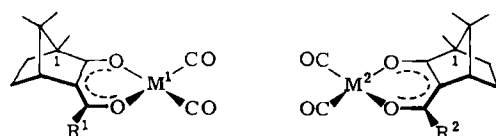


Konstruktion einer alternierenden (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Columnarstruktur über ein Quasiracemat**

Von Volker Schurig*, Wolfgang Pille und Werner Winter

Am Beispiel des chiralen, quadratisch-planaren d⁸-Metallchelats Dicarboxylrhodium(I)-3-trifluoracetylcampherat **1**^[1a] wurde kürzlich über einen auffälligen Einfluß der relativen Händigkeit der β -Diketonatliganden auf kooperative Phänomene im Kristallverband berichtet^[1b]: So werden die gleichartig konfigurierten Moleküle in den kristallinen gelben Enantiomeren von **1** unter *zickzack*-Anordnung der Metallatome gepackt, die entgegengesetzt konfigurierten Moleküle im kristallinen rot-grünen (dichroitischen) Racemat hingegen unter Bildung einer Columnarstruktur mit eindimensionaler Metallatomkette gestapelt.



(1S)-**1**: R¹ = CF₃, M¹ = Rh
(1R)-**2**: R² = CH₃, M² = Rh
(1R)-**3**: R² = CF₃, M² = Ir

Es wurde diskutiert^[1b], den dirigierenden Einfluß der heterochiralen Liganden im Racemat zum gezielten Aufbau hochgeordneter Festkörperstrukturen mit alternierenden molekularen Eigenschaften zu nutzen, wobei sich *Quasienantiomere* ähnlicher Struktur „reißverschlußartig“ zu stabilen *Quasiracematen* („aktive Racemate“^[2]) zusammenfügen sollten.

Nachdem aus gelbem Dicarboxylrhodium(I)-(1R)-3-acylcampherat (1R)-**2** und gelbem Dicarboxylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** ein rot-grünes (dichroitisches) Quasiracemat gewonnen werden konnte, versuchten wir, auch eine Columnarstruktur mit homologen, alternierend angeordneten Zentralatomen aufzubauen. Bei Mischung äquimolarer Mengen des gelben kristallinen Quasienantiomers Dicarboxylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** und des ebenfalls gelben kristallinen Quasienantiomers entgegengesetzter Konfiguration Dicarboxyliridium(I)-(1R)-3-trifluoracetylcampherat (1R)-**3** bildet sich aus der Lösung (*n*-Hexan) oder durch langsame Festkörperreaktion spontan ein kristallines schwarz-violettes (dichroitisches) Quasiracemat.

Die Kristallstruktur des Quasiracemats (1S)-**1**/(1R)-**3** (Raumgruppe C₂, *a* = 27.808(8), *b* = 9.384(3), *c* = 13.486(3) Å, β = 117.57(2)°, *Z* = 4 für die dimere Einheit)^[3a] steht in enger Beziehung zu der des Racemats (1S)-**1**/(1R)-**1** (Raumgruppe C₂/c, *a* = 24.726(1), *b* = 9.365(1), *c* = 13.447(1) Å, β = 91.56(1)°, *Z* = 8)^[3b]: Die *b*- und *c*-Achse sind in Quasiracemat und Racemat ähnlich lang, während die verlängerte *a*-Achse im Quasiracemat der [101]-Achse im Racemat entspricht. In beiden Columnarstrukturen (Fig. 1) stapeln sich *anti*-orientierte racemische bzw. quasiracemische Molekülpaaire (*R,S*) dergestalt, daß insgesamt eine alternierende Ligandenanordnung (*R,R,S,S*) ∞ entlang der *c*-Kristallachse resultiert^[4]. Bei Mischung der reinen

