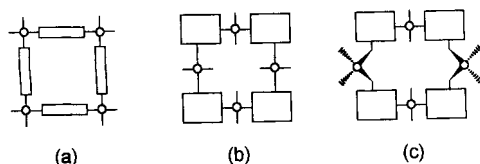


Cyclische Metallkomplexe mit Nucleobasen und anderen Heterocyclen: molekulare Schachteln, Rechtecke und Sechsecke**

Holger Rauter, Ilpo Mutikainen,* Merja Blomberg, Colin J. L. Lock†, Pilar Amo-Ochoa, Eva Freisinger, Lucio Randaccio,* Ennio Zangrando, Elisabetta Chiarparin, und Bernhard Lippert*

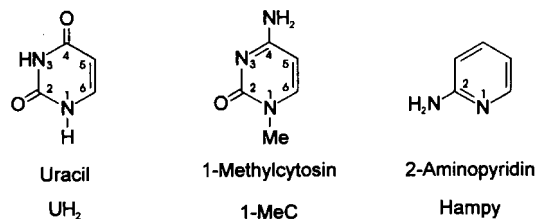
Cyclische Metallkomplexe mit rechten Winkeln in den Ecken („molekulare Quadrate“, „molekulare Kästen“) sind ein aktuelles Arbeitsgebiet innerhalb der Nanochemie.^[1–4] In der Mehrzahl der Fälle kommt dem Metallzentrum die Aufgabe zu, den rechten Winkel der Ecken bereitzustellen, während die vier bifunktionellen organischen Liganden (z. B. 4,4'-Bipyridin) die Seiten bilden (Schema 1 a).^[5] Eine Umkehrung der Verhältnisse



Schema 1. Schematische Darstellung der Grundtypen molekularer Quadrate.

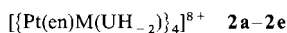
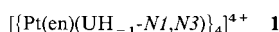
– rechter Winkel durch den Liganden, Metalleinheiten auf den Kanten – ist prinzipiell möglich^[6, 7] und führt zu „Quadraten“ im engeren Sinn (Schema 1 b).^[8] Mit Sechsring-Heterocyclen besteht weiterhin die Möglichkeit, unter Nutzung der 120°-Winkel der Liganden und mit linear koordinierten Metalleinheiten Sechsringe statt Quadrate aufzubauen. Variationen dieses Prinzips durch gleichzeitige Verwendung unterschiedlicher Metalleinheiten (z. B. *cis*-MX₂ und *trans*-MX₂ mit M = Pt^{II}, Pd^{II}; X = NH₃, H₂O, NO₃[–] etc.) lassen sich gleichfalls realisieren (Schema 1 c). An drei Beispielen, die die beiden Nucleobasen Uracil (U) und 1-Methylcytosin (1-MeC) sowie 2-Aminopyridin (Hampy) betreffen (Schema 2), sollen nachfolgend wesentliche Aspekte dieser Strategievarianten dokumentiert werden.

Eine (oben und unten offene) „molekulare Schachtel“, die aus vier Pt^{II}(en)-Einheiten (en = 1,2-Diaminoethan) sowie vier verbrückenden Uracil-Nucleobasen besteht, haben wir beschrieben.^[9] Das Kation **1** (UH_{–1} = Monoanion von Uracil) weist, was Struktur und Dynamik in Lösung anbelangt, große Ähn-

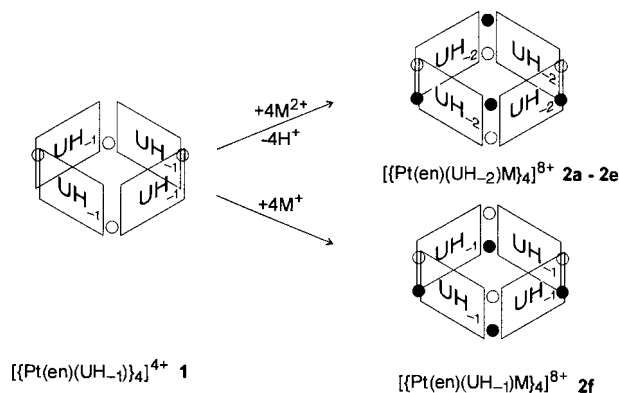


Schema 2. Die Liganden Uracil, 1-Methylcytosin und 2-Aminopyridin.

lichkeiten zu Calix[4]arenen auf. Die Analogie lässt sich auch auf die Fähigkeit der Calix[4]arene zur Metallkomplexierung^[10, 11] ausweiten. So lagert **1** unter Deprotonierung zum Uracil-Dianion (UH_{–2}) weitere zweiwertige Kationen an und bildet achternkernige Komplexkationen **2** (M = *cis*-Pt^{II}(NH₃)₂ (**2a**), Pt^{II}(en) (**2b**), Ni^{II}(H₂O)₃ (**2c**), Pd^{II}(en) (**2d**), Cu^{II} (**2e**)). Mit M = Ag^I wird [{Pt(en)Ag(UH_{–1})}₄]⁸⁺ **2f** erhalten. In allen achternkernigen



Kationen **2** ist die Grundstruktur des quadratischen Kastens **1** beibehalten, wobei allerdings statt einer Pt^{II}(en)-Einheit nun zwei Metalleinheiten, Pt^{II}(en) und M, die Ecken der Kästen bilden (Schema 3).



Schema 3. Schematische Darstellung der schachtelförmigen Komplexkationen **1** und **2**.

