quasirelativistische Effekte berücksichtigt. Alle Strukturen wurden durch Frequenzanalyse als Minimum ( $N_{\text{imag}} = 0$ ) oder Sattelpunkt erster Ordnung ( $N_{\text{imag}} = 1$ ) charakterisiert. Natural bond orbital (NBO) Analysen wurden mit Hilfe des Programms Gaussian NBO Version 3.1 berechnet. Hyperfeinkopplungskonstanten wurden mit den Basissätzen EPR-II von *Barone* (für H, C, N, O), welche speziell für diesen Zweck optimiert wurden, erhalten.<sup>[128]</sup> Für Platin wurde der WTBS-<sup>[129-131]</sup> und für Eisen der 6-31+G\*\*-Basissatz verwendet, da es noch keine ESR-optimierten Basissätze für Übergangsmetalle gibt.

### Reagenzien und verwendete Chemikalien

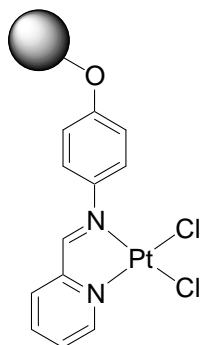
Die eingesetzten Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder nach literaturbekannten Methoden synthetisiert:

- 4-[(Pyridin-2-ylmethyl)amino]phenol, **H-1**<sup>[41b]</sup>
- 4-[(Pyridin-2-ylmethyl)amino]anisol, **Me-1**<sup>[95]</sup>
- 4-[(Pyridin-2-ylmethyl)amino]phenolat immobilisiert an Di-*iso*-propylsilylpolystyrol, **PS-1**<sup>[41b]</sup>
- Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II), [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>[135]</sup>

- Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0), [Pt(NBE)<sub>3</sub>]<sup>[136]</sup>
- 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon, 3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Bq<sup>[100]</sup>
- 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion, PhenO<sub>2</sub><sup>[99]</sup>
- [Pt(PhenO<sub>2</sub>)(H-1)], **H-4**<sup>[87]</sup>
- [Pt(PhenO<sub>2</sub>)(PS-1)], **PS-4**<sup>[87]</sup>
- 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin, Br<sub>2</sub>Phen<sup>[109]</sup>
- 3,8-Di-(4-methoxy-2,9-dimethylphenyl)-1,10-phenanthrolin<sup>[114]</sup>
- 3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin<sup>[115]</sup>
- 2,9-Di-*n*-butyl-1,10-phenanthrolin<sup>[116,117]</sup>
- Ferrocenylpyridin-2-ylmethylenamin, **Fc-1**<sup>[26]</sup>

## 5.2 Synthese der Dichloroplatin(II)-Komplexe

### 5.2.1 Festphasensynthese



#### Ansatz

217	mg	(0.23 mmol)	<b>PS-1</b> [1.05 mmol g <sup>-1</sup> ]
105	mg	(0.25 mmol)	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>

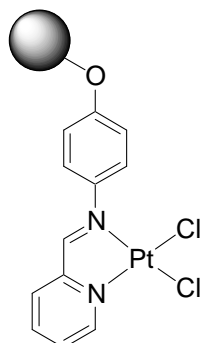
#### Versuchsdurchführung

In 10 ml einer Wasser- / Toluol-Mischung (1:1) wurde der immobilisierte Ligand **PS-1** eine Stunde langsam gerührt. Nach der Zugabe von Kaliumtetrachloroplatinat und einem Milliliter 4 M Salzsäure wurde der Ansatz vier Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde der orangefarbene Feststoff abfiltriert und mehrfach mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man einen orangefarbenen Feststoff.

#### Ausbeute

228 mg

$[PtCl_2(PS-1)]$  **PS-2** (Variante B)



**Ansatz**

235	mg	(0.20 mmol)	<b>PS-1</b> [0.85 mmol g <sup>-1</sup> ]
100	mg	(0.24 mmol)	[PtCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]

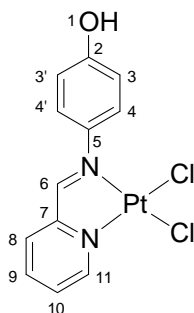
**Versuchsdurchführung**

Eine Mischung aus **PS-1** und Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II) wurde in 20 ml Dimethylsulfoxid 60 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz filtriert und der Rückstand mehrfach mit Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute**

287 mg

$[PtCl_2(H-1)]$  **H-2** durch Freisetzung von der Festphase



$C_{12}H_{10}Cl_2N_2OPt$

464.21 g mol<sup>-1</sup>

### Ansatz

80	mg		<b>PS-2</b>
19	mg	(0.06 mmol)	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NF•3H <sub>2</sub> O

### Versuchsdurchführung

In 20 ml Dichlormethan wurde der immobilisierte Komplex **PS-2** langsam gerührt. Nach einer Stunde wurde Tetra-*n*-butylammoniumfluorid zugegeben und weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde der Ansatz filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

### <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)

$\delta$  = 6.83 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.34 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 7.94 (pt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>10</sup>), 8.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 8.41 (pt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>9</sup>), 9.21 (s, <sup>3</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 80 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 9.47 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PtH</sub> = 38 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5 Hz, 1H, H<sup>11</sup>), 9.94 (s, 1H, H<sup>1</sup>).

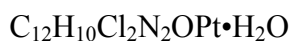
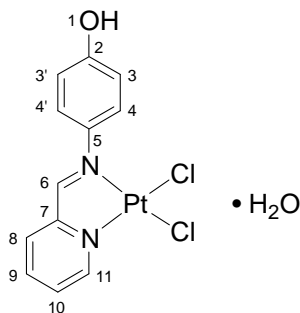
**MS (FAB-)**

$$m/z (\%) = 463 (46) [M-H]^-.$$

**UV/Vis (THF)**

$$\lambda_{\max} = 306, 362, 394, 418, 452 \text{ nm.}$$

### 5.2.2 Synthese in Lösung



$$482.22 \text{ g mol}^{-1}$$

#### Ansatz

99	mg	(0.50 mmol)	<b>H-1</b>
200	mg	(0.50 mmol)	$K_2PtCl_4$

#### Versuchsdurchführung

Kaliumtetrachloroplatinat wurde in 16 ml 0.25 molarer Salzsäure gelöst. Zu diesem roten Ansatz wurde Ligand **H-1** gegeben und für eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde der entstandene orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Wasser (2 x 15 ml), Methanol (0°C, 2 ml) und Diethylether (2 x 15 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man einen orangefarbenen Feststoff.

Die Substanz enthielt ein an die Hydroxygruppe koordiniertes Molekül  $H_2O$ .

#### Ausbeute

190 mg	(0.39 mmol)	78 %
--------	-------------	------



**Elementaranalyse** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OPt•H<sub>2</sub>O (482.22)

ber.	C 29.89	H 2.51	N 5.81
gef.	C 29.83	H 2.60	N 5.85

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta = 6.82$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>),  $7.34$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>),  $7.94$  (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, H<sup>10</sup>),  $8.18$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, H<sup>8</sup>),  $8.41$  (pt,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, H<sup>9</sup>),  $9.21$  (s,  $^3J_{\text{PtH}} = 80$  Hz, 1H, H<sup>6</sup>),  $9.46$  (d,  $^3J_{\text{PtH}} = 38$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5$  Hz, 1H, H<sup>11</sup>),  $9.91$  (s, 1H, H<sup>1</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 50 MHz)**

$\delta = 114.3$  (s, C<sup>3/3'</sup>),  $125.6$  (s, C<sup>4/4'</sup>),  $128.9$  (s, C<sup>10</sup>),  $129.1$  (s, C<sup>8</sup>),  $139.0$  (s, C<sup>9</sup>),  $140.4$  (s, C<sup>5</sup>),  $148.7$  (s, C<sup>11</sup>),  $157.2$  (s, C<sup>2</sup>),  $158.0$  (s, C<sup>6</sup>),  $170.3$  (s, C<sup>7</sup>).

**<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 43 MHz)**

$\delta = -2302$  (s).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 3559$  (s,  $\nu_{\text{as-OH}}$ ),  $3419$  (s, s,  $\nu_{\text{sym-OH}}$ ),  $3109$  (s,  $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1609$  (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ),  $334$  (s,  $\nu_{\text{PtCl}}$ ),  $307$  (m,  $\nu_{\text{PtCl}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**MS (FAB+)**

$m/z$  (%) = 464 (23) [M]<sup>+</sup>, 429 (56) [M-Cl]<sup>+</sup>, 392 (46) [M-2Cl]<sup>+</sup>.

**UV/Vis (THF)**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 307 (5700), 363 (sh, 6800), 392 (8700), 417 (sh, 7900), 454 (sh, 4700) nm.

**TGA**

$\Delta m/m = 4.0$  % (ber. 3.7 %) [68°C, -H<sub>2</sub>O], 13.2 % (ber. 14.7 %) [333°C, -2Cl], 44.7 % (ber. 40.9 %) [457°C, -H-1].

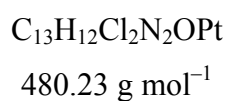
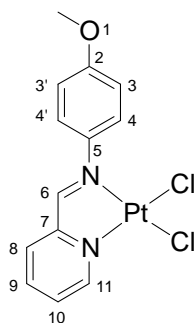
**CV (DCM, vs SCE)**

$$E_p = -1260 \text{ mV (irr.)}$$

**Schmelzpunkt**

331 – 335°C (Zers.).

