

3 Darstellung von Platin(IV)-Porphyrinaten

3.1 Oxidation von Platin(II)-Porphyrinaten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden

Die Platin(II)-Porphyrinate **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-4**, **Pt-6** und $K_4[\mathbf{Pt-5}]$ können durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und Carbonsäuren als Spender von Axialliganden zu den entsprechenden Platin(IV)-Porphyrinaten oxidiert werden (Abb. 1.6, S. 12). Leichter läßt sich die Oxidation jedoch durchführen, wenn anstelle der freien Säuren die Carbonsäureanhydride verwendet werden. Dabei werden entweder in situ oder durch vorheriges Mischen mit Wasserstoffperoxid vermutlich die Peroxosäuren dargestellt, die die Reaktion beschleunigen (Abb. 3.1.). Die Verwendung von Carbonsäurechloriden wird wegen dem möglichen Austausch der Axialliganden gegen Chlorid ausgeschlossen.¹⁴⁵

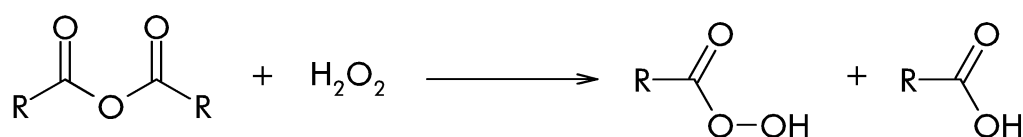


Abb. 3.1: Bildung von Peroxosäuren in situ.

Bei der Oxidation zu Platin(IV) sowohl an lipophilen als auch an hydrophilen Porphyrinkomplexen wird eine bathochrome Verschiebung der Soretbande beobachtet, die durch eine Abschwächung des Hypsotyps im optischen Spektrum erklärt wird (vgl. Kap. 4.1).¹⁴⁶ Die so erhaltenen Platin(IV)-Verbindungen werden nach Aufarbeitung in das Dichlorid überführt oder in eine wasserunlösliche Form umgewandelt.^{111,118}

Als Oxidationsmittel werden hier Lösungen aus Wasserstoffperoxid (35 % in H_2O) mit Essigsäure- oder Propionsäure-Anhydrid verwendet. Die lipophilen Verbindungen **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-4** und **Pt-6** werden in Dichlormethan gelöst und diese Lösung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOAc}$ oder $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{EtCO})_2\text{O}$ versetzt (Versuche 13-20). Man erhält nach 15minütiger Behandlung im Ultraschallbad quantitativ die Pt^{IV} -Porphyrinate mit Carboxylaten RCOO^- ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) als Axialliganden. Dies macht sich im UV/Vis-Spektrum bei den Tetraarylporphyrinaten durch eine Verschiebung der Soretbande von ca. 400 nm auf 420 nm bemerkbar. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. stark eingeeengt. Nach adsorptiver Chromatographie an Al_2O_3 (IIIIn) mit Dichlormethan wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand getrocknet.

Nach UV/Vis-, IR- und NMR-Daten handelt es sich bei den isolierten Substanzen eindeutig um **Pt-1**(OCOR)₂, **Pt-2**(OCOR)₂, **Pt-4**(OCOR)₂ und **Pt-6**(OCOR)₂ (R = Me, Et) (für die spektroskopische Charakterisierung siehe Kap. 4.1/2/3). Die früher beschriebene Bildung von Gemischtligand-Komplexen¹¹⁸ konnte vermieden werden, wie auch die Ergebnisse der Massenspektrometrie zeigen (Kap. 4.4). Mit **Pt-1**(OAc)₂ ist zudem erstmals ein Platin(IV)-Porphyrinat durch Röntgenstrukturanalyse untersucht worden (Kap. 5.2). Die Verbindungen erweisen sich als relativ stabil. Läßt man die Lösung dieser Substanzen einige Tage in Dichlormethan stehen, so findet nur langsam eine Reduktion statt. An der festen Substanz wurde bisher keine Zersetzung beobachtet. Die spektroskopischen Daten der Tetraarylporphyrinate werden aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit als Referenz für das wasserlösliche tpps₄-System [**5**]⁴⁻ verwendet.