Die Komplexkationen wurden in Form ihrer Nitratsalze isoliert. Von **2a–2c** sowie **2f** wurden röntgentaugliche Einkristalle erhalten. Obwohl für diese vier Komplexe der Aufbau des achternkernigen Kations röntgenstrukturanalytisch geklärt werden konnte, gelang nur bei **2a** eine vollständige Strukturaufklärung.^[12a] Für **2b**,^[12b] **2c**,^[12c] und **2f**^[9a] war die Fehlordnung der Nitrat-Ionen sowie der Kristallwassermoleküle trotz wiederholter Messungen sowie Messungen bei tiefer Temperatur so gravierend, daß diese nur unvollständig bestimmt werden konnten.^[12b, c] In Abbildung 1 ist die Struktur des Kations **2a** wiedergegeben. Das Grundgerüst der Ausgangsverbindung **1** und die 1,3-*alternate*-Anordnung der vier Uracil-Nucleobasen sind deutlich erkennbar. Die aciden Protonen der UH_{–1}-Liganden in **1**, zwischen O(2) und O(4) benachbarter Nucleobasen lokalisiert, sind in **2a** durch *cis*-Pt^{II}(NH₃)₂-Reste ersetzt. Damit ist jeder Uracil-Ring an vier Positionen (N(1), N(3), O(2), O(4)) metalliert. Wegen der recht großen Standardabweichungen lassen sich an den Uracil-Ringen keine gravierenden Änderungen der Geometrie im Vergleich zur freien Base^[13] sowie zu an N(1) und N(3) platinieren Spezies^[9, 14] feststellen. Die N(1) und

[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dr. H. Rauter, Dr. P. Amo-Ochoa, Dipl.-Chem. E. Freisinger
Fachbereich Chemie der Universität
D-44221 Dortmund
Telefax: Int. + 231/755-3797

Prof. Dr. L. Randaccio, Dr. E. Zangrando, Dr. E. Chiarparin
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste
I-34127 Trieste (Italien)
Telefax: Int. + 40/6763903

Dr. I. Mutikainen
Department of Chemistry, University of Helsinki
FIN-00100 Helsinki (Finnland)

Dr. M. Blomberg
Department of Physics, University of Helsinki, Helsinki (Finnland)

[**] Diese Arbeit ist Prof. Dr. C. J. L. Lock, Laboratories of Inorganic Medicine, Chemistry and Pathologie, McMaster University, Hamilton, ON L8S 4M1 (Kanada), gewidmet, der an ihr beteiligt war und viel zu früh verstorben ist. Sie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, vom MURST und vom CNR, Rom (Italien), gefördert und war Teil eines HCM- und COST-Projekts. Wir danken Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Bochum, und Frau H. Mayer-Figge, Bochum, für ihre Hilfe bei der Strukturuntersuchung der Pt₂Hg₆-Verbindung **6**.

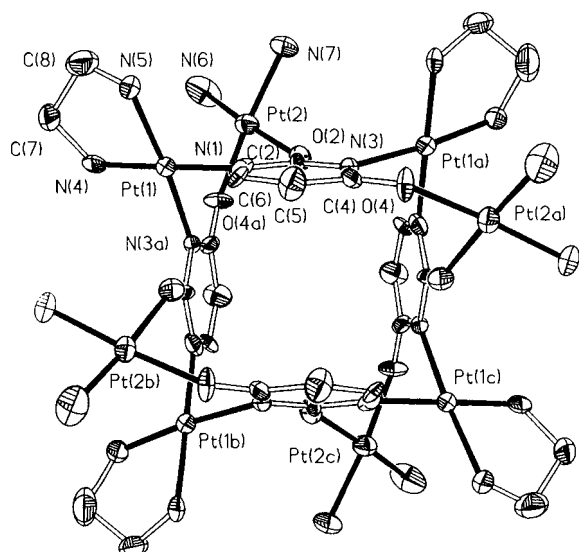


Abb. 1. Struktur des Kations **2a** der cyclischen Uracil-Verbindung $\{[Pt(en)]_4 \cdot (C_4H_2N_2O_2)_4 \cdot [Pt(NH_3)_2]_4 \cdot (NO_3)_4 \cdot 4H_2O\}$ im Kristall.

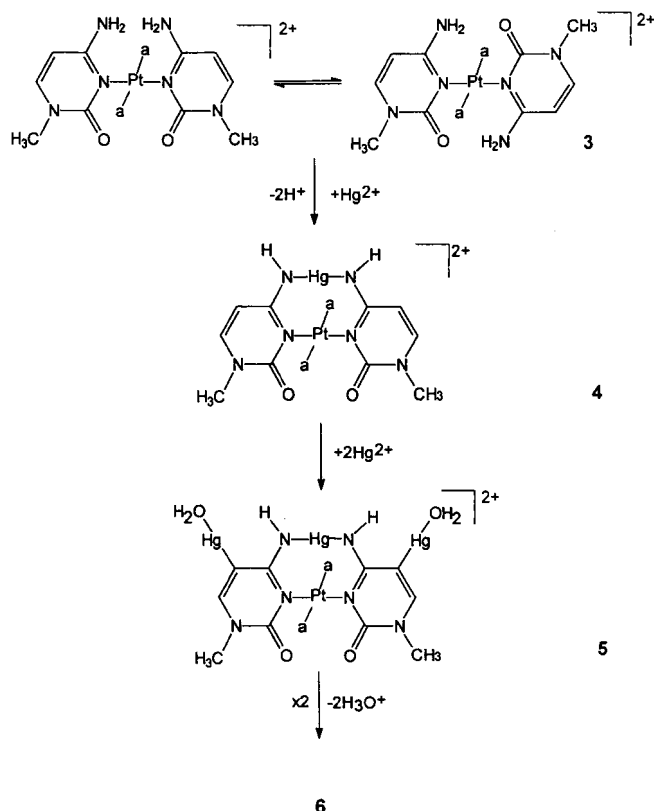
N(3) verknüpfenden Pt(1)(en)-Einheiten sowie die *cis*-Pt^{II}(NH₃)₂-Einheiten weisen übliche Koordinationsgeometrien auf. Die Pt-Pt-Abstände betragen Pt(1)-Pt(1c) 8.31, Pt(1)-Pt(2a) 7.51, Pt(1)-Pt(1b) 5.88, Pt(1)-Pt(2b) 4.75 und Pt(1)-Pt(2) 3.036(2) Å. Der kürzeste Pt-Pt-Abstand ist somit ca. 0.1 Å länger als der in einer Vielzahl zweikerniger Komplexe des Typs *cis*-[Pt(a)₂L₂Pt(a)₂]²⁺ (a = HN₃; Kopf-Kopf-Anordnung der verbrückenden Uracil-Basen L).^[15] Entsprechend groß (40.9(6)°) ist auch der Diederwinkel zwischen den Ebenen der Pt(en)- und der *cis*-Pt(NH₃)₂-Einheiten (Pt(1) bzw. Pt(2)). Gegenüberliegende Uracil-Ringe sind nicht exakt parallel, woraus sich unterschiedliche Abstände etwa für O(2)-O(2c) und C(5)-C(5c) ergeben (5.92 bzw. 4.27 Å). Unter Berücksichtigung des Raumbedarfs der π -Elektronen des Heterocyclus ergeben sich somit zwei um 90° gegeneinander verdrehte Öffnungen (ca. 1 × 2.5 Å) der molekularen Schachtel. Intermolekulare Pt-Pt-Wechselwirkungen, wie sie vielfach zwischen *cis*-[Pt^{II}(a)₂L₂Pt^{II}(a)₂]²⁺-Ionen vorliegen (L = UH₂ oder cyclisches Amid^[9, 16]), treten nicht auf.