$[PtCl_2(Me-1)]$  **Me-2** (Variante A)



**Ansatz**

107	mg	(0.50 mmol)	<b>Me-1</b>
200	mg	(0.50 mmol)	$K_2PtCl_4$

**Versuchsdurchführung**

Kaliumtetrachloroplatinat wurde in 16 ml 0.25 molarer Salzsäure gelöst. Zu diesem roten Ansatz wurde Ligand **Me-1** gegeben und für eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde der entstandene orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Wasser (2 x 15 ml), Methanol (0°C, 2 ml) und Diethylether (2 x 15 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man einen orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute**

164 mg	(0.34 mmol)	68 %
--------	-------------	------

**Elementaranalyse**

$C_{13}H_{12}Cl_2N_2OPt$  (480.23)

ber.	C 32.65	H 2.52	N 5.86	Cl 14.83
gef.	C 32.62	H 2.61	N 5.81	Cl 14.59

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta$  = 3.83 (s, 3H, H<sup>1</sup>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 7.96 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>10</sup>), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 8.42 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1H, H<sup>9</sup>), 9.25 (s, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 92 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 9.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 38 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>11</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 50 MHz)**

$\delta$  = 55.4 (s, C<sup>1</sup>), 113.1 (s, C<sup>3/3'</sup>), 125.6 (s, C<sup>4/4'</sup>), 129.1 (s, C<sup>10</sup>), 129.2 (s, C<sup>8</sup>), 140.1 (s, C<sup>9</sup>), 140.4 (s, C<sup>5</sup>), 148.7 (s, C<sup>11</sup>), 157.1 (s, C<sup>2</sup>), 159.4 (s, C<sup>6</sup>), 171.0 (s, C<sup>7</sup>).

**<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 43 MHz)**

$\delta$  = -2305 (s).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu}$  = 1604 (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ), 343 (s,  $\nu_{\text{PtCl}}$ ), 304 (m,  $\nu_{\text{PtCl}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**MS (FAB+)**

$m/z$  (%) = 478 (30) [M]<sup>+</sup>, 443 (96) [M-Cl]<sup>+</sup>, 406 (46) [M-2Cl]<sup>+</sup>.

**UV/Vis (THF)**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 306 (5800), 362 (sh, 7500), 386 (8600), 417 (sh, 6700), 453 (4200) nm.

**TGA**

$\Delta m/m$  = 14.5 % (ber. 14.8 %) [325°C, -2Cl], 39.9 % (ber. 44.6 %) [449°C, -Me-1].

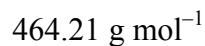
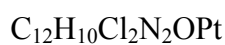
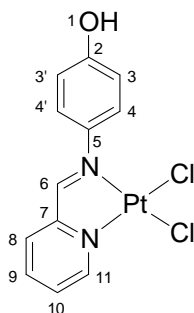
**CV (DCM, vs SCE)**

$$E_p = -1160 \text{ mV (irr.)}$$

**Schmelzpunkt**

323 – 327°C (Zers.)

$[PtCl_2(H-1)]$  **H-2** (Variante B)



**Ansatz**

54	mg	(0.27 mmol)	<b>H-1</b>
120	mg	(0.28 mmol)	$[PtCl_2(DMSO)_2]$

**Versuchsdurchführung**

Eine Mischung aus **H-1** und Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II) wurde in 20 ml Methanol 18 Stunden bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde der entstandene orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man einen orangefarbenen Feststoff.

**Ausbeute**

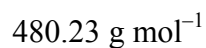
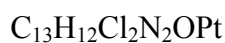
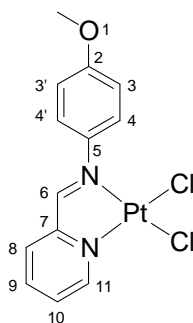
101 mg	(0.22 mmol)	80 %
--------	-------------	------

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta = 6.82$  (d,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>),  $7.34$  (d,  $^3J_{HH} = 6$  Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>),  $7.94$  (pt,  $^3J_{HH} = 7$  Hz,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 1H, H<sup>10</sup>),  $8.19$  (d,  $^3J_{HH} = 8$  Hz, 1H, H<sup>8</sup>),  $8.40$  (pt,  $^3J_{HH}$

= 7 Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, H<sup>9</sup>), 9.21 (s,  ${}^3J_{\text{PtH}} = 80$  Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 9.45 (d,  ${}^3J_{\text{PtH}} = 37$  Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 5$  Hz, 1H, H<sup>11</sup>), 9.91 (s, 1H, H<sup>1</sup>).

$[PtCl_2(Me-1)]$  **Me-2** (Variante B)



### Ansatz

50	mg	(0.23 mmol)	<b>Me-2</b>
104	mg	(0.24 mmol)	$[PtCl_2(DMSO)_2]$

### Versuchsdurchführung

Eine Mischung aus **Me-1** und Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II) wurde in 20 ml Methanol zwei Stunden bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz mit 30 ml Wasser versetzt, der entstandene Feststoff abfiltriert und anschließend mit Wasser und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhielt man das Produkt als orangefarbenen Feststoff.

### Ausbeute

85	mg	(0.18 mmol)	75 %
----	----	-------------	------

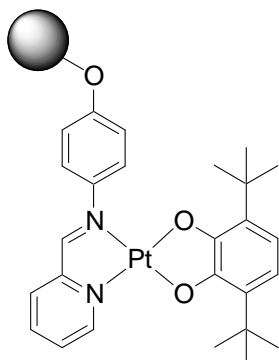
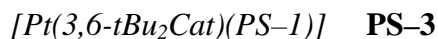
### $^1H$ -NMR (DMSO- $D_6$ , 200 MHz)



$\delta = 3.83$  (s, 3H, H<sup>1</sup>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 7.96 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, 1H, H<sup>10</sup>), 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 8.43 (pt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>9</sup>), 9.25 (s, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 80 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 9.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 40 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>11</sup>).

### 5.3 Synthese der Catecholatoplatin(II)-Komplexe

#### 5.3.1 Festphasensynthese



#### Ansatz

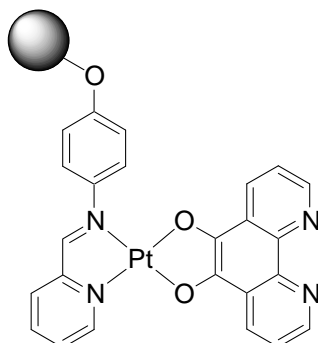
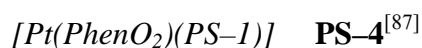
624	mg	(0.53 mmol)	<b>PS-1</b> [0.85 mmol g <sup>-1</sup> ]
71	mg	(0.75 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
263	mg	(0.55 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
132	mg	(0.60 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

#### Versuchsdurchführung

In 30 ml Tetrahydrofuran wurden der immobilisierten Ligand **PS-1**, Bicyclo[2.2.1]hepten und Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) eine Stunde bei Raumtemperatur langsam gerührt. Nach der Zugabe von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon wurde der Ansatz für weitere 16 Stunden langsam gerührt. Das dunkelgrüne Polymer wurde durch Filtration isoliert und mehrmals mit Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

#### Ausbeute

810 mg



### Ansatz

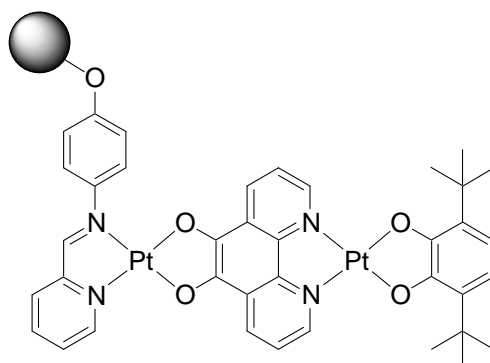
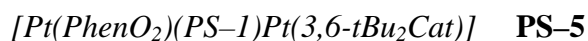
537	mg	(0.22 mmol)	<b>PS-1</b> [0.41 mmol g <sup>-1</sup> ]
32	mg	(0.34 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
110	mg	(0.23 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
50	mg	(0.24 mmol)	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

### Versuchsdurchführung

In 10 ml Tetrahydrofuran wurden der immobilisierten Ligand **PS-1**, Bicyclo[2.2.1]hepten und Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) vier Stunden bei Raumtemperatur langsam gerührt. Nach der Zugabe von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion wurde der Ansatz für weitere 20 Stunden langsam gerührt. Das dunkelgrüne Polymer wurde durch Filtration isoliert und mehrmals mit Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Petrolether und Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

### Ausbeute

610 mg



### Ansatz

500	mg	(0.18 mmol)	<b>PS-4</b> [0.35 mmol g <sup>-1</sup> ]
28	mg	(0.30 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
91	mg	(0.19 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
44	mg	(0.20 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

### Versuchsdurchführung

In 10 ml Tetrahydrofuran wurden der immobilisierten Ligand **PS-1**, Bicyclo[2.2.1]hepten und Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) vier Stunden bei Raumtemperatur langsam gerührt. Nach der Zugabe von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon wurde der Ansatz für weitere 20 Stunden langsam gerührt. Das dunkelgrüne Polymer wurde durch Filtration isoliert und mehrmals mit Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Petrolether und Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

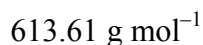
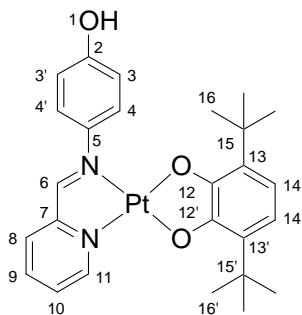
### Ausbeute

570 mg

*Freisetzung der immobilisierten Komplexe*

Zur Freisetzung der immobilisierten Komplexe wurde das jeweils entsprechende Polymer (**PS-3**, **PS-4** bzw. **PS-4**) eine Stunde bei Raumtemperatur in Dichlormethan langsam gerührt. Nach der Zugabe eines Überschusses an Tetra-*n*-butylammoniumfluorid wurde der Ansatz weitere 20 Minuten gerührt. Das fluorierte Polymer **PS-F** wurde durch Filtration entfernt. Die türkisfarbene Lösung mit den entsprechenden Komplexanionen (**[3]**<sup>-</sup>, **[4]**<sup>-</sup> bzw. **[5]**<sup>-</sup>) wurde mit Essigsäure angesäuert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelgrüne Rückstand wurde mehrmalig mit Diethylether gewaschen. Durch Trocknung im Hochvakuum wurden die Komplexe **H-3**, **H-4** bzw. **H-5** erhalten.