Wird eine Lösung von K₄[**Pt-5**] in Wasser analog zu den lipophilen Verbindungen behandelt, erhält man nach UV/Vis-Daten ebenfalls quantitativ Platin(IV)-Porphyrinate (Versuche 21/22). Aufgrund des Verhaltens gegenüber Wasserstoffperoxid (siehe Kap. 3.3) ist es jedoch schwierig, die Substanzen zu isolieren. Die Fällung mit organischen Kationen wie [S-Bith]⁺ oder [PPN]⁺ hat sich als ungünstig erwiesen. Hauptgründe dafür sind die geringe Stabilität der Kationen gegenüber der Oxidationsmischung, der Austausch der Axialliganden (siehe Kap. 3.2), große Mengen an ebenfalls gefällten organischen Kationen und nicht zuletzt die Wasserunlöslichkeit der Produkte. Daher macht man sich die schlechte Löslichkeit der Porphyrinate [**5**]⁴⁻ in geringfügig unpolareneren Lösungsmitteln als Wasser zunutze. Als optimal hat sich die Verwendung von 2-Propanol als „Fällungsmittel“ erwiesen. Dazu wird die Oxidation zunächst in möglichst wenig Wasser als Lösungsmittel durchgeführt und die Platin(IV)-Porphyrinate durch Zusatz einer größeren Menge an 2-Propanol kolloidal „gefällt“. Beim anschließenden Einengen können so die Lösemittel, insbesondere das Wasser, und das Wasserstoffperoxid entfernt werden, ohne daß es zu einer Zersetzungsreaktion kommt. Durch erneute Zugabe von 2-Propanol, Zentrifugation und Waschen mit Dichlormethan können die wasserlöslichen Platin(IV)-Porphyrinate erhalten werden. Die Auswertung, insbesondere der NMR-spektroskopischen Daten (Integration der Signale), zeigt allerdings, daß es sich um die Monocarboxylatverbindungen K₄[**Pt-5**(OCOR)X] (R = Me, Et) handelt. Der zweite Axialligand X ist vermutlich Hydroxid. Auch wenn es teilweise zu einer Zersetzung und Reduktion zur Platin(II)-Verbindung kommt, ist dies der einzige gefundene Weg zur Isolierung der Zielverbindungen in wasserlöslicher Form.

3.2 Oxidation von Platin(II)-Porphyrinaten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren

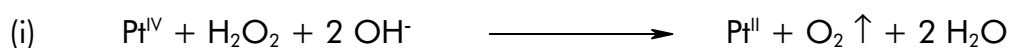
Zur Oxidation von Pt^{II}-Porphyrinaten gemäß Abb. 1.6 (S. 11) sind auch Mischungen aus HCl und Wasserstoffperoxid, Chlorwasser oder die elementaren Halogenide Cl₂ und Br₂ verwendet worden.^{111,116,119} In dieser Arbeit wurde versucht, analog zu obigem Vorgehen die Chloro- bzw. Bromo-Komplexe von K₄[Pt-5] zu isolieren (Versuche 23/24). Dies gelang jedoch nur für K₄[Pt-5BrX] (X = Br, OH). Wurde eine salzsaure Lösung von K₄[Pt-5ClX] (X = Cl, OH) hingegen mit Isopropanol versetzt und aufgearbeitet, zeigte vor allem die schlagartige Änderung der Farbe der Lösung nach Grün, daß die Reaktion einen anderen Weg nahm. Die nach Aufarbeitung erhaltene Substanz zeigte ein porphyrinartiges UV/Vis-Spektrum,¹⁴⁷ die NMR-Spektren waren hingegen nicht auszuwerten. Daher wurde die unbekannte Verbindung in wäßriger Kalilauge gelöst, so daß nach UV/Vis-Daten tatsächlich eine Reduktion stattfand. Die nach Ultrafiltration erhaltene Substanz erwies sich nach Auswertung der spektroskopischen Daten als eine vermutlich in β-Position polychlorierte Verbindung K₄[Pt^{II}(tpps₄Cl_x)]. Möglicherweise zerfiel die Platin(IV)-Verbindung bei der Aufarbeitung unter Chlor-Entwicklung; das Chlor bewirkte dann die Porphyrin-Kern-Chlorierung. Ein Platin(IV)-Chloro-Komplex von [5]⁴⁻ ließ sich jedoch immer bei der Fällung aus Oxidationsmischungen mit [S-Bith]Cl erhalten. Offensichtlich kam es, bedingt durch den großen Überschuß an Fällungsreagenz, zu einem Austausch der Axialliganden (Versuch 25).¹⁴⁸

3.3 Verhalten von Platin(IV)-Porphyrinaten gegenüber Wasserstoffperoxid

Bei der Untersuchung der Stabilität von wasserlöslichen, ionischen Pt^{IV}-Porphyrinaten in salzsaurem Lösung konnte in der Literatur¹¹⁶ kein Einfluß der Chloridionen-Konzentration festgestellt werden. In alkalischen Pufferlösungen (pH = 11) hatte Platin in der Oxidationsstufe +IV jedoch eine größere Lebensdauer als in einem Puffer mit pH = 5.8. Aufgrund der nicht angegebenen Pufferzusammensetzungen sind diese Ergebnisse jedoch fraglich.