Das Kation **2b** (M = Pt^{II}(en))^[12b] ist wie **2a** aufgebaut, allerdings unterscheiden sich die Pt-Pt-Abstände der Pt₂-Paare in **2b** geringfügig (2.998(2), 3.023(3) Å). Auch das Kation der Pt₄Ni₄-Verbindung **2c**^[12c] ist entsprechend gebaut, sieht man davon ab, daß die Ni^{II}-Zentren verzerrt oktaedrisch von fünf Sauerstoffatomen (O(4), O(2) sowie 3 H₂O) und einem Pt-Atom umgeben sind. Die vier Pt-Ni-Abstände sind geringfügig unterschiedlich (2.652(2)–2.700(5) Å). Der Aufbau der Pt₄Ag₄-Verbindung **2f** belegt, daß auch die *cone*-Anordnung durch Metallionen stabilisiert wird und daß die Liganden von einer 1,3-*alternate*- in eine *cone*-Anordnung unter dem Einfluß eines geeigneten Metallions auch im stark Säuren umgelagert werden können. Das Pt₄Pd₄- und das Pt₄Cu₄-Kation **2d** bzw. **2e** sind vermutlich analog aufgebaut wie **2a–2c**. Dieser Schluß erscheint angesichts der großen Ähnlichkeit der Strukturen entsprechender zwei- und dreikerniger PtM- bzw. Pt₂M-Komplexe (M = Pt^{II}, Pd^{II}, Cu^{II}) mit Uracil-Liganden gerechtfertigt.^[15]

2a und **2b** sind laut ¹H-NMR-Spektren in D₂O inert (siehe *Experimentelles*). Erst bei pH* = 0 tritt Zersetzung ein. In Gegenwart von NaCl im Überschuß werden bei 40 °C die über O(4) und O(2) gebundenen Pt-Einheiten langsam (mehrere Tage) abgespalten. Mit CN[−] im Überschuß reagieren **2a** und **2b** hinge-

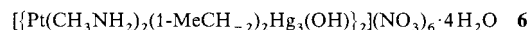
gen rasch (wenige Minuten) unter vollständiger Rückbildung von **1** und Bildung von [Pt(CN)₄]^{2−}. In einer langsamen Reaktion (1 d, 22 °C) kommt es dann zu einer Äquilibration von 1,3-*alternate*- und *cone*-Form von **1** (siehe *Experimentelles*). Dies bestätigt unsere früheren Befunde,^[17] wonach an N(3) platinisiertes Uracil (und Thymin) trotz der hohen thermodynamischen Stabilität des [Pt(CN)₄]^{2−}-Komplexes sehr inert gegenüber CN[−] ist. Nur über die exocyclischen Sauerstoffatome gebundene Pt-Reste werden rasch abgespalten. Die Reaktion **1** + 4Mⁿ⁺ → **2** ist also umkehrbar, was die Analogie mit dem Koordinationsverhalten entsprechend modifizierter Calix[4]arene unterstreicht.

Die Strukturanalysen von **2a** und der Vorstufe **1** belegen, daß sich ungeachtet der 120°-Winkel zwischen den Pt-N1- und Pt-N3-Vektoren molekulare Kästen bilden, solange die beiden Metalleneinheiten *cis*-konfiguriert sind. Am Beispiel von **6** (1-MeCH₂ = Dianion von 1-MeC) läßt sich belegen, daß bei *trans*-Geometrie der Metalleinheiten ein molekulares Sechseck entsteht (Schema 4). Um die Bildung offenkettiger Oligomere



Schema 4. Synthese von **6**.

zurückzudrängen, ist eine Kopf-Kopf-Fixierung der beiden Cytosin-Nucleobasen in **3**^[18, 19] vorteilhaft. Sie gelingt durch Koordination geeigneter Metallionen an den exocyclischen Aminogruppen,^[18] unter anderem auch von Hg^{II}.^[19]



Der elektrophile Angriff von im Überschuß eingesetztem Hg(NO₃)₂ oder Hg(OAc)₂ an den C5-Positionen der beiden Cytosinliganden in **4** führt – vermutlich über **5** – zum cyclischen Produkt **6** (Schema 4). Entsprechende Reaktionen sind für freies Cytosin^[20] sowie einige Uracilderivate^[21] bekannt. ¹H-

NMR-spektroskopisch läßt sich die Bildung von **6** verfolgen und die Reaktion des Kopf-Kopf-Rotamers^[22] von **3** unter pH-Absenkung und Bildung eines Zwischenprodukts (**5**?) belegen. Das Produkt **6** wurde aus saurer Lösung (pH = 1.8–3) isoliert und durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse^[23] sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Abbildung 2 zeigt die Struktur und Abbildung 3 schematische Darstellungen des cyclischen Kations $\{[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{O})_2\text{Hg}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2\}^{4+}$ von **6**. Die Grundstruktur