### 5.3.2 Synthese in Lösung



#### Ansatz

166	mg	(0.88 mmol)	<b>H-1</b>
146	mg	(1.55 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
430	mg	(0.90 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
200	mg	(0.91 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

#### Versuchsdurchführung

In 10 ml Tetrahydrofuran wurden Bicyclo[2.2.1]hepten, Ligand **H-1** und Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Petrolether und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

#### Ausbeute

517 mg      (0.84 mmol)      96 %

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta$  = 1.32/1.46 (s, 18H, H<sup>16/16'</sup>), 6.13 (s, 2H, H<sup>14/14'</sup>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.83 (pt, 1H, H<sup>10</sup>), 7.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 8.28 (pt, 1H, H<sup>9</sup>), 9.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 36 Hz, 1H, H<sup>11</sup>), 9.53 (s, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 82 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 10.07 (s, 1H, H<sup>1</sup>).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu}$  = 3417 (br,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 1595 (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (FAB+)**

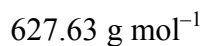
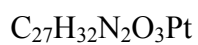
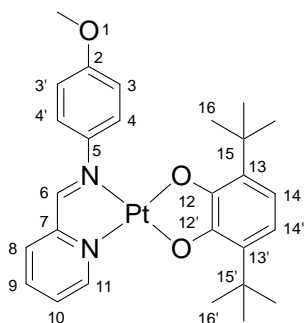
$m/z$  (%) =      ber.      613.1904 [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>195</sup>Pt]  
                          gef.      613.1958 (100) [M]<sup>+</sup>

**UV/Vis**

$\lambda_{\text{max}}$  (DCM) =      733 nm.

$\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>CN) =      672 nm.

$[Pt(3,6-tBu_2Cat)(Me-1)]$  **Me-3**



### Ansatz

138	mg	(0.65 mmol)	<b>Me-1</b>
94	mg	(1.00 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
300	mg	(0.63 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
143	mg	(0.54 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

### Versuchsdurchführung

In 30 ml Tetrahydrofuran wurden Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0), **Me-1** und Bicyclo[2.2.1]hepten eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen, in Methylenchlorid suspendiert und mit Diethylether ausgefällt. Durch Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

### Ausbeute



120 mg      (0.20 mmol)      31 %

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta$  = 1.31, 1.46 (s, 18H, H<sup>16/16'</sup>), 3.87 (s, 3H, H<sup>1</sup>), 6.13 (s, 2H, H<sup>14/14'</sup>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.85 (pt, 1H, H<sup>10</sup>), 8.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9 Hz, 1H, H<sup>4/4'</sup>), 8.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 8.29 (pt, 1H, H<sup>9</sup>), 9.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 35 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 9.63 (s, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 84 Hz, 1H, H<sup>6</sup>).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu}$  = 1602 (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (FAB+)**

<i>m/z</i> (%) =	ber.	627.2061 [C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>195</sup> Pt]
	gef.	627.2072 (100) [M] <sup>+</sup>

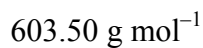
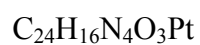
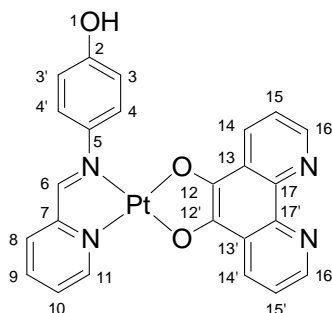
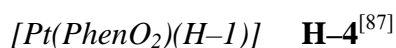
**UV/Vis**

$\lambda_{\text{max}}$  (DCM) = 740 nm.

$\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>CN) = 672 nm.

**CV (CH<sub>3</sub>CN, vs SCE)**

$E_{1/2}$  = 340 mV (rev.).



### Ansatz

120	mg	(0.61 mmol)	<b>H-1</b>
100	mg	(1.06 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
310	mg	(0.65 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
128	mg	(0.61 mmol)	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

### Versuchsdurchführung

In 16 ml Tetrahydrofuran wurden Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0), **H-1** und Bicyclo[2.2.1]hepten vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion zugegeben und weitere 20 Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand abwechselnd mit Petrolether, Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Durch Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

### Ausbeute

350 mg	(0.58 mmol)	96 %
--------	-------------	------

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 200 MHz)**

$\delta = 7.05$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.58 (m, 2H, H<sup>15/15'</sup>), 7.84 (pt, 1H, H<sup>10</sup>), 7.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 8.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, H<sup>8</sup>), 8.22 – 8.34 (sh, 3H, H<sup>9/14/14'</sup>), 8.75 (m, 2H, H<sup>16/16'</sup>), 9.48 (s,  $^3J_{\text{PtH}} = 70$  Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 9.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz,  $^3J_{\text{PtH}} = 35$  Hz, 1H, H<sup>11</sup>), 10.19 (s, 1H, H<sup>1</sup>).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 3400$  (br,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 1598 (m,  $\nu_{\text{imin}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (FAB+)**

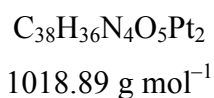
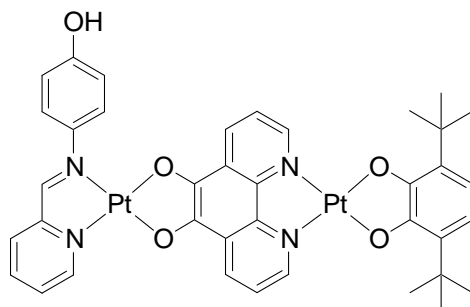
$m/z$ (%) =	ber.	604.0948 [C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>195</sup> Pt]
	gef.	604.0950 (85) [M+H] <sup>+</sup>

**UV/Vis**

$\lambda_{\text{max}}$  (DCM) = 745 nm.

$\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>CN) = 683 nm.

*[Pt(PhenO<sub>2</sub>)(H-1)Pt(3,6-*t*Bu<sub>2</sub>Cat)]* **H-5**



**Ansatz**

270	mg	(0.45 mmol)	<b>H-4</b>
94	mg	(1.00 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
220	mg	(0.46 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
106	mg	(0.48 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

**Versuchsdurchführung**

In 30 ml Tetrahydrofuran wurden Bicyclo[2.2.1]hepten, **H-4** und Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon zugegeben und weitere 16 Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen, in Methylenchlorid suspendiert, mit Diethylether ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

**Ausbeute**

350 mg	(0.34 mmol)	76 %
--------	-------------	------

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 3468$  (br,  $\nu_{\text{OH}}$ ),  $1601$  (m,  $\nu_{\text{imin}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**HR-MS (FAB+)**

$m/z$  (%) = ber. 1019.2060 [ $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_5^{195}\text{Pt}_2$ ]  
gef. 1019.2058 (100) [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>

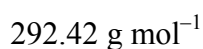
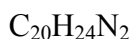
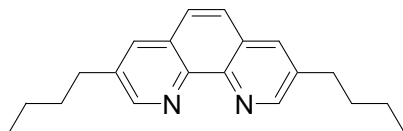
**UV/Vis**

$\lambda_{\text{max}}$  (DCM) = 640, 885 nm.

$\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>CN) = 672, 876 nm.

## 5.4 Funktionalisierung des verbrückenden Brückenliganden

### *3,8-Di-*n*-butyl-1,10-phenanthrolin*



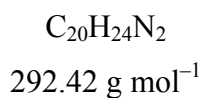
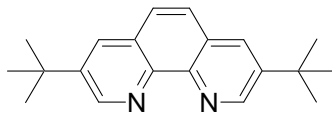
### Ansatz

690	mg	(2.04 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
590	mg	(6.59 mmol)	CuCN
3815	mg	(23.66 mmol)	<i>n</i> -Butylmagnesiumbromid

### Versuchsdurchführung

Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin zu einer Mischung aus Kupferzyanid und *n*-Butylmagnesiumbromid in 40 ml THF gegeben. Nach drei Stunden bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde der violettfarbene Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde der Ansatz vorsichtig mit 20 ml Ammoniak versetzt, wobei der Ansatz gelb-orangefarben wurde. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Ethylendiamin versetzt. Nach der Zugabe von 250 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen zur Trockene eingengt. Säulenchromatographische Aufreinigung mit Dichlormethan führte zu keiner Isolierung des Produkts.

*3,8-Di-*t*-butyl-1,10-phenanthrolin*



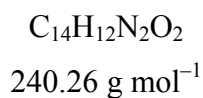
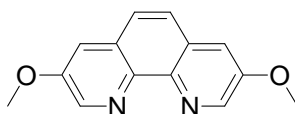
**Ansatz**

1630	mg	(4.82 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
1480	mg	(16.53 mmol)	CuCN
9350	mg	(80.00 mmol)	<i>t</i> -Butylmagnesiumchlorid

**Versuchsdurchführung**

Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin zu einer Mischung aus Kupfercyanid und *t*-Butylmagnesiumchlorid in 60 ml THF und 10 ml Diethylether gegeben. Nach drei Stunden bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde der violettfarbene Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde der Ansatz vorsichtig mit 25 ml Ammoniak versetzt, wobei der Ansatz gelb-orangefarben wurde. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Ethylendiamin versetzt. Nach der Zugabe von 200 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen zur Trockene eingeeengt. Säulenchromatographische Aufreinigung mit Petrolether/Dichlormethan führte zu keiner Isolierung des Produkts.

*3,8-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin*



**Ansatz**

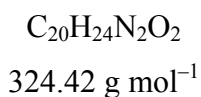
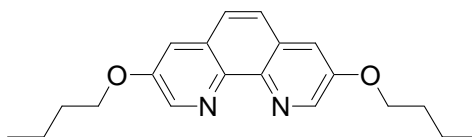
500	mg	(1.48 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
213	mg	(8.88 mmol)	Natriumhydrid

**Versuchsdurchführung**

Eine Mischung aus Natriumhydrid (drei Äquivalente pro Br-Atom) in 36 ml Methanol wurde 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt und anschließend zur Trockene eingengt. Das erhaltene Natriummethanolat wurde in 15 ml DMF suspendiert und bei 0°C mit 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin versetzt. Der Ansatz wurde anschließend für 15 Stunden bei 50°C gerührt. Nach der Zugabe von 20 ml Wasser wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen zur Trockene eingengt. Aus dem Rohprodukt konnten jedoch nur das Edukt und das monosubstituierte Produkt nachgewiesen werden.



