

- den Nachweis von funktionellen Gruppen zwar erleichtert, die Unterscheidung von Spezies mit unterschiedlicher Zahl derartiger Basisfragmente z. B. aber erschwert (A. Müller, M. Ohm, H. Bögge, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [24] K. H. Tytko, B. Schönfeld, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 471; K. H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 330.
- [25] B. Krebs, J. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32*, 1697; B. Krebs, S. Stiller, K. H. Tytko, J. Mehmke, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 883.
- [26] P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1363.
- [27] Siehe beispielsweise: I. Oppenheimer, K. E. Schuler, G. H. Weiss in *Encyclopedia of Physics*, 2. Aufl. (Hrsg: R. G. Lerner, G. L. Trigg), VCH, New York, **1991**, S. 1177.
- [28] W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2963.
- [29] *The Surface Science of Metal Oxides* (Hrsg: V. E. Henrich, P. A. Cox), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1995**.
- [30] W. Biltz, W. Geibel, *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen Math. Phys. Kl.* **1906**, *141*.
- [31] A. Müller, C. Serain, A. Herrmann, W. Eimer, T. Hellweg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1095.

bei $\delta = 6.46$ –6.39 (m, 12 H) und 6.29 (dd, $J = 1.4$, 7.4 Hz, 6 H) sowie ein breites Signal für die Protonen der Ethylenbrücken bei $\delta = 2.80$ (12 H). Bei 194 K ist dieses Signal zu zwei Multiplets bei $\delta = 3.25$ (6 H) und 2.31 (6 H) aufgespalten. Aus der Koaleszenztemperatur (233 K) wurde die Energiebarriere ΔG^\ddagger für die Racemisierung der beiden chiralen oktaedrisch koordinierten Titan(IV)-Zentren zu 10.3 kcal mol⁻¹ bestimmt.

In Abbildung 1a ist die Struktur des Tetraanions $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^{4-}$ im Festkörper dargestellt^[7]. $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^{4-}$ liegt, wie erwartet, als chirales Helicat vor. Zwei der Liganden **1** sind schraubenförmig angeordnet und übertragen hierdurch die chirale Information von einem Titan(IV)-Zentrum zum anderen. Der dritte Ligand ist annähernd linear. Anhand dieser Ergebnisse wird also deutlich, daß es durchaus möglich ist, die Bildung von chiralen Verbindungen durch Selbstorganisation von achiralen Komponenten zu steuern^[8]. Einfache Veränderungen mit konformativen Konsequenzen beeinflussen dabei die Diastereoselektivität der Reaktion und führen dazu, daß ausschließlich ein Diastereomer gebildet wird.