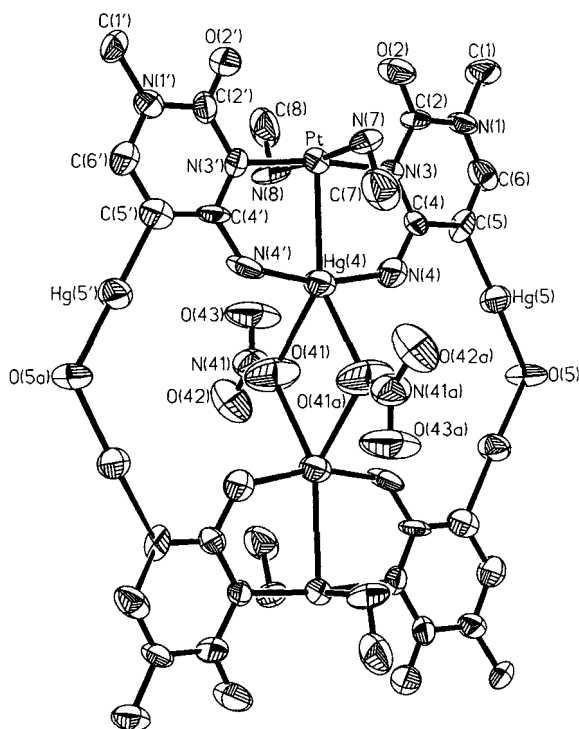


Abb. 2. Struktur des Kations $\{[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{O})_2\text{Hg}_3(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2\}^{4+}$ in **6**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–N(3) 2.05(2), Pt–N(3') 2.07(2), Hg(4)–N(4) 2.08(2), Hg(4)–N(4') 2.08(2), C(5)–Hg(5) 2.05(2), Hg(5)–O(5) 2.09(1), C(5')–Hg(5') 2.04(2), Hg(5')–O(5') 2.06(1); N(3)–Pt–N(3') 172.8(5), N(4)–Hg(4)–N(4') 162.3(6), C(5)–Hg(5)–O(5) 175.0(6). Die Abstände zwischen den Metallzentren sind in Abb. 3 angegeben.

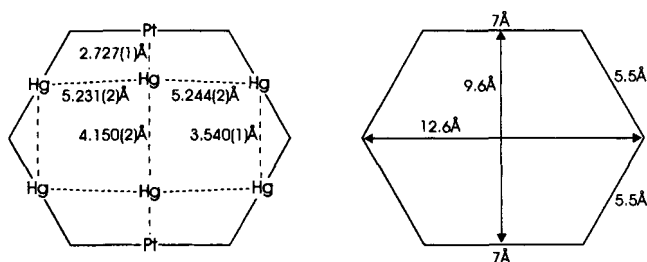


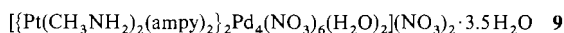
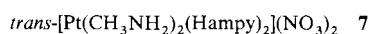
Abb. 3. Abmessungen und Abstände im Kation von **6**.

des zentrosymmetrischen Kations ist die eines gestauchten Sechsecks mit Kantenlängen von ca. 7 und 5.5 Å, wobei vier Hg^{II} - und zwei Pt^{II} -Zentren auf den Kanten liegen und die Ecken von den Zentren der vier Nucleobasen sowie von zwei OH-Gruppen gebildet werden. Die beiden anderen Hg^{II} -Ionen, die jeweils über zwei deprotonierte exocyclische N(4)-Gruppen der Cytosinat-Liganden gebunden sind, liegen entlang des Pt–Pt-Vektors. Alle acht Metallatome sowie die Sauerstoffatome der OH-Gruppen sind annähernd coplanar angeordnet. Das Kation

in **6** weist die gleiche Grundstruktur wie **4** auf. Mit Ausnahme des Pt–Hg(4)-Abstandes, der in **6** etwas kürzer ist (2.727(1) gegenüber 2.785(1) Å in **4**), und der zusätzlich gebundenen Hg(5)-Ionen sind keine gravierenden Unterschiede feststellbar. Selbst die Nitratbrücke zwischen den zweikernigen PtHg -Einheiten bleibt in **6** erhalten. Im Kristall sind die Pt_2Hg_6 -Kationen in Form sich durchdringender unendlicher Treppen angeordnet. So bilden die vier O(2)-Atome der Cytosinbasen jeweils paarweise zwei H-Brücken zu den Aminprotonen der CH_3NH_2 -Liganden benachbarter Kationen (O–N 2.85(2) bzw. 2.89(2) Å). Der intermolekulare Abstand benachbarter Pt–Zentren beträgt 4.929(2) Å. Die Stufen in der zweiten Richtung werden über zwei intermolekulare OH–OH-Wasserstoffbrückenbindungen (O(5)–O(5') 2.773(23) Å) sowie über vier schwache intermolekulare Hg–ONO₃-Bindungen zwischen den beiden verbrückenden Nitrat-Ionen und den Hg(5)- und Hg(5')-Zentren benachbarter Kationen (Hg–O 2.68(2)–2.94(2) Å) gebildet. Die Hg-Zentren auf den Kanten des Sechsecks weisen unterschiedliche Koordinationsgeometrien auf.

Die annähernd rechteckige Anordnung der sechs Hg^{II} -Zentren in **6** ist zweifellos eine Besonderheit (Abb. 4). Ähnlich wie im Festkörper, in dem Nitrat-Ionen und Kristallwassermoleküle schwach koordiniert sind, sind auch in Lösung prinzipiell Wechselwirkungen zwischen den Lewis-sauren Hg-Zentren und Nucleophilen möglich, was für spezifische Substratbindung und katalytische Prozesse wichtig sein könnte.^[26, 27] Auch der Vergleich mit der Oberfläche eines Metallsalzes^[28] scheint nicht abwegig.