*3,8-Dibutoxy-1,10-phenanthrolin*



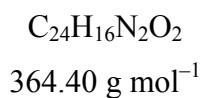
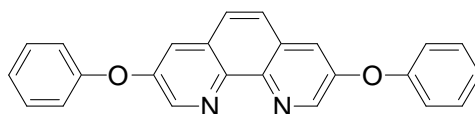
**Ansatz**

500	mg	(1.48 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
263	mg	(3.55 mmol)	1-Butanol
495	mg	(8.68 mmol)	Kaliumhydroxid

**Versuchsdurchführung**

Fein gepulvertes Kaliumhydroxid wurde in 15 ml DMSO suspendiert, auf 70°C erwärmt und nach 30 Minuten mit 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin versetzt. Der Ansatz wurde für 20 Stunden bei 70°C gerührt und nachdem Abkühlen mit 30 ml Wasser versetzt. Nach anschließender Extraktion mit Dichlormethan, Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

*3,8-Phenoxy-1,10-phenanthrolin*



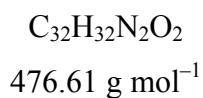
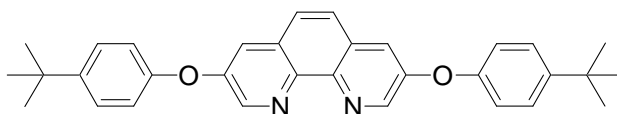
**Ansatz**

300	mg	(0.89 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
446	mg	(4.74 mmol)	Phenol
308	mg	(2.23 mmol)	Kaliumcarbonat

**Versuchsdurchführung**

In 30 ml *N*-Methylpyrrolidon wurden 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin, Kaliumcarbonat und Phenol suspendiert. Der Ansatz wurde über Nacht bei 80°C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 100 ml 2 molarer Salzsäure versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnte jedoch kein Umsatz festgestellt werden.

*3,8-Di-(4-*t*-butylphenoxy)-1,10-phenanthrolin*



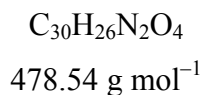
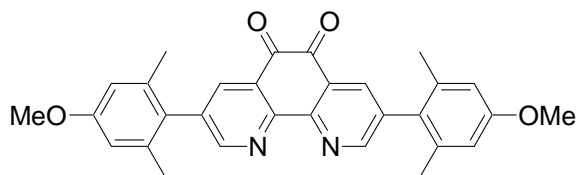
**Ansatz**

300	mg	(0.89 mmol)	3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin
466	mg	(3.10 mmol)	4- <i>t</i> -Butylphenol
213	mg	(1.54 mmol)	Kaliumcarbonat

**Versuchsdurchführung**

In 50 ml *N*-Methylpyrrolidon wurden 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin, Kaliumcarbonat und 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin suspendiert. Der Ansatz wurde über Nacht bei 80°C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 100 ml 2 molarer Salzsäure versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnte jedoch kein Umsatz festgestellt werden.

*3,8-Di-(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-1,10-phenanthrolin-5,6-dion*



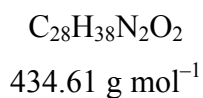
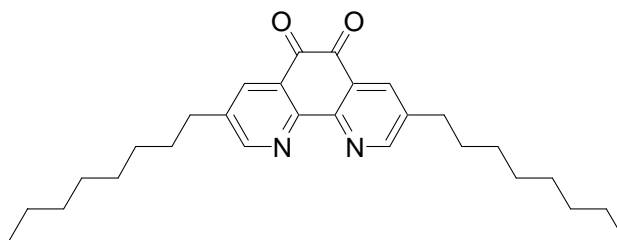
**Ansatz**

90	mg	(0.20 mmol)	3,8-Di-(4-methoxy-2,6-dimethyl)-1,10-phenanthrolin
39	mg	(0.33 mmol)	Kaliumbromid

**Versuchsdurchführung**

Zu einer Mischung aus 3,8-Di-(4-methoxy-2,6-dimethyl)-1,10-phenanthrolin und Kaliumbromid wurde unter Eiskühlung langsam eine eisgekühlte Mischung aus 1 ml Salpetersäure und 2 ml Schwefelsäure gegeben. Der Ansatz wurde 150 Minuten bei 100°C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde auf 50 ml Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im IR-Spektrum keine Carbonylstreckschwingungen.

*3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin-5,6-dion*



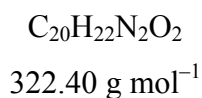
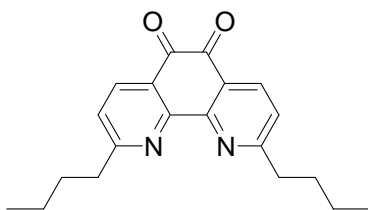
**Ansatz**

200	mg	(0.49 mmol)	3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin
73	mg	(0.62 mmol)	Kaliumbromid

**Versuchsdurchführung**

Zu einer Mischung aus 3,8-Dioctyl-1,10-phenanthrolin und Kaliumbromid wurde unter Eiskühlung langsam eine eisgekühlte Mischung aus 1 ml Salpetersäure und 2 ml Schwefelsäure gegeben. Der Ansatz wurde vier Stunden bei 70°C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Verschwinden der Protonenresonanzen in 5,6-Stellung.

*2,9-Di-n-butyl-1,10-phenanthrolin-5,6-dion*



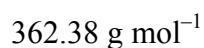
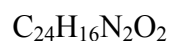
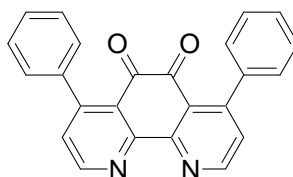
**Ansatz**

450	mg	(1.54 mmol)	2,9-Di- <i>n</i> -butyl-1,10-phenanthrolin
1831	mg	(15.39 mmol)	Kaliumbromid

**Versuchsdurchführung**

Zu einer Mischung aus 2,9-Di-*n*-butyl-1,10-phenanthrolin und Kaliumbromid wurden nacheinander unter Eiskühlung langsam 6.2 ml eisgekühlte Schwefelsäure und 3.1 ml eisgekühlte Salpetersäure gegeben. Der Ansatz wurde 150 Minuten bei 90°C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingeengt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung mit Dichlormethan konnte das Produkt in äußerst geringen Mengen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert werden, es konnte jedoch nicht analysenrein isoliert werden. Wurden die Säuren hingegen bei  $-78^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und  $-50^\circ\text{C}$  ( $\text{HNO}_3$ ) zugegeben, zwei Stunden bei 80°C gerührt und wie zuvor beschrieben aufgearbeitet, konnte kein Produkt detektiert werden.

*4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-5,6-dion*



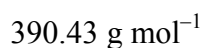
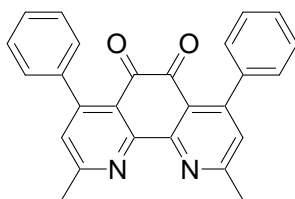
**Ansatz**

300	mg	(0.90 mmol)	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
93	mg	(0.90 mmol)	Natriumbromid

**Versuchsdurchführung**

4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin wurde in 5 ml Schwefelsäure suspendiert und mit Natriumbromid versetzt. Anschließend wurden 2.5 ml Salpetersäure zum Ansatz gegeben und eine Stunde bei 100°C gerührt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Ansatz wurde auf 20 ml Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im IR-Spektrum jedoch keine Carbonylstreckschwingungen.

*2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin-5,6-dion*



**Ansatz**

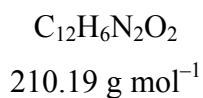
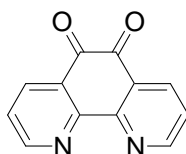
200	mg	(0.51 mmol)	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
93	mg	(0.61 mmol)	Natriumbromid

**Versuchsdurchführung**

2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin wurde in 5 ml Schwefelsäure suspendiert und mit Natriumbromid versetzt. Anschließend wurden 2.5 ml Salpetersäure zum Ansatz gegeben und eine Stunde bei 100°C gerührt. Der auf Raumtemperatur abgekühlte Ansatz wurde auf 20 ml Eiswasser gegossen, neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im IR-Spektrum jedoch keine Carbonylstreckschwingungen.



*1,10-Phenanthrolin-5,6-dion*



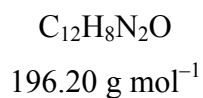
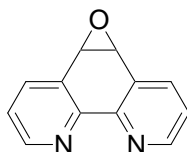
**Ansatz**

198	mg	(1.00 mmol)	1,10-Phenanthrolin Monohydrat
20	mg	(0.10 mmol)	Ruthenium(III)chlorid
1000	mg	(4.68 mmol)	Natriumperodat

**Versuchsdurchführung**

1,10-Phenanthrolin Monohydrat wurde in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan und 10 ml Acetonitril gelöst und mit Natriumperodat, Ruthenium(III)chlorid und 10 ml Wasser versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 20 ml Wasser versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte jedoch keinen Umsatz an.

*5,6-Dihydro-1,10-phenanthrolin-5,6-epoxid*



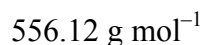
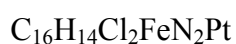
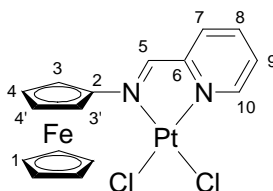
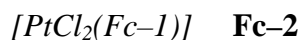
**Ansatz**

990	mg	(5.49 mmol)	1,10-Phenanthrolin
850	mg	(2.50 mmol)	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhydrogensulfat

**Versuchsdurchführung**

1,10-Phenanthrolin wurde in 100 ml Chloroform gelöst und mit 300 ml einer wässrigen Natriumhypochloritlösung versetzt. Zu diesem Zweiphasensystem wurde Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Weder mittels Dünnschichtchromatographie, noch mittels GC-MS-Kontrolle der organischen Phase konnte ein Umsatz beobachtet werden.