Die Frage bleibt, warum aus wäßrigen Lösungen K₄[Pt-5XX'] nicht einfach isoliert werden kann, obwohl Platin(IV)-Verbindungen ansonsten relativ stabil sind.¹⁴⁹ Eine Erklärung bietet zum einen die Zusammensetzung der wasserlöslichen Verbindungen als auch die Beobachtungen bei Variation des pH-Werts der

Lösung. So ist wohl kaum auszuschließen, daß die Beobachtung von Gemischtligandkomplexen sich nur auf die feste Substanz beschränkt. In Wasser können solche Komplexe des tpps_4 -Systems zudem durch die Ausbildung innerer Salze stabilisiert werden. Untersucht man mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie Lösungen von $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$, die durch Zusatz von Wasserstoffperoxid und Halogenwasserstoffsäuren oder Carbonsäuren quantitativ zu $[\text{Pt-5XX}]^{4-}$ oxidiert wurde, so zeigt das Spektrum auch nach längerer Standzeit zunächst keine Veränderung. Werden jedoch einige Tropfen konz. KOH zugesetzt, um den pH-Wert ins Alkalische zu verschieben, ist sofort eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Die gleiche Beobachtung macht man, wenn einige Milligramm $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$ in Wasser mit einigen Millilitern Wasserstoffperoxid (35 % in H_2O) versetzt werden. Es kommt zu einer sehr starken Gasentwicklung, bei der offensichtlich H_2O_2 gemäß folgender Gleichungen katalytisch durch das Pt-Porphyrinat zersetzt wird.



Bei beiden Versuchen zeigt sich über einen längeren Zeitraum ein Gemisch aus $\text{Pt}^{\text{II}}/\text{Pt}^{\text{IV}}$ -Porphyrinat. Mit nachlassender Gasentwicklung und somit immer weiter sinkendem H_2O_2 -Gehalt nimmt der Anteil an $[\text{Pt-5XX}]^{4-}$ jedoch immer weiter ab, bis schließlich nur noch Platin(II)-Porphyrinat vorliegt, und der Zersetzungsprozeß zum Stillstand kommt. Schritt (ii) benötigt also einen Überschuß an H_2O_2 , um Pt^{II} zu Pt^{IV} zu oxidieren. Das Gleichgewicht zwischen Platin(II/IV) verschiebt sich während der Zersetzung von H_2O_2 immer mehr zugunsten der Oxidationsstufe +II. Folglich kommt der Zyklus bei einem bestimmten Restgehalt an Wasserstoffperoxid praktisch zum Erliegen. Daher erhält man immer $\text{K}_4[\text{Pt-5}]$ zurück, wenn wäßrige Oxidationsmischungen eingeeengt werden, da sich mit dem Entfernen der Säure der pH-Wert in Richtung Neutralpunkt verschiebt. Vermutlich setzt bereits in diesem Bereich der Zersetzungsprozeß ein. Eine Zusammenfassung der möglichen Prozesse ist in Abb. 3.2 gegeben.

Die Stabilität der Platin(IV)-Spezies ist dabei wesentlich von den Axialliganden am Zentralmetall abhängig. Während bei genügend tiefem pH-Wert zumindest ein geeigneter anionider Ligand X wie Chlorid oder Acetat den Komplex $[\text{Pt-5XX}]^{4-}$ ausreichend stabilisiert, kommt es – begünstigt durch eine innere Salzbildung von

$[\text{Pt}^+-5\text{X}(\text{OH}_2)]^{3-}$ – durch Zugabe von Hydroxid und Anheben des pH-Wertes zum Austausch der Axialliganden durch Wasser oder Hydroxid. Im leicht alkalischen Milieu können diese vermutlich leicht deprotoniert werden, und so unter Abspaltung eines Liganden eine Oxo-Platin(IV)-Spezies $[\text{PtO}(\text{tpps}_4)]^{4-}$ bilden. Diese Verbindung könnte derart reaktiv sein, daß sie unter Reduktion zu $[\text{Pt}-5]^{4-}$ Wasserstoffperoxid zu molekularem Sauerstoff oxidiert. Die anschließende Rückoxidation unter weiterem Verbrauch von H_2O_2 zu $[\text{Pt}-5\text{XX}]^{4-}$ muß ein kinetisch langsamerer Prozeß als die Reduktion sein, da letzten Endes nur noch $[\text{Pt}-5]^{4-}$ neben Peroxidresten in Lösung vorhanden ist. Die so beobachtete katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid ist die wesentliche Ursache dafür, daß es nicht auf einfachem Wege gelingt, wasserlösliche Platin(IV)-Porphyrinate auch aus wäßrigen Medien zu isolieren.