Die sukzessive Umsetzung des heterocyclischen Liganden 2-Aminopyridin (Hampy) mit *trans*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ und $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{AgNO}_3$ führt zu einem Zwischending aus Rechteck und offenem Kasten, in dem sowohl *trans*- MX_2 - als auch *cis*- MX_2 -Einheiten auftreten. Der Komplex **9** wurde ausgehend von **7** durch Reaktion mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ und AgNO_3 im Überschuß erhalten. Dabei reagiert **7** mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ zunächst unter pH-Absenkung zu einem orangefarbenen, schwerlöslichen Produkt (**8**), das sich in Gegenwart von AgNO_3 mit roter Farbe löst. Aus der Lösung kristallisiert **9** dann in Form dunkelroter Kuben aus. Die Strukturanalyse^[29] von **9** zeigt die Existenz



zweier kristallographisch unabhängiger sechskerniger Kationen, A und B. Beide weisen eine kristallographische C_2 -Achse auf, die bei A durch die beiden Pt-Zentren geht und bei B senkrecht zum Mittelpunkt der Pt–Pt-Verbindungsachse ist. Dies führt dazu, daß im Kristallgitter benachbarte cyclische Kationen jeweils senkrecht aufeinander stehen. In Abbildung 5 ist das Kation A gezeigt. Jede *trans*- $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2$ -Einheit ist jeweils an zwei der endocyclischen Stickstoffatome der Heterocyclen gebunden, die anders als in **7** nun eine Kopf-Kopf-Anordnung aufweisen, aber weiterhin annähernd coplanar sind. Die beiden Pd_2 -Einheiten sind jeweils über die (einfach deprotonier-

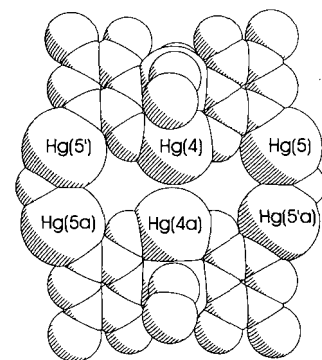


Abb. 4. Kalottenmodell des Kations von **6** ohne die verbrückenden Nitrat-Ionen.

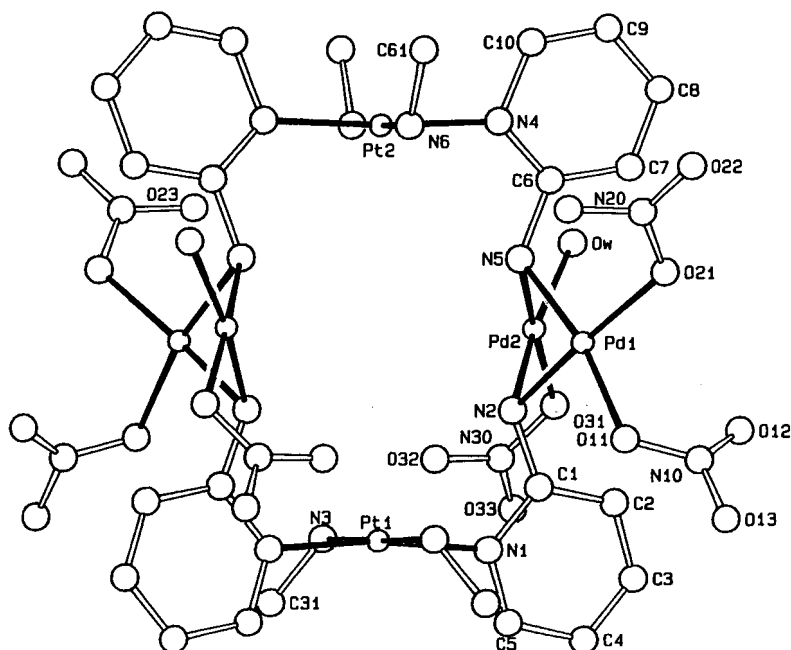


Abb. 5. Struktur des kristallographisch unabhängigen Kations A in 9. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-N1 2.04(1), Pt2-N4 2.01(2), Pd1-N2 2.03(2), Pd1-N5 2.03(1), Pd2-N2 2.07(1), Pd2-N5 2.08(1); N1-Pt1-N1' 172.0(6), N4-Pt2-N4' 175.1(7), Pd1-N2-Pd2 89.2(6), Pd1-N5-Pd2 88.9(6), N2-Pd1-N5 77.4(6), N2-Pd2-N5 75.4(5).

ten) exocyclischen Amidstickstoffatome so koordiniert, daß für den Liganden ampy ein $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Koordinationsmuster – bei gleichzeitiger *cis*-Verbrückung der exocyclischen NH-Zentren aller vier ampy-Liganden – resultiert.^[32] Die Pd_2N_2 -Ringe sind entlang der N-N-Vektoren abgelenkt, was in beiden Kationen zu kurzen Pd-Pd-Abständen von 2.877(2) bzw. 2.855(2) Å führt. In planaren Pd_2N_2 -Ringen sind die Metall-Metall-Abstände deutlich länger (3.0633(9) Å^[32]). Die verbleibenden vier Koordinationsstellen jeder Pd_2 -Einheit sind von Sauerstoffatomen besetzt: je drei von Nitrat-Ionen und eines von H_2O . Die „Kantenlängen“ der beiden Kationen A und B betragen 4.07 (N1-N1') und 7.18 bzw. 7.23 Å (N1-N4), die Pt-Pt-Abstände 6.949(1) bzw. 6.990(1) Å und die Abstände zwischen den auf gegenüberliegenden Seiten befindlichen Mittelpunkten der Verbindungsstrecke zwischen den beiden Pd-Atomen 6.276(1) bzw. 6.270(1) Å. In beiden Kationen sind die $\text{Pt}(\text{ampy})_2$ -Einheiten leicht gegeneinander verdreht (Abb. 6). Die fast coplanare Anordnung der vier NH-Gruppen könnte im Hinblick auf Rezeptoreigenschaften von Interesse sein.