## 5.5 Synthese der Ferrocenyl-substituierten Platinkomplexe



### Ansatz

100	mg	(0.34 mmol)	<b>Fc-1</b>
127	mg	(0.30 mmol)	$[PtCl_2(DMSO)_2]$

### Versuchsdurchführung

Eine Mischung aus **Fc-1** und Bis(dimethylsulfoxid)dichloroplatin(II) wurde in 40 ml Methanol 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich der Ansatz langsam von rot nach grünlich-blau färbte. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Pentan und Diethylether gewaschen, in Tetrahydrofuran suspendiert und mit Diethylether ausgefällt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

### Ausbeute

115	mg	(0.21 mmol)	69 %
-----	----	-------------	------

### Elementaranalyse

	$C_{16}H_{14}Cl_2FeN_2Pt$ (556.12)		
ber.	C 34.56	H 2.54	N 5.04

gef. C 35.06 H 2.81 N 5.06

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)**

$\delta = 4.37$  (s, 5H, H<sup>1</sup>), 4.53 (s, 2H, H<sup>4/4'</sup>), 5.12 (s, 2H, H<sup>3/3'</sup>), 7.71 (pt, 1H, H<sup>9</sup>),  
7.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H<sup>7</sup>), 8.15 (pt, 1H, H<sup>8</sup>), 9.35 (s, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 88 Hz, 1H, H<sup>5</sup>),  
9.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PtH</sub> = 37 Hz, 1H, H<sup>10</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz)**

$\delta = 68.7$  (s, C<sup>3/3'</sup>), 69.3 (s, C<sup>4/4'</sup>), 71.8 (s, C<sup>1</sup>), 106.6 (s, C<sup>2</sup>), 126.8 (s, C<sup>7</sup>), 127.9  
(s, C<sup>9</sup>), 140.0 (s, C<sup>8</sup>), 150.7 (s, C<sup>10</sup>), 157.7 (s, C<sup>6</sup>), 165.0 (s, C<sup>5</sup>).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 1614$  (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (FAB+)**

$m/z$ (%) =	ber.	555.9533 [C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> <sup>196</sup> Pt]
	gef.	555.9542 (77) [M] <sup>+</sup>
	ber.	519.9839 [C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> <sup>35</sup> ClFeN <sub>2</sub> <sup>195</sup> Pt]
	gef.	519.9841 (44) [M-Cl] <sup>+</sup>
	ber.	484.0133 [C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> FeN <sub>2</sub> <sup>194</sup> Pt]
	gef.	484.0085 (100) [M-2Cl] <sup>+</sup>

**UV/Vis (THF)**

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 307 263 (6355), 295 (sh, 4915), 341 (4005), 363 (3890), 442 (1510),  
684 (835) nm.

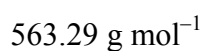
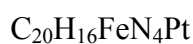
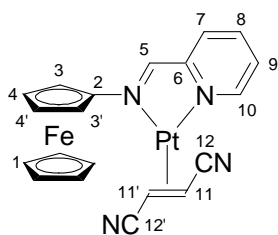
**CV (DCM, vs SCE)**

$E_{1/2} = 615$  mV (rev.).

**Schmelzpunkt**

257 – 259°C (262°C Zers.).

$[Pt(Fe-1)(fn)]$  **Fc-3**



### Ansatz

119	mg	(0.41 mmol)	<b>Fc-1</b>
39	mg	(0.50 mmol)	Fumarsäuredinitril
200	mg	(0.42 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)

### Versuchsdurchführung

Eine farblose Lösung aus Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0) und Fumarsäuredinitril in 40 ml Tetrahydrofuran wurde mit **Fc-1** versetzt. Der Ansatz wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei er sich langsam von rot nach dunkelgrün färbte. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Pentan und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

### Ausbeute

199 mg (0.35 mmol) 86 %

### Elementaranalyse

$C_{20}H_{16}FeN_4Pt$  (563.29)  
ber. C 42.64 H 2.86 N 9.95

gef. C 42.37 H 3.00 N 9.78

**<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)**

$\delta = 2.81$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 89$  Hz, 1H, H<sup>11</sup>),  $2.86$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz,  $^2J_{\text{PtH}} = 90$  Hz, 1H, H<sup>11'</sup>),  $4.37$  (s, 5H, H<sup>1</sup>),  $4.65$  (m, 1H, H<sup>4'</sup>),  $4.68$  (m, 1H, H<sup>4</sup>),  $4.96$  (pt, 1H, H<sup>3'</sup>),  $5.14$  (pt, 1H, H<sup>3</sup>),  $7.62$  (pt, 1H, H<sup>9</sup>),  $7.81$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz, 1H, H<sup>7</sup>),  $8.09$  (pt, 1H, H<sup>8</sup>),  $9.21$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5$  Hz,  $^3J_{\text{PtH}} = 27$  Hz, 1H, H<sup>10</sup>),  $9.34$  (s,  $^3J_{\text{PtH}} = 54$  Hz, 1H, H<sup>5</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz)**

$\delta = -0.8$  (s, C<sup>11</sup>),  $0.7$  (s, C<sup>11'</sup>),  $66.6$  (s, C<sup>3'</sup>),  $67.3$  (s, C<sup>3</sup>),  $71.0$  (s, C<sup>4'</sup>),  $71.4$  (s, C<sup>4</sup>),  $71.5$  (s, C<sup>1</sup>),  $103.2$  (s, C<sup>2</sup>),  $126.0$  (s, C<sup>7</sup>),  $128.5$  (s, C<sup>9</sup>),  $139.4$  (s, C<sup>8</sup>),  $154.2$  (s, C<sup>10</sup>),  $156.2$  (s, C<sup>5</sup>),  $156.4$  (s, C<sup>6</sup>).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 2203$  (vs,  $\nu_{\text{as-CN}}$ ),  $2195$  (s,  $\nu_{\text{sym-CN}}$ ),  $1609$  (m,  $\nu_{\text{imin}}$ ) cm<sup>-1</sup>.

**HR-MS (FAB+)**

$m/z$  (%) = ber. 564.0450 [C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>FeN<sub>4</sub><sup>195</sup>Pt]  
gef. 564.0488 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**UV/Vis (THF)**

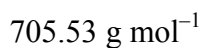
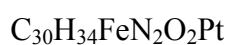
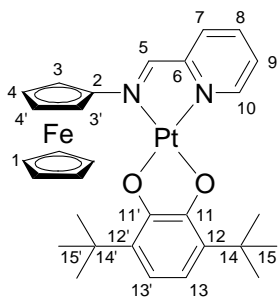
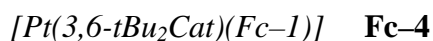
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 298$  (11510),  $346$  (10805),  $366$  (sh, 9360),  $437$  (2625),  $621$  (2930) nm.

**CV (DCM, vs SCE)**

$E_{1/2} = 665$  mV (qrev.).

**Schmelzpunkt**

274 – 276°C (Zers.).



### Ansatz

139	mg	(0.48 mmol)	<b>Fc-1</b>
66	mg	(0.70 mmol)	Bicyclo[2.2.1]hepten
230	mg	(0.48 mmol)	Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0)
106	mg	(0.48 mmol)	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -benzochinon

### Versuchsdurchführung

Eine Lösung aus Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)platin(0), Bicyclo[2.2.1]hepten und **Fc-1** in 20 ml Tetrahydrofuran wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon wurde der Ansatz weiter 16 Stunden gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Pentan und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

### Ausbeute

151 mg	(0.21 mmol)	45 %
--------	-------------	------



**Elementaranalyse**  $C_{30}H_{34}FeN_2O_2Pt$  (705.53)

ber.	C 51.07	H 4.86	N 3.97
gef.	C 50.93	H 4.96	N 3.85

**$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz)**

$\delta = 1.23$  (s, 18H,  $H^{15/15'}$ ), 4.32 (s, 5H,  $H^1$ ), 4.63 (pt, 2H,  $H^{4/4'}$ ), 4.98 (pt, 2H,  $H^{3/3'}$ ), 5.85 (s,  $^5J_{PtH} = 19$  Hz, 2H,  $H^{13/13'}$ ), 7.62 (pt, 1H,  $H^9$ ), 7.76 (d,  $^3J_{HH} = 7$  Hz, 1H,  $H^7$ ), 7.96 (pt, 1H,  $H^8$ ), 8.71 (d,  $^3J_{HH} = 5$  Hz,  $^3J_{PtH} = 31$  Hz, 1H,  $H^{10}$ ), 9.16 (s,  $^3J_{PtH} = 69$  Hz, 1H,  $H^5$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 100 MHz)**

$\delta = 29.5$  (s,  $C^{15/15'}$ ), 34.7 (s,  $C^{14/14'}$ ), 67.2 (s,  $C^{3/3'}$ ), 70.7 (s,  $C^{4/4'}$ ), 71.3 (s,  $C^1$ ), 90.3 (s,  $C^{13/13'}$ ), 103.3 (s,  $C^2$ ), 109.2 (s,  $C^{12/12'}$ ), 126.2 (s,  $C^7$ ), 127.4 (s,  $C^9$ ), 138.4 (s,  $C^8$ ), 148.6 (s,  $C^{10}$ ), 155.4 (s,  $C^5$ ), 157.2 (s,  $C^6$ ), 178.5 (s,  $C^{11/11'}$ ).

**IR (CsI)**

$\tilde{\nu} = 2955$  (s,  $\nu_{CH\text{-aliph.}}$ ), 1624 (s,  $\nu_{imin}$ )  $cm^{-1}$ .

**HR-MS (FAB+)**

$m/z$ (%) =	ber.	706.1696 [ $C_{30}H_{35}FeN_2O_2^{195}Pt$ ]
	gef.	706.1797 (100) [ $M+H$ ] <sup>+</sup>
	ber.	640.1227 [ $C_{25}H_{29}FeN_2O_2^{195}Pt$ ]
	gef.	640.1130 (70) [ $M-Cp$ ] <sup>+</sup>

**UV/Vis (THF)**

$\lambda_{max} (\epsilon) = 319$  (15755), 365 (sh, 13550), 491 (4410), 608 (3505) nm.

**CV (DCM, vs SCE)**

$E_{1/2} = 505$  mV (qrev.), 770 mV (rev.).