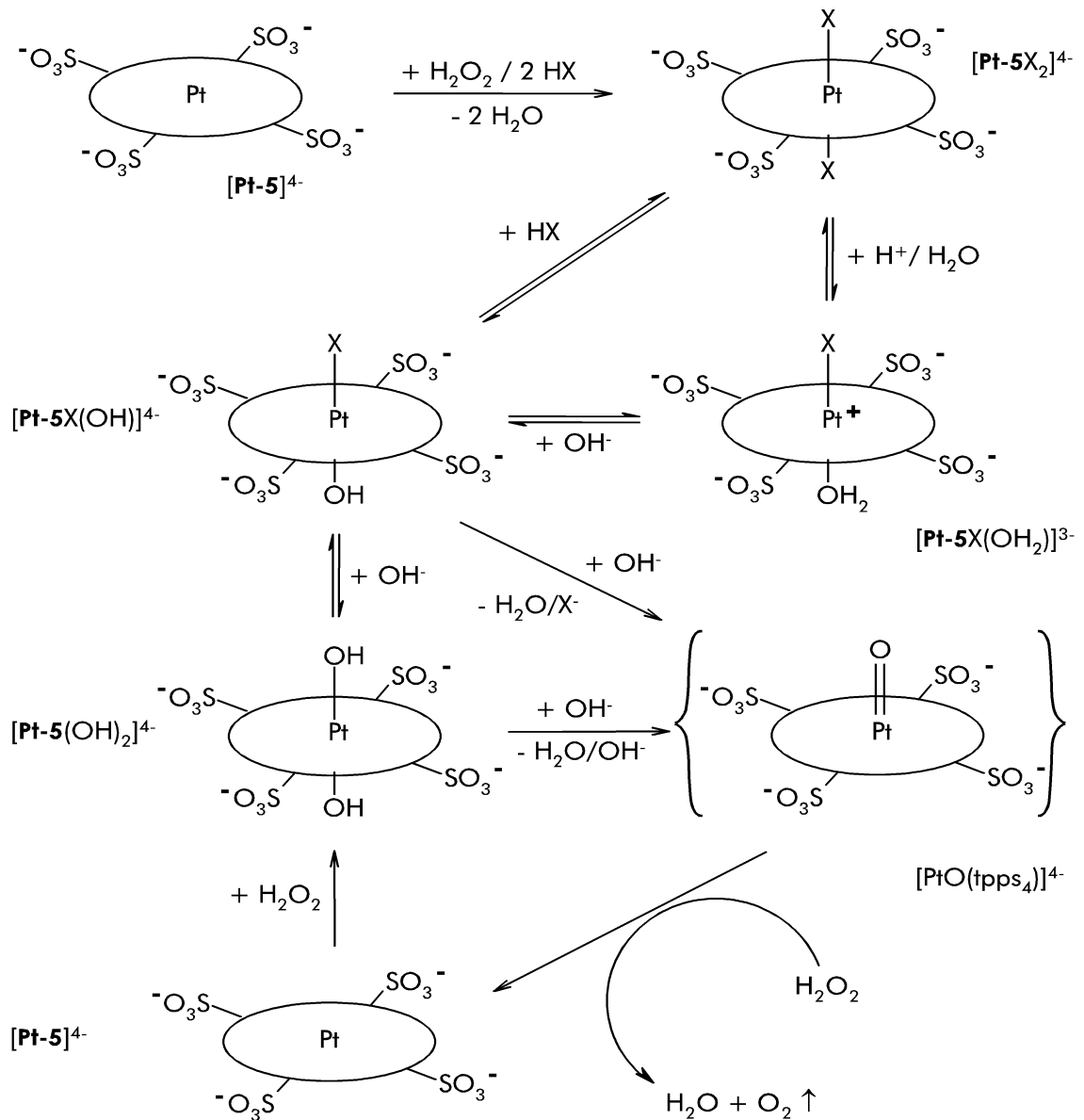
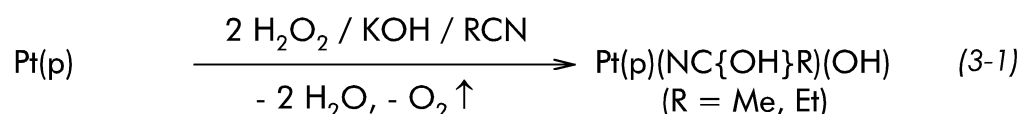


Abb. 3.2: Mögliche Prozesse bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch $\text{K}_4[\text{Pt}-5]$.

