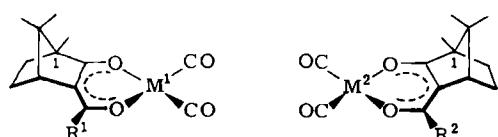


Konstruktion einer alternierenden $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -Columnarstruktur über ein Quasiracemat**

Von Volker Schurig*, Wolfgang Pille und Werner Winter

Am Beispiel des chiralen, quadratisch-planaren d^8 -Metallchelats Dicarbonylrhodium(I)-3-trifluoracetylcampherrat **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**: $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{M}^1 = \text{Rh}$
 (1R)-**2**: $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{M}^2 = \text{Rh}$
 (1R)-**3**: $\text{R}^2 = \text{CF}_3$, $\text{M}^2 = \text{Ir}$

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 Dicarbonylrhodium(I)-(1R)-3-acetylcampherat (1R)-**2** und gelbem Dicarbonylrhodium(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 Dicarbonylrhodium(I)-(1S)-3-trifluoracetylcampherat (1S)-**1** und des ebenfalls gelben kristallinen Quasienantiomers entgegengesetzter Konfiguration Dicarbonyliridium(I)-(1R)-3-trifluoracetylcampherat (1R)-**3** bildet sich aus der Lösung (*n*-Hexan) oder durch langsame Festkörperreaktion spontan ein kristallines schwarz-violette (dichroitische) Quasiracemat.

Die Kristallstruktur des Quasiracemats (1S)-**1**/(1R)-**3** (Raumgruppe C_2 , $a = 27.808(8)$, $b = 9.384(3)$, $c = 13.486(3)$ Å, $\beta = 117.57(2)^\circ$, $Z = 4$ für die dimere Einheit)^[3a] steht in enger Beziehung zu der des Racemats (1S)-**1**/(1R)-**1** (Raumgruppe C_2/c , $a = 24.726(1)$, $b = 9.365(1)$, $c = 13.447(1)$ Å, $\beta = 91.56(1)^\circ$, $Z = 8$)^[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 Molekülpaares (*R,S*) dergestalt, daß insgesamt eine alternierende Ligandenanordnung (*R,R,S,S*) $_{\infty}$ entlang der *c*-Kristallachse resultiert^[4]. Bei Mischung der reinen

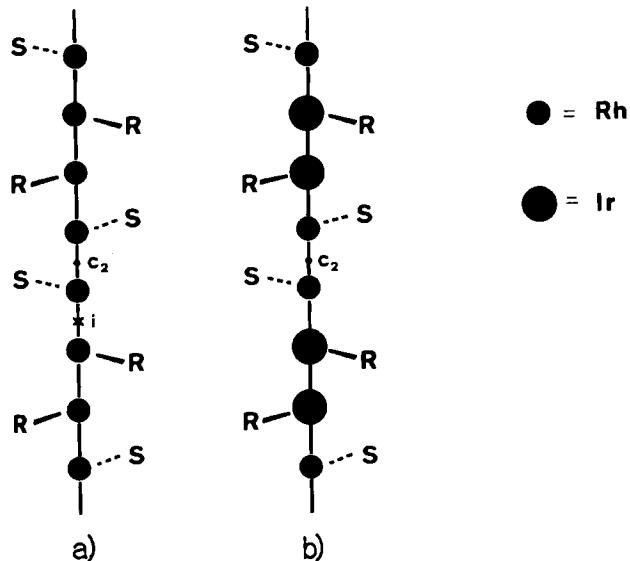


Fig. 1. Konstruktion einer alternierenden $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -Columnarstruktur (b) durch Steuerung chiraler Liganden: Strukturvergleich zwischen a) Racemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**1** (1:1)] und b) Quasiracemat [hergestellt aus (1S)-**1** und (1R)-**3**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

Quasienantiomere (1S)-**1** und (1R)-**3** entsteht also das Quasiracemat als *hochgeordnete* Columnarstruktur mit eindimensionaler $(\text{Rh},\text{Rh},\text{Ir},\text{Ir})_{\infty}$ -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. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 807.
- [2] M. Delapine, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 519.
- [3] a) Nonius CAD4, Mo_{Kα} (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. Frolov, D. Rabinovich, V. Schurig, noch unveröffentlicht.
- [4] Eine ähnliche Anordnung von Quasienantiomeren in einem „aktiven Racemat“ [2] wurde im System [(+)-Co(en)₃, (-)-Cr(en)₃]Cl₆·6.1 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. Marston, 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. H. Specker, Dr. A. Hufnagel
 Lehrstuhl Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[*] 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.