**Schmelzpunkt**

230 – 232°C (Zers.).

## 6 Kristallstrukturdaten

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Nonius Kappa CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Daten wurden mit der Standardsoftware von Nonius prozessiert.<sup>[137]</sup> Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]. Die Intensitäten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung (direkte und Patterson-Methoden) und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97 und SHELXS-97.<sup>[138,139]</sup> Die Atomfaktoren wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*<sup>[140]</sup> entnommen. Die graphische Bearbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm XMPA.<sup>[141]</sup> Abbildungen wurden unter Zuhilfenahme von WinRay<sup>[142]</sup> erstellt. Die Übereinstimmungsfaktoren  $R_1$  und  $R_2$  sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$F_0$  = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

$F_c$  = berechneter Betrag der Strukturamplitude

$w$  = Wichtungsfaktor.

	<b>H-2</b>	<b>Me-2</b>
Interner Name	sr2	sr3
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtS	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OPt
Solvat-Moleküle	DMSO	—
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	542.34	478.3
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Zelldimensionen		
<i>a</i> / Å	8.0790(16)	8.4510(17)
<i>b</i> / Å	10.115(2)	8.6210(17)
<i>c</i> / Å	11.550(2)	9.978(2)
$\alpha$ / °	72.38(3)	77.49(3)
$\beta$ / °	80.13(3)	80.03(3)
$\gamma$ / °	67.20(3)	78.61(3)
Volumen / Å <sup>3</sup>	827.7(3)	689.2(3)
<i>Z</i>	2	2
Dichte (berechnet) / g cm <sup>-3</sup>	2.176	2.305
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	8.932	10.559
<i>F</i> (000)	516	448
$\theta$ -Bereich / °	1.85 – 27.56	2.11 – 27.52
Gemessene Reflexe	5519	4798
Unabhängige Reflexe	3688 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0816)	3149 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0368)
Parameteranzahl	204	175
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.018	1.023
<i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0753, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1800	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0375, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0832
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1072, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2016	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0474, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0877
Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	2.388, -3.299	1.902, -2.770

## 7 Publikationen

### Aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen:

„Solid and Solution Phase Synthesis of Diiminedichloroplatinum(II) Complexes“

S. Reinhardt, K. Heinze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1465-1470.

„Ferrocene Linked to PtL<sub>2</sub> Fragments (L<sub>2</sub> = Cl<sub>2</sub>, Fumaronitrile, 3,6-Di-*tert*-butylcatecholato): A Spectroscopic and Theoretical Investigation of Redox Behavior and Charge Distributions“

K. Heinze, S. Reinhardt, *Organometallics* **2007**, 26, 5406-5414.

„Platinum(II) Complexes with Non-innocent Ligands: Solid-Phase Synthesis, Redox Chemistry and Luminescence“

K. Heinze, S. Reinhardt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *accepted*.

### Aus dieser Arbeit hervorgegangene Posterpräsentationen:

„Mehrkernige Platincatecholatkomplexe“

Weihnachtskolloquium des Graduiertenkollegs 850, 2003, Heidelberg.

„Solid- and solution phase synthesis of Pt-diimine-catecholate complexes“

36<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, 2004, Mérida, Mexiko.

„Platin-Diimin-Verbindungen: Festphasensynthese, geometrische und elektronische Strukturen“

Vernetzungstreffen mit dem Graduiertenkolleg 352, 2005, Berlin.

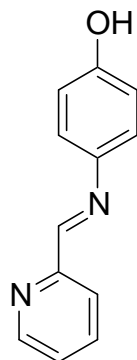
„Platin-Diimin-Verbindungen: Festphasensynthese, geometrische und elektronische Strukturen“

Weihnachtskolloquium des Graduiertenkollegs 850, 2006, Heidelberg.

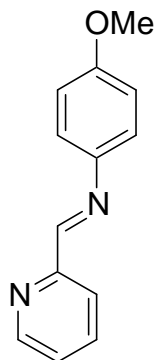
„Oligomere Platin(II)-Diimin-Catecholato-Komplexe: Synthese in Lösung und an der Festphase, Konformation und optische Eigenschaften“

Begutachtung des Graduiertenkollegs 850, 2007, Heidelberg.