3.4 Verhalten von Platin(IV)-Porphyrinaten gegenüber Nitrilen

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Isolierung der wasserlöslichen Platin(IV)-komplexe wurden auch Oxidationsexperimente in organischen Lösungsmittelgemischen unternommen. Die Versuche wurden z. B. in wäßrigen Acetonitrilmischungen durchgeführt, die sicher nicht durch Peroxide oxidiert werden. Ohne Zusatz von weiteren Reagenzien waren eigentlich keine stabilen Platin(IV)-Porphyrinate zu erwarten. Die UV/Vis-Spektren (siehe Kap. 4.1) zeigten jedoch genau diese. Dies war zunächst überraschend, denn mit den Nitrilen lag in der Lösung kein geeigneter, anionoider Axialligand vor. Für die Hydrolyse von Nitrilen zu ionisierbaren Derivaten mit Wasserstoffperoxid wird aber zum einen alkalisches Milieu und außerdem Wärme benötigt.¹⁵⁰ Andererseits können koordinierte Nitrile leicht hydrolysiert werden (siehe Kap. 1.2). Um diese Möglichkeiten genauer zu untersuchen, wurden nun gezielte Versuche zur Isolierung der Produkte unternommen. Als einfach erwies sich die Identifizierung der Hydrolyseprodukte, es handelte sich erwartungsgemäß um die dem jeweils eingesetzten Nitril entsprechenden Carbonsäureamide (Versuche 26-29). Da die „Fällung“ mit Isopropanol erst im Verlaufe der Arbeit angewendet wurde, schlug die Charakterisierung der wasserlöslichen Systeme zunächst fehl. Die Verwendung der organischen Fällungsmittel [S-Bith]⁺ oder [PPN]⁺ war nicht möglich, da aus neutraler bis leicht alkalischer Lösung nur das Hydroxid [PPN](OH) oder die freie Base S-Benzyliso-thioharnstoff ausfallen. Daher wurden zunächst auch die lipophilen Verbindungen dargestellt (Gl. 3-1, Versuche 30-37). Dabei erwies sich der Zusatz von Kalilauge als notwendig. Die Reaktion erfordert im nichtwäßrigen System zumindest die katalytische Anwesenheit von Hydroxid.



Pt-1, Pt-2, Pt-4, Pt-6

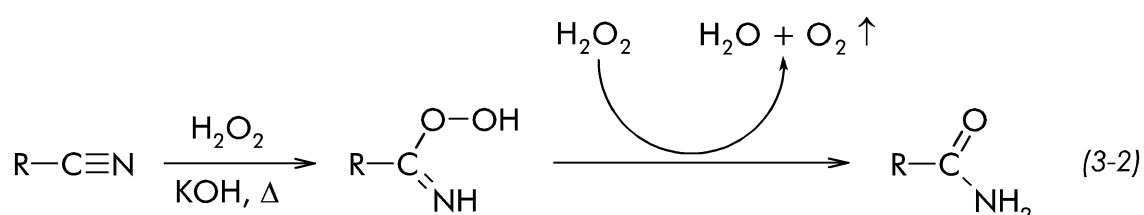
Auf diesem Weg wurden die Acetonitril- und Propionitril-Derivate von **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-4** und **Pt-6** synthetisiert. Dazu wird das Platin(II)-Porphyrinat in Dichlormethan gelöst und mit dem Alkylnitril, Wasserstoffperoxid (35 % in H₂O) und Kalilauge versetzt. Nach längerer Behandlung im Ultraschallbad ist die Umsetzung quantitativ, sowohl zum Amid als auch zum Platin(IV)-Porphyrinat. Die organische Phase wird mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. stark eingeeengt. Nach adsorptiver Chromatographie an Al₂O₃ (III_{ln}) mit Dichlormethan wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand getrocknet. Die Verbindungen erweisen sich als sehr labil, so daß nur bei sehr

schneller und vorsichtiger Aufarbeitung keine Reduktion zu Platin(II) eintritt. Bei der Verwendung von Butyronitril oder Benzonnitril gelang keine Abtrennung von den Amidinen, so daß hier keine spektroskopischen Daten zu erhalten waren. Die umfangreiche Auswertung der Daten (siehe Kap. 4) bis hin zur Röntgenstrukturanalyse (siehe Kap. 5.3) deuten auf (1-Hydroxyalkyliden)aminatate (N-Carboximidate) als Axialligand. So wurden die Verbindungen **Pt-1**(NC{OH}R)(OH), **Pt-2**(NC{OH}R)(OH), **Pt-4**(NC{OH}R)(OH) und **Pt-6**(NC{OH}R)(OH) (R = Me, Et) mit einem transständigen Hydroxoliganden erhalten.