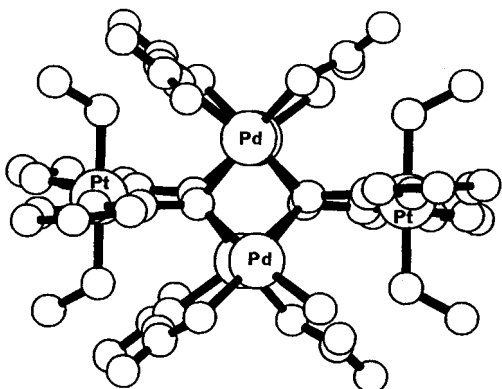


Abb. 6. Seitenansicht des Kations A in 9. Die beiden $\text{Pt}(\text{ampy})_2$ -Einheiten sind leicht gegeneinander verdreht.

Experimentelles

2: In einem typischen Ansatz werden 0.058 mmol 1 in 15 mL einer wäßrigen Lösung der Metall-Spezies ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , *cis*- $[\text{M}(\text{a}_2\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ mit $\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}$, Pd^{II} ; 4- bis 10-facher Überschuß) gelöst. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ca. 5 mL eingengt und an Luft belassen. Die pH-Werte der Lösungen liegen im allgemeinen zwischen 1.5 und 2.5. Im Fall der Ag-Verbindung 2f wird der pH-Wert durch Zugabe von HNO_3 auf 0 eingestellt. Im Verlauf von 2–7 d bilden sich gelbe (2a, 2b, 2e), grün-gelbe (2c), orangefarbene (2d) sowie farblose (2f) Kristalle, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und an Luft getrocknet werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 15 und 30%. Höhere Ausbeuten können im allgemeinen nicht erzielt werden, da bei weiterer Konzentration auch das überschüssige Metallsalz (z. B. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) auskristallisiert. Befriedigende C,H,N-Elementaranalysen wurden für

$[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{NH}_3)_2\text{Pt}_6(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4](\text{NO}_3)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2a,
 $[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pt}_6(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4](\text{NO}_3)_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2b,
 $[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pt}_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{NO}_3)_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 2c,
 $[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pt}_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{Pd}_2](\text{NO}_3)_8$ 2d,
 $[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pt}_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{Cu}_2](\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_8$ 2e und
 $[(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{Pt}_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{Ag}_4](\text{NO}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_4$ 2f erhalten.

2a: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , 3-(Trimethylsilyl)-1-propanesulfonat (TSP), $\text{pH}^* = 1.5\text{--}7$): $\delta = 8.01$ (d, 7.4 Hz, H6), 5.90 (d, H5), 2.8 (en).

2b: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , TSP, $\text{pH}^* = 1.5\text{--}7$): $\delta = 7.95$ (d, 7.4 Hz, H6), 5.87 (d, H5), 2.7 (en); $^{195}\text{Pt-NMR}$ (D_2O , $\text{pD} = 4$): $\delta = -2484$ (PtN_4), -1570 (Pt_2O_2); unmittelbar nach Zugabe von CN^- (20 Äquiv. pro Pt-Atom, $\text{pD} = 12$): $\delta = -2613$ (1, PtN_4 , 1,3-alternate), -4720 ($[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$); nach 6–18 h: $\delta = -2613$ (1, PtN_4 , 1,3-alternate), -2647 (1, PtN_4 , cone), -4720 ($[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$). Zuordnung der Konformere von 1 durch ^{195}Pt - und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen [9a] Vergleich mit 1 in Gegenwart von CN^- ($\text{pD} = 8.2$).

6: Variante 1: Zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(1\text{-MeC}_6\text{H}_4)](\text{NO}_3)_2$ 3(NO_3)₂ [18] (200 mg, 0.32 mmol) in Wasser (13 mL) wird $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (324 mg, 0.95 mmol) gegeben und die Lösung bei 22 °C gerührt. Nach 7 h wird ein farblos Niederschlag abfiltriert, mit wenig H_2O und MeOH gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus dem Filtrat ($\text{pH} = 2\text{--}2.5$) fallen in 3 d an Luft farblose Kristalle von 6 aus. Laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind der farblose Niederschlag und die Einkristalle identisch. Ausbeute 223 mg (51%). – Variante 2: Zu einer Lösung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(1\text{-MeC}_6\text{H}_4)]_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 4(NO_3)₂ [19] (64 mg, 0.07 mmol) in Wasser (13 mL) wird $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (53 mg, 0.15 mmol) gegeben und die Lösung bei 22 °C gerührt. Nach 4 h bildet sich der erste Niederschlag von 6. Die Ausbeute nach 19 h beträgt 18%, steigt aber bei höherer Konzentration (Ansätze im NMR-Maßstab) deutlich bis auf den Wert bei Variante 1 an. Die Ergebnisse der C,H,N-Elementaranalyse sind konsistent mit denen der Strukturanalyse. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , NMe_4^+ interner Standard, TSP): $\delta = 7.25$ (s, H(6)); ^{199}Hg -Satelliten: $^3J = 196$ Hz), 7.47, 7.56, 7.61 (drei intensitätsschwache Singulets, deren Intensitäten mit der Zeit sowie nach Ansäuern mit DNO_3 ($\text{pD} = 1.7$) auf Kosten der Intensität des Signals bei $\delta = 7.25$ zunehmen); $^{195}\text{Pt-NMR}$ (D_2O , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$): $\delta = -2195$.