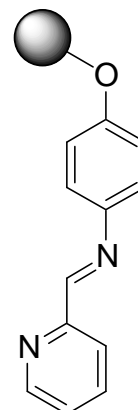
## 8 Formelverzeichnis



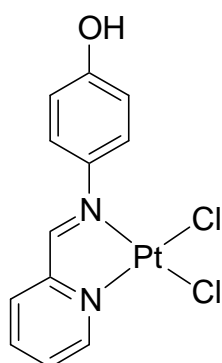
H-1



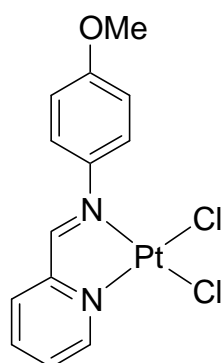
Me-1



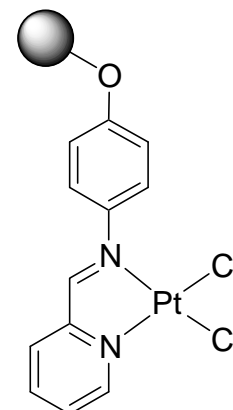
PS-1



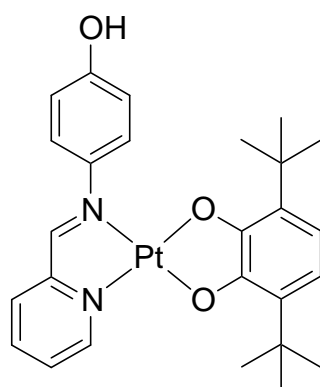
H-2



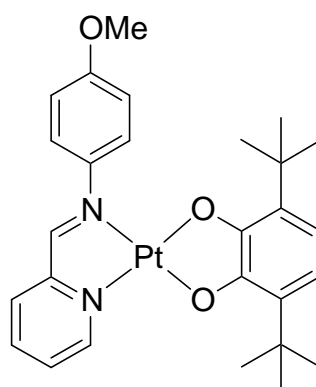
Me-2



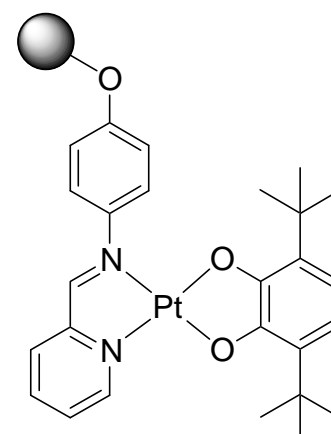
PS-2



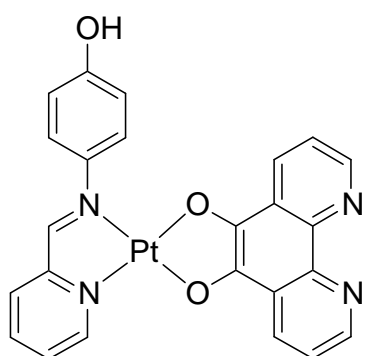
H-3



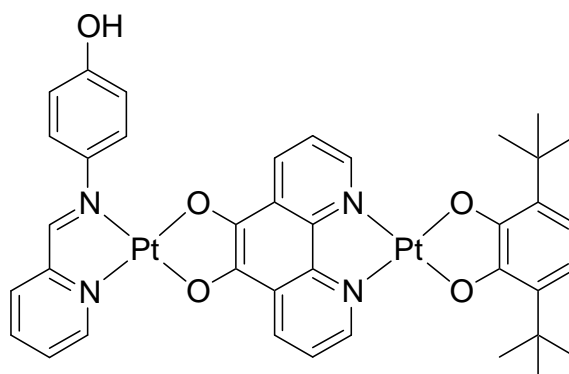
Me-3



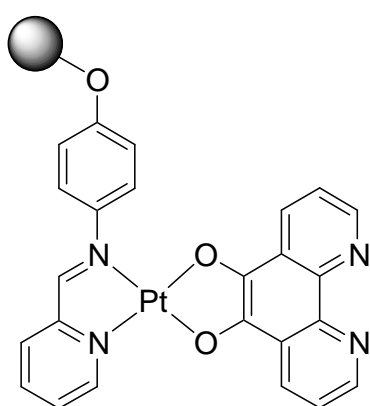
PS-3



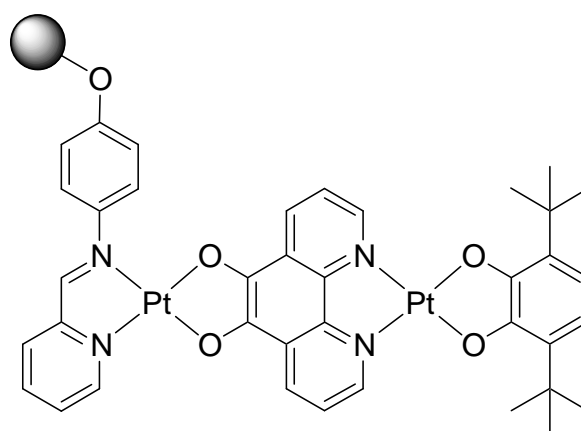
**H-4**



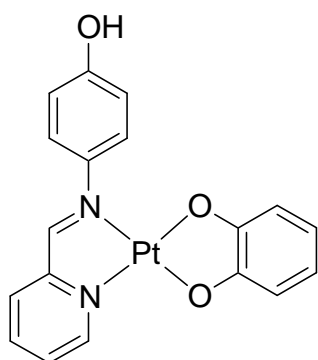
**PS-5**



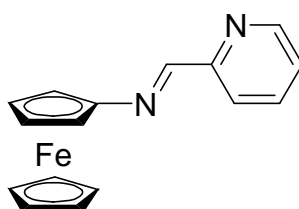
**PS-4**



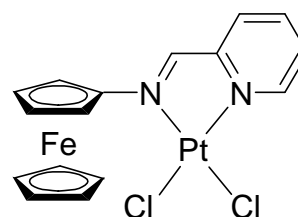
**PS-5**



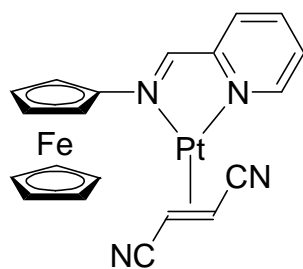
**H-6**



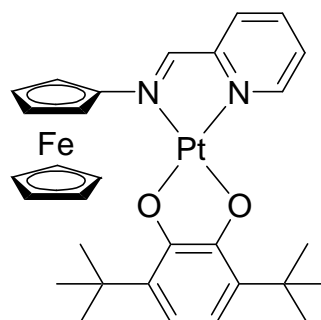
**Fc-1**



**Fc-2**

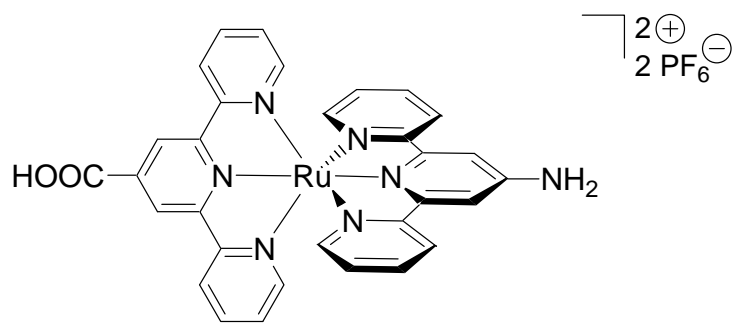


**Fc-3**

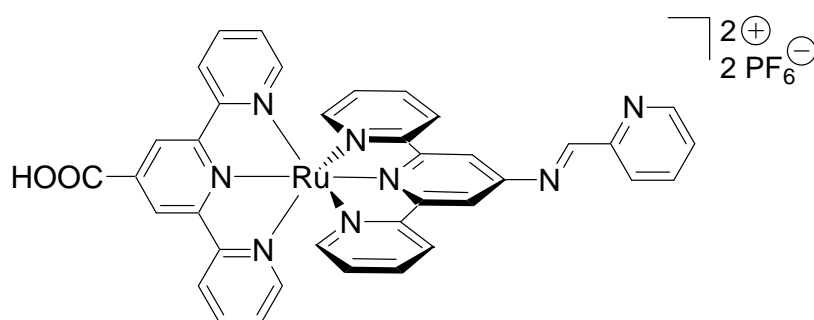


**Fc-4**

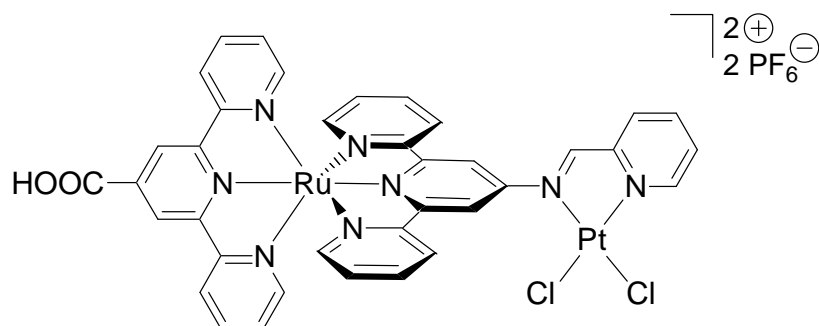




AS-1



AS-2



AS-3



## 9 Danksagung

Mein Dank gilt unter anderem folgenden Leuten:

Fürs Korrekturlesen dieser Arbeit ein großes Dankeschön an *MM*, *AR*, *RK*, *KH*, *CH* und natürlich *SR*. Ein Dank geht an meine (zu meist) erträglichen Labornachbarn *MS*, *MB* und *KH*, die so einiges aushalten mussten. Kollege *JL*, dass er Karten fürs Viertelfinale organisieren konnte. *MS* für gute Zeiten und schlechte Zeiten. *SS* ein ganz großen Dank, dass er mir die Silbermedaille überlassen hat. *GK850* für den wissenschaftlichen Austausch und die sozialen Aktivitäten. *RK* für die ganzen aktiven und passiven Beleidigungen und einer (leider nicht genutzten) Chance in Trostberg. *SF* für die Milchschnitte, ein Traum! *VJ* für diverse Stunden im Kaffeezimmer. *SS* und *KH* für das, was ich in den Forschungspraktika gelernt habe. *JS* für das Heranführen an den GT und seiner abartigen Plattensammlung. *BO* für optimale Musik. *FR*, weil er gezeigt hat, dass nicht alle so sind. *JM*, der leider zu früh von uns ging, aber der Mahagonitisch wird mir in Erinnerung bleiben. *GA* und *TS*, die mich überzeugen konnten, dass dort oben nicht alle einen an der Waffel haben und natürlich für diverseste Einladung zum Bier und Grillen. *TG*, für die ganzen Einladungen zum Bier und SingStar; und ich war immer besser... *DS* fürs rumflennen: ooooh, ich hab ja soooooo viel zu tun! Ein besonderer Dank an *MN*, danke, dass Du mich so abartig versägt hast. *KH* für ein paar nette Jahre, SWR1 rulez. *CH* fürs morgentliche LKW holen. *CB* für Mandy's, McDonld's, Burger King etc. Danke, davon hab ich immer noch was. *JB* „ein saurer Apfel geht noch...“. *DE* unter anderem fürs oftmalige heimfahren. *NH* für eine neue Perspektive. *MS* für einen unvergesslichen Anfang in Heilbronn. *TG* und *BM* für die Hilfe bei den ganzen Computer- und DFT-Problemen. *KS*, weil sie so ist, wie sie ist. *MS*, *MB*, *JS* und *KH* für nette Tage neben dem Atomkraftwerk. *HT* für Fehler, aus denen man (manchmal) klug wird. *MM*, einfach nur ein ganz großes Danke. *YN* weil sie da war, Danke. *ZK* fürs platonische. *TR*, *MM*, *MN*, *CH*, und allen die mit auf den Go80s waren. Is halt doch ne geile Musik... *TR* für die Jahre im GK. *EK* für die Ausarbeitung meiner didaktischen Fähigkeiten. *KG* für die Unterstützung und die ganzen kleinen Weihnachts-, Oster- und Geburtstagsgeschenke. Meiner Skat- und Doppelkopfrunde *CB*, *PJ*, *MM* und *JB*, ach war das schön, als Ketchup und Mayo noch für lau war. *TJ* für viele Diskussionen beim

Kaffee und die Aufnahme der Massen und Ramans. *JS* und *JM* für drei gute Wochen bei den „con Schnorres“. Ein weiterer Dank geht an meine Forschungspraktikanten *CH*, *TH*, *JK*, *NG*, *CH*, *CK*, *SH* und *SW*, ich hoffe dass ihr wenigstens irgendwas bei mir gelernt habt. *MD* dafür, dass Du kein Forschungspraktikum bei mir gemacht hast. *PJ* „wir müssen ja nix zwingen“. *MM* fürs Blumentopfen. Allen *NP* auf dieser Welt. *MS* für viel. *PH* für alles, auch wenn Du über dem Teich bist; aber vielleicht schaff ichs endlich mal rüber. *TR* fürs GK, Club Tropicana und den RedBulls. *MM*, (*TR*,) *MN* und *CH* für Mittwochs. Ein weiterer Dank geht ohne Begründung an *SJL*. Sorry, mir fällt grad nix mehr ein. Und ein ganz großes Dankeschön an alle, die ich hier nicht bedacht habe, obwohl sie es verdient hätten...

## 10 Literatur

- [1] E. Wong, C. M. Giandomenico, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2451-2466.
- [2] E. R. Jamieson, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2467-2498.
- [3] J. Reedijk, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2499-2510.
- [4] W. Voigt, A. Dietrich, H.-J. Schmoll, *Pharm. Unserer Zeit*, **2006**, *35*, 134-143.
- [5] E. J. L. McInnes, R. D. Farley, C. C. Rowlands, A. J. Welch, L. Rovatti, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4203-4208.
- [6] T. J. Egan, K. R. Koch, P. L. Swan, C. Clarkson, D. A. Van Schalkwyk, P. J. Smith, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2926-2934.
- [7] F. P. Fanizzi, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3173-3182.
- [8] A. Gaballa, C. Wagner, H. Schmidt, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 703-710.
- [9] L. Kumar, K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 173-178.
- [10] W. B. Connick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11620-11627.
- [11] Y. Zhang, K. D. Ley, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7102-7110.
- [12] L. Chassot, A. von Zelewsky, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6084-6085.
- [13] M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115-137.
- [14] K. Base, M. T. Tierney, A. Fort, J. Muller, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 287-289.
- [15] S. D. Cummings, L.-T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 440-450.
- [16] Y.-Y. Lin, S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y.-J. Hou, N. Zhu, C.-M. Che, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1263-1272.
- [17] S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y. Wang, C.-M. Che, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180-4190.
- [18] P. T. Furuta, L. Deng, S. Garon, M. E. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15388-15389.
- [19] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242-250.