Wird $K_4[\mathbf{Pt-5}]$ in Wasser/ Nitril-Mischungen analog den lipophilen Verbindungen mit Wasserstoffperoxid behandelt, erhält man nach UV/Vis-Daten ebenfalls quantitativ das jeweils korrespondierende Platin(IV)-Porphyrinat (Versuche 38-41). Dazu wird die Oxidation zunächst mit möglichst wenig Wasser als Lösungsmittel durchgeführt und die gebildeten Platin(IV)-Porphyrinate durch Zusatz einer größeren Menge an 2-Propanol „gefällt“. Beim anschließenden Einengen können so die Lösemittel, insbesondere das Wasser und das Wasserstoffperoxid entfernt werden, ohne daß es zu einer Zersetzungreaktion kommt. Durch erneute Zugabe von 2-Propanol, Zentrifugation und Waschen mit 2-Propanol können so wasserlösliche Platin(IV)-Porphyrinate erhalten werden. Die Auswertung der spektroskopischen Daten zeigt, daß es sich um die Mono-N-Carboximidat-Verbindungen $K_4[\mathbf{Pt-5}(\text{NC}\{\text{OH}\}\text{R})\text{X}]$ (R = Me, Et, Pr, Ph) handelt. Der zweite Axialligand X ist vermutlich Hydroxid. Auch wenn es deutlich zu einer Zersetzung und Reduktion zur Platin(II)-Verbindung kommt, ist dies der einzige gefundene Weg zur Isolierung der Zielverbindungen, insbesondere der wasserlöslichen Formen.

3.5 Hydrolyse von Nitrilen in Gegenwart von Platin(IV)-Porphyrinaten

Der Ablauf einer Hydrolyse von an Metallzentren koordinierten Nitrilen ist in der Literatur bereits vielfach untersucht worden (vgl. auch Kap. 1.2).¹⁵¹ Die Hydrolyse von koordinierten und unkoordinierten Nitrilen unter Zersetzung von Wasserstoffperoxid bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ist ebenfalls ausführlich beschrieben (Gl. 3-2).¹⁵²



Wendet man die Untersuchungen aus der Literatur auf die Hydrolyse von Nitrilen durch Platin-Porphyrinate an, so sind auch die Ergebnisse der Zersetzung von Wasserstoffperoxid an denselben Verbindungen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen. Da Platin(II)-Komplexe unter normalen Bedingungen immer eine quadratisch planare Struktur besitzen und keine axialen Liganden koordinieren, wird ausgeschlossen, daß die (Prä)Koordination eines Nitrils bereits auf dieser Oxidationsstufe stattfindet. Die einzige Zwischenstufe im Reaktionszyklus (Abb. 3.2) jedoch, an dem Platin(IV) eine freie und somit für eine neutrale Spezies zugängliche Koordinationsstelle bietet, ist der Oxo-Platin(IV)-Komplex $[\text{PtO}(\text{tpps}_4)]^{4-}$. Neben der Stabilisierung dieses Zustandes wird dann erreicht, daß der Nitrilkohlenstoff leichter einer nucleophilen Addition von Hydroxid oder Hydroperoxid unterliegen kann (Abb. 3.3).

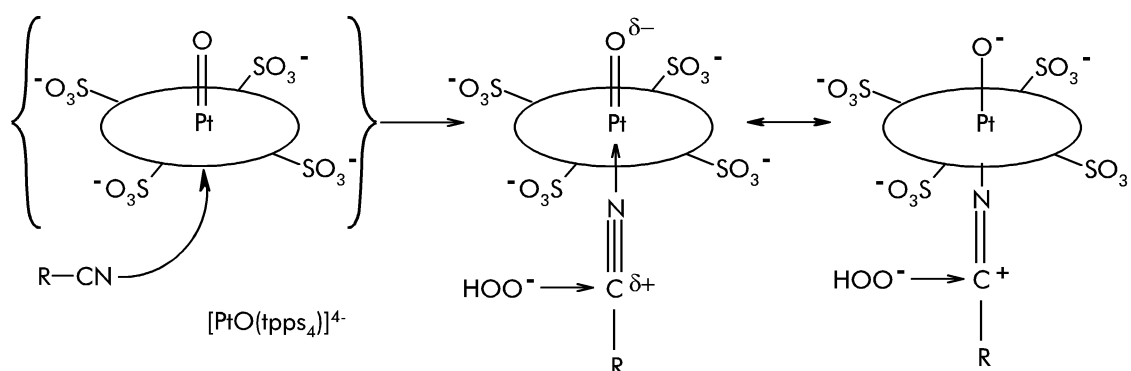


Abb. 3.3: Koordination eines Nitrils an $[\text{PtO}(\text{tpps}_4)]^{4-}$.