7: Durch Umsetzung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ mit Hampt (2 Äquiv.) in Gegenwart von AgNO_3 (2 Äquiv.) in H_2O ($\text{pH} = 7$, 1 d, 50 °C), Abfiltrieren des ausgefallenen AgCl sowie von etwas Pt^0 und Kristallisation wurde 7 in Form farbloser Kuben in 84% Ausbeute erhalten. Befriedigende C,H,N-Analyse. $^{195}\text{Pt-NMR}$ (42.95 MHz, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$): $\delta = -2681$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , $\text{pD} = 7$, TSP): $\delta = 8.40$ (m, H6); ^{195}Pt -Satelliten: $^3J = 34$ Hz), 7.66 (m, H4), 6.82 (m, H5, H3), 2.14 (s, CH_3); ^{195}Pt -Satelliten: $^3J = 43$ Hz). 7' wurde analog mit AgClO_4 statt AgNO_3 erhalten. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3500$ s, 3380 s, 3260, 3220, 3160 s, 1680 s, 1650 s, 1615 s, 1555 s, 1500 s, 1380 vs, 1310 m, 1220 m, 1140 m, 1060 m, 810 s, 650 m, 565 s, 510 m, 480 m. Der Aufbau von 7 und 7' wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt.

8: 0.5 mmol 7 werden in 20 mL H_2O gelöst und der pH-Wert (6.3) mit NaOH auf 12.2 eingestellt. 1 mmol $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ gelöst in 5 mL H_2O , wird unter Rühren zugefroht, wobei sich ein rotorangefarbener Niederschlag bildet. Der pH-Wert der Lösung sinkt dabei auf 4 und wird wiederholt mit NaOH auf 7 eingestellt, bis er konstant bleibt. Nach 1 h Rühren bei 22 °C wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen und bei 40 °C getrocknet. Die C,H,N-Cl-Analyse des Niederschlags 8 stimmt annähernd mit der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{PdCl}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ überein. Ausbeute 90%. IR (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3530$ s, b, 3280 s, 1680 s, 1660 s, 1610 s, 1520 s, 1490 s, 1330 m, 1230 m, 1250 m, 1150 m, 1140 m, 820 m, 500 m, 360 m, b.

9: Eine Suspension von 8 (0.133 mmol) in H_2O (5 mL) wird portionsweise mit AgNO_3 im Überschuß (8–10 Äquiv.) behandelt, bis der orangefarbene Niederschlag gelöst und AgCl ausgefallen ist. Dieses wird abfiltriert und das dunkelrote Filtrat bei 22 °C eingedunstet. Im Verlauf von 2 Wochen bilden sich dunkelrote Kuben von 8. Nur die erste Fraktion (10–15% Ausbeute) ist nicht mit AgNO_3 oder anderen Produkten verunreinigt. Die C,H,N-Analyse einer frisch isolierten Probe ist im Einklang mit einem Hepta- oder Octahydrat ($\text{Pt}:\text{Pd} = 1:2$ (Rasterelektronenmikroskopie). Die Kristallstrukturanalyse belegt die Existenz von sechs Wasserpositionen, von denen fünf allerdings nur halbbesetzt sind. $^{195}\text{Pt-NMR}$

(D₂O): $\delta = -2594$; ¹H-NMR (D₂O, pD = 3.7): $\delta = 9.09$ (d, 1H), 9.02 (d, 1H), 8.20 (t, 1H), 7.53 (t, 1H), 2.02 (s, 3H); die aromatischen Protonen konnten auch nach ¹H-¹H-COSY-NMR-Analyse nicht eindeutig zugeordnet werden; die Kopplungskonstanten wurden anhand eines zweidimensionalen, J-aufgelösten NMR-Spektrums bestimmt (³J = 6–7, ⁴J = 1.3–1.4 Hz); IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3500$ s, vb, 3160 s, 1615 s, sp, 1565 s, sp, 1480 vs, 1440 vs, 1380 vs, 1270 vs, 1245 s, 1200 s, 1160 m, 1100, 1090 m, 1000 s, b, 850 m, 825 m, sp, 790 m; UV/Vis (H₂O): λ [nm] (ϵ [mol L⁻¹ cm⁻¹]) = 218 (43 790), 275 (sh), 300 (32 720), 380 (6106), 437 (7514).

Eingegangen am 7. November 1996,

veränderte Fassung am 24. Februar 1997 [Z9740, Z9741, Z9742]