- 
- [20] W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2287-2293.
- [21] W. Paw, S. D. Cummings, M. A. Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150.
- [22] J. A. Weinstein, M. T. Tierney, E. S. Davies, K. Base, A. A. Robeiro, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4544-4555.
- [23] W. Paw, W. B. Connick, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3919-3926.
- [24] J. M. Benito, E. de Jesus, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gomez, *Organometallics* **2006**, *25*, 3045-3055.
- [25] J. M. Benito, E. de Jesus, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gomez, P. Gomez-Sal, *Organometallics* **2006**, *25*, 3876-3887.
- [26] V. C. Gibson, C. M. Halliwell, N. J. Long, P. J. Oxford, A. M. Smith, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 918-926.
- [27] U. Siemeling, K. Bausch, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2146-2148.
- [28] U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2957-2966.
- [29] U. Siemeling, K. Bausch, H. Fink, C. Bruhn, M. Baldus, B. Angerstein, R. Plessow, A. Brockhinke, *Dalton Trans.* **2005**, 2365-2374.
- [30] T. G. Sprigings, C. D. Hall, *Organometallics* **2001**, *20*, 2560-2564.
- [31] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* **1999**, *18*, 4325-4336.
- [32] M. Süßner, H. Plenio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7045-7048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885-6888.
- [33] S. B. Colbran, S. T. Lee, D. G. Lonnon, F. J. D. Maharaj, A. M. McDonagh, K. A. Walker, R. D. Young, *Organometallics* **2006**, *25*, 2216-2224.
- [34] S. Fukuzumi, Y. Yoshida, K. Okamoto, H. Imahori, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6794-6795.
- [35] M. Murata, M. Yamada, T. Fujita, K. Kojima, M. Kurihara, K. Kubo, Y. Kobayashi, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12903-12904.
- [36] a) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45-87;  
b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331-442;  
c) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 99-125;  
d) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 415-433.
-

- 
- [37] P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian, E. Bothe, K. Hildenbrand, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 581-585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 563-567.
- [38] D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9116-9128.
- [39] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179-4193.
- [40] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154.
- [41] a) K. Heinze, T. Jannack, U. Winterhalter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4203-10;  
b) K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932;  
c) K. Heinze, J. D. Bueno Toro, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4671-4674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4533-4536;  
d) K. Heinze, J. D. Bueno Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507.
- [42] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **2002**, 1406-1407.
- [43] a) K. S. Schmidt, D. V. Filippov, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, B. Lippert, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 383-385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 375-377;  
b) M. S. Robillard, A. R. P. M. Valentijn, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3226-3229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3096-3099;  
c) M. S. Robillard, J. S. Leith, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1529-1532;  
d) M. S. Robillard, M. Bacac, H. van den Elst, A. Flamigni, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *J. Comb. Chem.* **2003**, *5*, 821-825;  
e) S. van Zutphen, M. S. Robillard, G. A. van der Marel, H. S. Overkleeft, H. den Dulk, J. Brouwer, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2003**, 634-635.
- [44] C. C. Leznoff, Y. M. Wong, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2892-2897.
- [45] Y. M. Wong, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2452-2458.
- [46] J. M. J. Fréchet, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 492-496.
- [47] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5643-5665.
-

- 
- [48] A. Nefzi, J. M. Ostresh, R. A. Houghten, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 449-472.
- [49] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1919-1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 17-42.
- [50] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527-4554.
- [51] J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 132-143.
- [52] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 309-317.
- [53] N. K. Terrett, M. Gardner, D. W. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8135-8173.
- [54] R. G. Franzén, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 195-214.
- [55] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091-2157.
- [56] B. A. Bunin, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10997-11000.
- [57] C. J. Andres, D. J. Denhart, M. S. Deshpande, K. W. Gillman, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **1999**, *2*, 191-210.
- [58] D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* 1981, *81*, 109-148.
- [59] *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling* (Eds.: D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [60] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3274.
- [61] J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6614-6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456-6482.
- [62] F. Zaragoza Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [63] J. M. Burlitch, R. C. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5605-5606.
- [64] S. Tadesse, A. Bhandari, M. A. Gallop, *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 184-187.
- [65] N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1072-1076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1040-1044.
- [66] F. Noor, A. Wüstholtz, R. Kinscherf, N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2481-2485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2429-2432.
- [67] J. T. Chantson, M. V. V. Falzacappa, S. Crovella, N. Metzler-Nolte, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4564-4572.
- [68] O. Eisenstein, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308-4320.
-



- [69] V. DeFelice, M. Funicello, A. Panunzi, F. Ruffo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 243-252.
- [70] V. G. Albano, C. Castellari, M. Monari, V. DeFelice, M. L. Ferrara, F. Ruffo, *Organometallics* **1995**, *14*, 4213-4221.
- [71] T. Yagyū, Y. Suzaki, K. Osakada, *Organometallics* **2002**, *21*, 2088-2094.
- [72] D. S. Tromp, M. A. Duin, A. M. Kluwer, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *327*, 2088-2094.
- [73] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164-178.
- [74] W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1808-1828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778-1796.
- [75] D. Herebian, K. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10997-11005.
- [76] D. Herebian, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10012-10023.
- [77] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235-238.
- [78] M. L. Kirk, D. A. Shultz, E. C. Depperman, C. L. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1937-1943.
- [79] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552-1566.
- [80] J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705-762.
- [81] B. A. Jazdzewski, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 633-685.
- [82] A. Vlček, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 225-242.
- [83] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2985-2996.
- [84] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, B. Sarkar, W. Kaim, J. van Slageren, C. Duboc, J. Fiedler, *Dalton Trans.* **2008**, 1355-1365.
- [85] F. Breher, C. Böhrer, G. Frison, J. Harmer, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3859-3866.
- [86] G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2895-2899.
- [87] S. Reinhardt, *Synthese ein- und zweikerniger Platinkomplexe in Lösung und an Festphasen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2003**.
- [88] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2720-2730.

- 
- [89] H. B. Gray, A. W. Maverik, *Science* **1981**, *214*, 1201-1205.
- [90] A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Science* **2001**, *293*, 1636-1639.
- [91] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926-4927.
- [92] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361-6364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215-6218.
- [93] B. Dietzek, W. Kiefer, J. Blumhoff, L. Böttcher, S. Rau, D. Walther, U. Uhlemann, M. Schmitt, J. Popp, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5105-5115.
- [94] J. D. Dietrich, *Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen als mögliche Photokatalysatoren*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2008**.
- [95] G.-E. Matsubayashi, M. Okunaka, T. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 215-225.
- [96] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [97] C. E. Keefer, R. D. Bereman, S. T. Purrington, B. W. Knight, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2294-2302.
- [98] a) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Technol. Lab.* **1990**, *38*, 1214-1216;
-

- b) R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420-1422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1361-1363.
- [99] M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1006-1011.
- [100] L. A. Paquette, G. J. Hefferon, R. Samodral, Y. Hanzawa, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1262-1266.
- [101] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [102] E. A. Geary, N. Hirata, J. Clifford, J. R. Durrant, S. Parsons, A. Dawson, L. J. Yellowlees, N. Robertson, *Dalton Trans.* **2003**, 3757-3762.
- [103] H. Yersin, D. Donges, J. K. Nagle, R. Sitters, M. Glasbeek, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 770-777.
- [104] a) R. Pattacini, C. Giansante, P. Ceroni, M. Maestri, P. Braunstein, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10117-10128;  
b) Q. Zeng, Z. Li, Y. Dong, C. Di, A. Qin, Y. Hong, L. Ji, Z. Zhu, C. K. W. Jim, G. Yu, Q. Li, Z. Li, Y. Liu, J. Qin, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2007**, 70-72;  
c) P. Xue, R. Lu, G. Chen, Y. Zhang, H. Nomoto, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8231-8239;  
d) G. L. Silva, V. Ediz, D. Yaron, B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5710-5718.
- [105] Y. Men, S. R. Korupojo, M. Kurihara, J. Mizutani, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7322-7327.
- [106] Y. Miyazoto, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5830-5832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5728-5730.
- [107] T. Kobayashi, M. Shiga, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6405-6424.
- [108] G. Rosace, G. Giuffrida, M. Saitta, G. Guglielmo, S. Campagna, S. Lanza, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6816-6822.
- [109] Y. Saitoh, T.-A. Koizumi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336-1339.
- [110] T. W. Bell, L.-Y. Hu, S. V. Patel, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3847-3850.

- 
- [111] C. Boldron, M. Pitié, B. Meunier, *Synlett* **2001**, *10*, 1629-1631.
- [112] P. A. Andres, R. Lunkwitz, G. R. Pabst, K. Böhn, D. Wouters, S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3769-3776.
- [113] F. Nolde, J. Qu, C. Kohl, N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959-3967.
- [114] J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776-779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 754-757.
- [115] D. Tzalis, P. Knochel, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 3685-3688.
- [116] S. O. Obare, C. J. Murphy, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6080-6082.
- [117] a) S. Ott, R. Faust, *Synthesis* **2005**, *18*, 3135-3139;  
b) T. Ishi-i, K. Yaguma, R. Kuwahara, Y. Taguri, S. Mataka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 585-588.
- [118] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.
- [119] C. J. Moody, C. W. Rees, R. Thomas, *Tetrahedron* **1995**, *17*, 3589-3602.
- [120] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, C. Santo, P. Uguagliati, L. Maini, M. Polito, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 3696-3704.
- [121] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1521-1531.
- [122] S. Pal, D. Das, C. Sinha, C. H. L. Kennard, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *313*, 21-29.
- [123] P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 730-732.
- [124] S. S. Kamath, V. Uma, T. S. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 91-98.
- [125] K. C. Malhotra, Miss V. P. Mahajan, S. C. Chaudhry, *Curr. Sci.* **1981**, *50*, 89-91.
- [126] Z. Tian, D. G. Zack, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1381-1385.
- [127] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3420-3426.
- [128] V. Barone in *Recent Advances in Computational Methods*, Part 1 (Ed. D. P. Chong), World Scientific Singapore, **1995**.
- [129] S. Huzinaga, B. Miguel, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 289-291.
- [130] S. Huzinaga, M. Klobukowski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 260-264.
- [131] The WTBS basis set was obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/02/06, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular
-

---

Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, WA 99352, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by the Battelle Memorial Institute of the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO.

- [132] M. Munzarová, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9966-9983.
- [133] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 247-291.
- [134] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583-5590.
- [135] R. Romeo, L. M. Scolaro, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 153-158.
- [136] L. E. Crascall, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 126-132.
- [137] R. Hoft, Collect, *Data Collection Software*, Nonius, The Netherlands, **1998**; <http://www.nonius.com>.
- [138] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>.
- [139] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>.
- [140] *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, U. K., **1974**.
- [141] L. Zsolnai, G. Huttner, *XMPA*, Universität Heidelberg, **1994**; [http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci\\_sub/software.php](http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci_sub/software.php).
- [142] R. Soltek, G. Huttner, *WinRay*, Universität Heidelberg, **1994**; [http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci\\_sub/software.php](http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci_sub/software.php).