In einem nächsten Schritt reagiert die Hydroperoxofunktion mit Wasserstoffperoxid unter Bildung einer Hydroxofunktion und molekularem Sauerstoff. Die so gebildeten (1-Hydroxoalkyliden)aminat-Komplexe müssen stabil sein, sonst ließen sie sich nicht als Endprodukte isolieren. Es wird aber eine heftige Gasentwicklung und Hydrolyse des Nitrils beobachtet, bis nur noch Spuren von Wasserstoffperoxid in Lösung vorhanden sind. Das Gleichgewicht einer zu Kap. 3.3 analogen Reaktion zwischen Platin(II) und Platin(IV) läge jedoch nun auf der Seite der höheren Oxidationsstufe. Es ist natürlich schwierig, zwischen einer autokatalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids, der Hydrolyse und Zersetzung von Wasserstoffperoxid an unkoordinierten Nitrilen und einer Beteiligung der Platin-Porphyrinate unter diesen Bedingungen zu unterscheiden.

Neben der Literatur¹⁵² haben eigene Blindversuche gezeigt, daß eine Hydrolyse der Nitrile, insbesondere der Alkylnitrile, oder die Zersetzungreaktion von Wasserstoffperoxid unter den gewählten Reaktionsbedingungen (pH = 8-9; RT)

weitaus weniger heftig und schnell verläuft, auch wenn dies nur qualitativ bestimmt wurde. Die berechnete Annahme ist daher, daß die gebildeten Platin(IV)-Komplexe des Typs $[\text{Pt-5}(\text{NC}\{\text{OH}\}\text{R})(\text{OH})]^{4-}$ eine wesentliche Rolle für die weitere Reaktion spielen. Solange die Wasserstoffperoxid-Konzentration groß ist, werden diese Komplexe wieder zu $[\text{Pt-5}]^{4-}$ reduziert, während aus H_2O_2 molekularer Sauerstoff gebildet wird. Jetzt muß dieser Schritt aber langsamer sein als die folgende Rückoxidation von $[\text{Pt-5}]^{4-}$ zu $[\text{Pt-5XX}]^{4-}$ durch Wasserstoffperoxid. Damit wird ein Zyklus erzeugt, der so lange durchlaufen wird, bis die Wasserstoffperoxidkonzentration in der Lösung gering ist.

Es hängt dann vom molaren Verhältnis des eingesetzten Nitrils zu H_2O_2 ab, an welchem Punkt die Reaktion stoppt. Berechnet man den Verbrauch an Peroxid für einen Zyklus, so sind es 4 Moleküle, die benötigt werden, um ein Nitril zu hydrolysieren und von $[\text{Pt-5}]^{4-}$ zu $[\text{Pt-5}]^{4-}$ kommen. Ist der Überschuß an Wasserstoffperoxid genügend groß, so müßte am Ende der Reaktion eher wieder Platin(II)-Porphyrinat stehen. In der Reaktionsmischung wird eine vollständige Oxidation zu $[\text{Pt-5}(\text{NC}\{\text{OH}\}\text{R})(\text{OH})]^{4-}$ daher nur beobachtet, wenn das Nitril in einem großen Überschuß vorliegt. Die möglichen Abläufe der Reaktionen sind in Abb. 3.4 dargestellt. Die wichtigste Abbaureaktion von Wasserstoffperoxid ist vermutlich die direkte Rückreduktion von $[\text{PtO}(\text{tpps}_4)]^{4-}$ zu $[\text{Pt-5}]^{4-}$.