Stichworte: Makrocyclen · Nanostrukturen · Nucleobasen · Platin · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel: D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154; C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, *107*, 1181 bzw. **1995**, *34*, 1079.
- [2] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645; *Chem. Lett.* **1991**, 1031.
- [3] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981; P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *ibid.* **1995**, *117*, 6273; P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732.
- [4] Weitere Beispiele: R. W. Saalfrank, O. Struck, D. Danion, J. Hassa, L. Toupet, *Materials* **1994**, *6*, 1432; W. S. Sheldrick, H. S. Hagen-Eckhard, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 15; X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567; M. Ohba, H. Okawa, T. Ito, A. Ohto, *ibid.* **1995**, 1545; T. Kajiwara, T. Ito, *ibid.* **1994**, 1773; P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, M. Lengen, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 888.
- [5] Der Begriff „molecular square“ [3] ist insofern irreführend, als er die räumliche, die dritte Dimension außer acht läßt (organischer Ligand senkrecht zur Metallkoordinationsebene). So gesehen erscheint der Vergleich mit der beidseitig „offenen Schachtel“ zutreffender.
- [6] A. Schreiber, E. C. Hillgeris, B. Lippert, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1603.
- [7] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313; *ibid.* **1995**, 503.
- [8] Coplanare Anordnung von organischem Ligand und Metallzentrum.
- [9] a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616; b) H. Rauter, E. C. Hillgeris, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1385.
- [10] Übersichtsartikel: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- [11] Weitere Beispiele zur Mehrfachmetallierung: W. Xu, J. P. Rourke, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 329; X. Delaigne, J. McB. Harrowfield, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1579; E. Solari, W. Lesueur, A. Klose, K. Schenk, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, 807.
- [12] Kristallstrukturanalysen: a) **2a**: C₂₄H₇₂N₃₂O₃₆Pt₈ ($M_r = 2945.86$); tetragonal, Raumgruppe *I*₄/a (Nr. 88), $a = b = 28.356(5)$, $c = 8.630(5)$ Å, $V = 6939(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.82$ g cm⁻³; $F(000) = 5408$; 2168 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; $R_1 = 0.0698$; Rigaku-ACF-7S-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $T = 193$ K; Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren [30]. b) **2b**: Monoklin, Raumgruppe *C*2/c, $a = 33.728(7)$, $b = 8.941(2)$, $c = 30.140(6)$ Å, $\beta = 125.90(3)^\circ$, $V = 7363(3)$ Å³, $Z = 4$. c) **2c**: Monoklin, Raumgruppe *P*2(1)/n, $a = 8.578(5)$, $b = 24.278(10)$, $c = 32.186(12)$ Å, $\beta = 92.24(4)^\circ$, $V = 6698(5)$ Å³, $Z = 4$.
- [13] R. F. Stewart, L. H. Jensen, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 1102; G. S. Parry, *ibid.* **1954**, *7*, 313.
- [14] R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 295.
- [15] B. Lippert, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, *37*, 1; E. Zangrando, F. Pichierri, L. Randaccio, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 275.
- [16] H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *93*, 19, zit. Lit.; L. S. Hollis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2600; J.-P. Laurent, P. Lepage, F. Dahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7335.
- [17] G. Raudaschl-Sieber, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2426; G. Frommer, B. Lippert, *ibid.* **1990**, *29*, 3259; M. Schmülling, B. Lippert, R. van Eldik, *ibid.* **1994**, *33*, 3276.
- [18] M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 700; D. Holthenrich, M. Krumm, E. Zangrando, F. Pichierri, L. Randaccio, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3275; G. Fusch, E. C. Fusch, A. Erxleben, J. Hüttermann, H. J. Scholl, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 167.
- [19] M. Krumm, E. Zangrando, L. Randaccio, S. Menzer, A. Danzmann, D. Holthenrich, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2183.
- [20] R. M. K. Dale, E. Martin, D. C. Livingston, D. C. Ward, *Biochemistry* **1995**, *14*, 2447.
- [21] P. H. Toma, I. M. Dalla Riva Toma, D. E. Bergstrom, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 2047; M. Höpp, A. Erxleben, I. Rombeck, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 397; F. Zamora, M. Sabat, B. Lippert, *ibid.* **1996**, *35*, 4858.
- [22] D. Holthenrich, I. Sóvágó, G. Fusch, A. Erxleben, E. C. Fusch, I. Rombeck, B. Lippert, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1767.
- [23] Kristallstrukturanalyse von **6**: Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Raumtemperatur, (C₁₂H₂N₁₁O₁₂PtHg₃·2H₂O)₂, $M_r = 2688.58$, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, $a = 7.712(2)$, $b = 13.369(3)$, $c = 13.749(3)$ Å, $\alpha = 84.02(3)$, $\beta = 78.77(3)$, $\gamma = 83.65(3)^\circ$, $V = 1376.9(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.242$ g cm⁻³, $F(000) = 1208$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21.821$ mm⁻¹, ω -Scan mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 42.5^\circ$, Absorptionskorrektur: ψ -Scan/DIFABS, 3320 Reflexe gesammelt, wovon 3034 unabhängig, 2253 beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$, max./min. Restelektronendichte 1.20/–1.21 e Å⁻³, $R_1 = 0.0435$ und $wR_2 = 0.0965$ (beobachtete Reflexe), $R_1 = 0.0647$ und $wR_2 = 0.1095$ (alle Reflexe), Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Methoden (SHELXS-86) [24], Verfeinerung nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93) [25], anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoffatomen und fehlgeordneten Nitrat-Sauerstoffatomen (O61, O61A, O63, O63A), Dimer auf kristallographischem Inversionszentrum, deshalb nur halbe Dimer-Einheiten, zwei Anionen und zwei Wassermoleküle unabhängig, zwei Nitrat-Sauerstoffatome fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 0.25 und 0.75 (O61, O61A) bzw. 0.5 (O63, O63A) [30].
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1990**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXS-93*, Universität Göttingen, **1993**.
- [26] Die Tatsache, daß 3-(Trimethylsilyl)-1-propan-sulfonat (TSP) als ¹H-NMR-Standard unbrauchbar ist, deutet auf solche Wechselwirkungen hin.
- [27] Zu mehrzähligen Lewis-Säuren siehe z. B.: Z. Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5105; X.-Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1994**, *116*, 7142; M. Simard, J. Vaugois, J. D. Wuest, *ibid.* **1993**, *115*, 370; X. Yang, S. E. Johnson, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 893.
- [28] R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4179.
- [29] Kristallstrukturanalyse von **9**: C₂₄H₄₄N₂₀O₂₆Pd₄Pt₂·3.5H₂O ($M_r = 1907.57$); monoklin; Raumgruppe *C*2/c; $a = 21.722(2)$, $b = 22.013(5)$, $c = 23.909(4)$ Å, $Z = 100.576(9)^\circ$, $V = 11238(7)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.25$ g cm⁻³; $R = 0.052$, $R_w = 0.061$ (für 4571 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å), Graphitmonochromator; Lösung durch Kombination aus Direkten Methoden und Fourier-Techniken, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren, Metalle anisotrop, Beiträge der H-Atome (auf berechneten Positionen) mit Ausnahme der der H₂O-Moleküle in Verfeinerung berücksichtigt; Pd₂-Einheiten in Kation A fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 0.85 und 0.15) [30].
- [30] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100021, -100020 and -100025“ (**2a**, **6** bzw. **9**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [31] Andere Beispiele für dieses Koordinationsmuster: P. L. Andreu, J. A. Cabeza, A. Llamazares, V. Riera, S. Garcia-Granda, J. F. van der Maalen, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 123; A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, J. D. Baker-Dirks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1205.
- [32] M. Kita, M. Nonoyama, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1027.