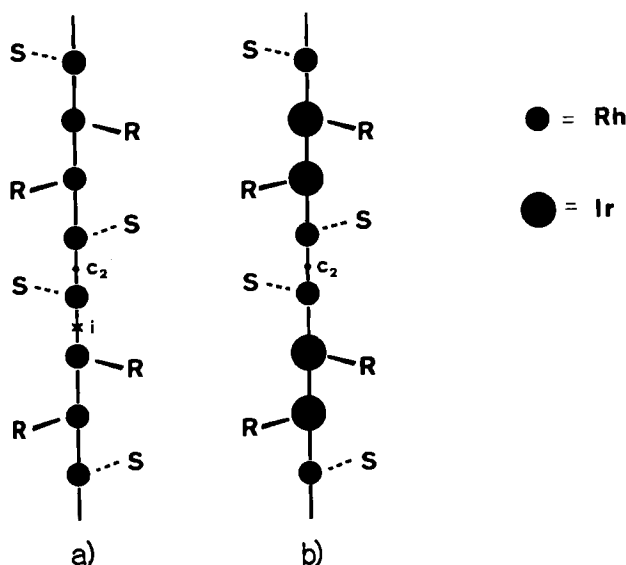


Fig. 1. Konstruktion einer alternierenden (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Columnarstruktur (b) durch Steuerung chiraler Liganden: Strukturvergleich zwischen a) Racemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**1** (1 : 1)] und b) Quasiracemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**3** (1 : 1)].

Quasienantiomere (1S)-**1** und (1R)-**3** entsteht also das Quasiracemat als *hochgeordnete* Columnarstruktur mit eindimensionaler (Rh,Rh,Ir,Ir) ∞ -Kette der Zentralatome. Die Rh-Rh-, Ir-Ir- und Rh-Ir-Abstände betragen 3.36, 3.36 bzw. 3.43 (± 0.02) Å. Die Metallkette ist im Quasiracemat nicht strikt linear, da die Rh-Rh- und Ir-Ir-Einheiten im Kristallgitter geringfügig versetzt angeordnet sind; der Abstand zwischen den Achsen, die jeweils alle Rh- bzw. Ir-Atome enthalten, beträgt 0.6 Å.

Die aufgrund der Händigkeit der Moleküle erzwungene paarweise Stapelung im kristallinen Quasiracemat repräsentiert einen neuen Typ eindimensionaler Metallketten^[5]. Die gezielte Herstellung von Quasiracematen erscheint daher als Methode zur Konstruktion kollektiver Festkörperstrukturen mit alternierenden molekularen Parametern vielversprechend.

Eingegangen am 1. Dezember 1982 [Z 214]

- [1] a) V. Schurig, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 736; b) *Angew. Chem.* 93 (1981) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 807.
- [2] M. Delepine, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 519.
- [3] a) Nonius CAD4, Mo $\kappa\alpha$ (Graphit-Monochromator), 1697 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.077$ (Rh,Ir anisotrop). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50354, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) F. Frolow, D. Rabinovich, V. Schurig, noch unveröffentlicht.
- [4] Eine ähnliche Anordnung von Quasienantiomeren in einem „aktiven Racemat“ [2] wurde im System [(+)-Co(en)]₂, (-)-Cr(en)₂Cl₆·6.1 H₂O röntgenographisch nachgewiesen (P. A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat, P. Herpin, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 194).
- [5] Andere Beispiele alternierender Columnarstrukturen vgl. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 1; J. A. Ibers, L. J. Pace, J. Martinson, B. M. Hoffmann, *Struct. Bonding (Berlin)* 50 (1981) 1; zit. Lit.

Isotopeneffekte bei der Niederdruck-, Hochdruck- und Dünnschichtchromatographie der Lanthanoiden

Von Alfons Hufnagel und Hermann Specker*

Bei der HPLC der Lanthanoiden konnten wir bei den Isotopen Samarium-154 und Samarium-144 einen Isoto-

[*] Prof. Dr. V. Schurig, W. Pille, Prof. Dr. W. Winter [*]
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[*] Röntgen-Strukturanalyse.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Specker, Dr. A. Hufnagel
Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1