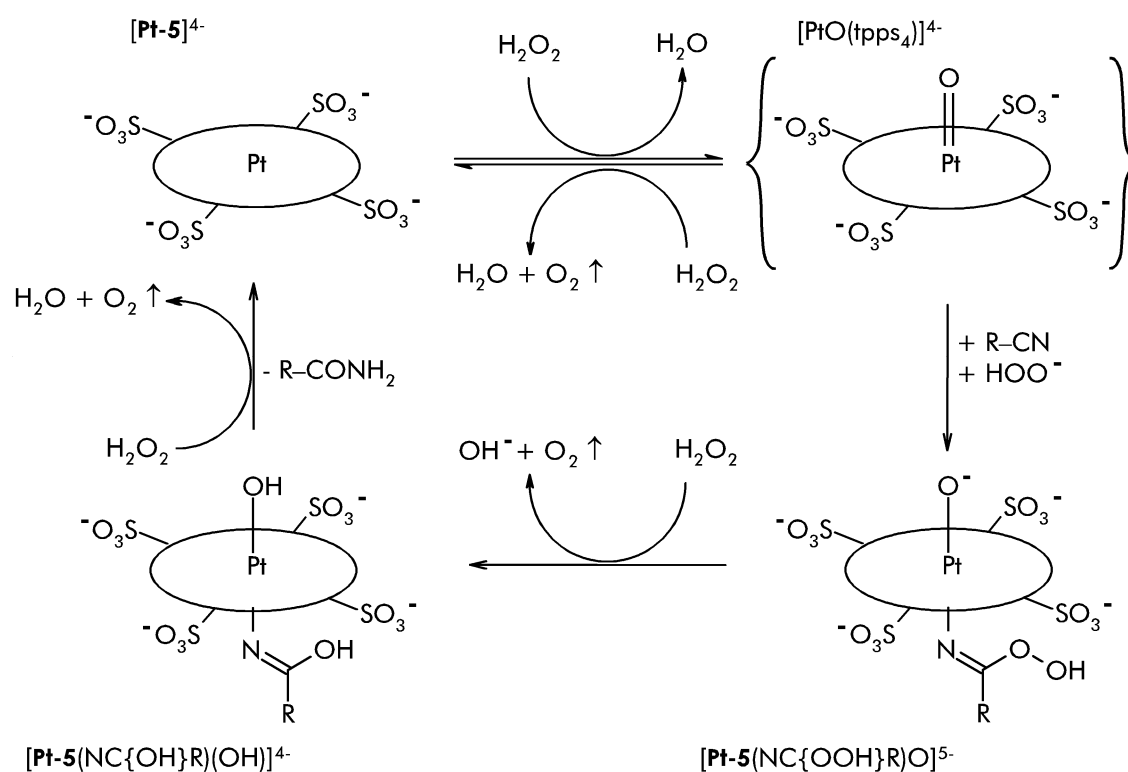


Abb. 3.4: Reaktionszyklus für die Hydrolyse eines Nitrils und die Zersetzung von Wasserstoffperoxid bei der Oxidation von $[\text{Pt-5}]^{4-}$.

Faßt man den gesamten Prozeß als Katalyse auf, so ist es zwar eine effektive Reaktion zur Bildung von Carbonsäureamiden aus den entsprechenden Nitrilen. Die parallele Zersetzung von Wasserstoffperoxid ist dabei aber ein großer Nachteil. Bedenkt man die Kosten, so ist der minimale Einsatz von 4 mol Wasserstoffperoxid pro 1 mol Nitril einfach zu groß. Die Herstellung von $K_4[\text{Pt-5}]$ ist dabei noch nicht einmal berücksichtigt. Die Hydrolyse von Nitrilen unter Verwendung von $K_4[\text{Pt-5}]$ als Katalysator ist daher in den meisten Fällen nicht sinnvoll.

Aus katalytischer Sicht ist die Oxo-Platin(IV)-Spezies $[\text{PtO}(\text{tpps}_4)]^{4-}$ besonders interessant, da diese für Sauerstoffübertragungsreaktionen durchaus geeignet sein könnte.¹⁵³ So gesehen ist die beschriebene Wasserstoffperoxidzersetzung das einfachste Beispiel für eine solche Reaktion. Diese reaktive Zwischenstufe läßt sich jedoch nicht abfangen und nutzen, wenn mehr oder weniger stabile Platin(IV)-Komplexe wie hier mit den Nitrilen gebildet werden. Aus allen Experimenten läßt sich folgern, daß die größte Stabilisierung im pH-Wert-Bereich von 7 bis 9 zu erwarten ist. Bei niedrigen Werten unter pH 5 wird ohne Zusatz eines koordinierenden, anionoiden Axialliganden keine Oxidation zu Platin(IV) beobachtet. Bei hohen pH-Werten über 10 ist die Zersetzung von H_2O_2 zu stark begünstigt. Arbeitet man jedoch in einem „geeigneten“ Puffer, der eigentlich optimal zur Stabilisierung sein müßte, wie Hydrogencarbonat (Versuch 42), so bilden sich erneut nur Platin(IV)-Komplexe, die Wasserstoffperoxid zersetzen. Die strukturelle Ähnlichkeit von $(\text{HO})\text{OCO}^-$ mit $\text{R}(\text{HO})\text{CN}^-$ läßt eine entsprechende Zusammensetzung $K_4[\text{Pt-5}(\text{OC}\{\text{OH}\}\text{O})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OH}$) vermuten. Mit einer weiteren, strukturell vergleichbaren Verbindung, dem Cyanat, lassen sich daher auch Platin(IV)-Komplexe, vermutlich des Typs $K_4[\text{Pt-5}(\text{NCO})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OH}$), darstellen (Versuch 43). Es konnte daher keine Anwendung für eine katalytische Nutzung als Sauerstoffüberträger gefunden werden (Gl. 3-3).