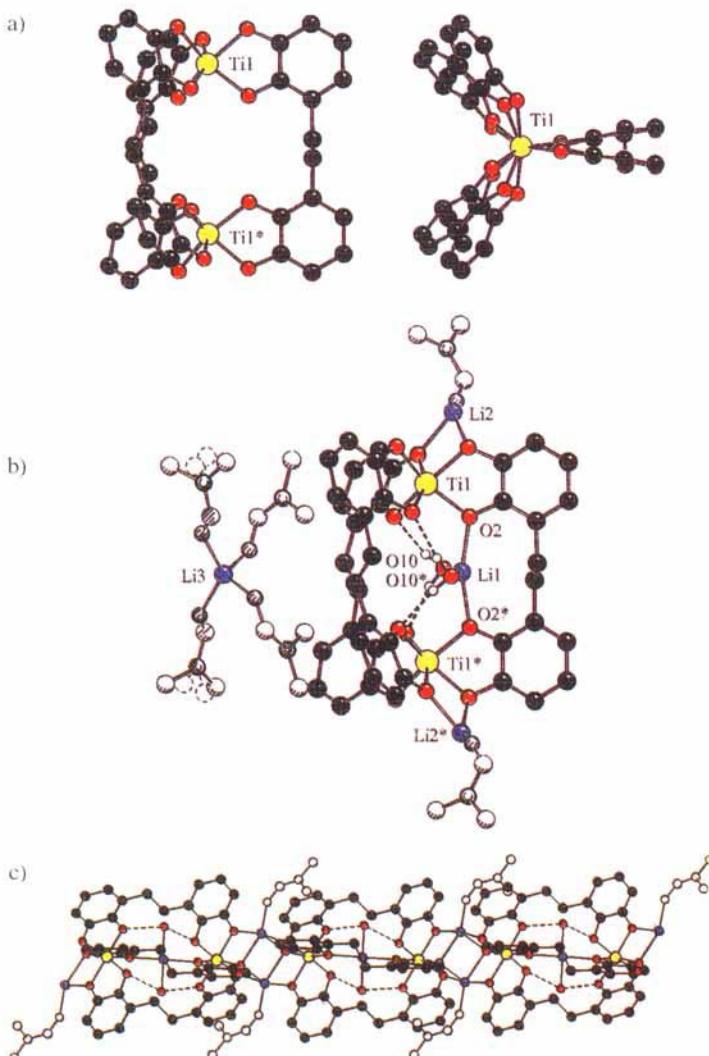


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$. a) Das Tetraanion $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^{4-}$, links: Seitenansicht, rechts: Blick entlang der Ti-Ti-Achse; b) monomere Einheit; c) polymere Struktur im Festkörper. Schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Titan, blau: Lithium; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur H-Atome, die Wasserstoffbrücken bilden, wiedergegeben; Lösungsmittelmoleküle sind nicht farbig dargestellt; Fehlordinungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

Stabilisierung einer ungewöhnlichen Koordinationsgeometrie von Li^+ im Inneren eines cryptandartigen Helicats**

Markus Albrecht* und Sirpa Kotila

Die Bildung von chiralen, dreisträngigen Helicaten durch metallgesteuerte Selbstorganisation von linearen Oligodonorliganden verläuft mit hoher Stereoselektivität^[1–3]. Kürzlich haben wir über das erste Beispiel für ein achirales „meso-Helicat“ berichtet, das aus drei Bis(brenzkatechinato)-Liganden und zwei Titan(IV)-Ionen gebildet wird^[4]. Wir nahmen an, daß das *meso*-Helicat wegen der Zickzack-Konformation der Alkylbrücken zwischen den koordinierenden Einheiten im Vergleich zum „traditionellen“ Helicat bevorzugt gebildet wird. Eine Brücke mit einer geraden Zahl von Methylengruppen sollte demnach zur Bildung des Helicats und eine mit einer ungeraden Zahl zum *meso*-Helicat führen. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir nun einen zweikernigen, dreisträngigen Titan(IV)-Komplex mit $(\text{CH}_2)_2$ -verbrückten koordinierenden Gruppen hergestellt.

$\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ wird durch Selbstorganisation aus 3,3'-Ethan-1,2-diybis(1,2-benzoldiol) **1**– H_4 ^[5] (3 Äquiv.) und $[\text{TiO}(\text{acac})_2$] (2 Äquiv.; acac = Acetylacetonat) in Gegenwart von Lithiumcarbonat (2 Äquiv.) als Base quantitativ erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch ($[\text{D}_4]\text{Methanol}$) läßt sich nur ein Diastereomer von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ nachweisen^[6]. Anhand der Spektren ist keine Aussage darüber möglich, ob die Verbindung die Helicat- oder die *meso*-Helicatstruktur aufweist^[6]. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen Einheiten

[*] Dr. M. Albrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Wilstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/698529

Dr. S. Kotila
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Finnischen Akademie gefördert. Wir danken Dr. H. Rötteler (NMR), Frau B. Wibbeling (Kristallstrukturanalyse), Dr. R. Fröhlich (Kristallstrukturanalyse) und Dr. D. Röttger (CSD-Recherche) für ihre Hilfe.

Anders als in mehrkernigen Koordinationsverbindungen mit linearen Stickstoffdonorliganden (z. B. Oligo-2,2'-bipyridinen)^[2] haben die Brenzkatechinato-Komplexe zusätzliche freie Elektronenpaare an den Donoratomen. Im Festkörper und in Lösung können diese daher analog zu Cryptanden Alkalimetall-Ionen binden^[9, 10]. So schließt $[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^{4-}$ im Kristall eines der Lithium-Gegenionen in seinem Inneren ein und erzwingt dabei eine außergewöhnliche Koordinationsgeometrie (Abb. 1 b). Das Lithiumatom verbrückt die beiden inneren Sauerstoffatome des linear angeordneten Bis(brenzkatechinato)-Liganden **1**, wobei der Winkel $\text{O}2\text{-Li1-O}2^*$ $164.2(5)^\circ$ beträgt. Freie Bindungsstellen an diesem Li^+ -Ion werden durch zwei Wassermoleküle abgesättigt, die zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen jeweils zu den inneren Sauerstoffatomen der helical angeordneten Liganden im Inneren des Käfigs fixiert sind. Der Winkel $\text{O}10\text{-Li1-O}10^*$ beträgt $148.7(6)^\circ$. Man erkennt, daß Li1 nicht, wie erwartet, tetraedrisch koordiniert ist, sondern verzerrt quadratisch-planar oder trigonal-prismatisch (mit einem fehlenden äquatorialen Liganden). Die freie äquatoriale Position wird dabei von der Ethylenbrücke des linear angeordneten Liganden **1** blockiert ($\text{Li1-C7(Brücke) 2.78(1)^\circ}$).

Einige seltene Beispiele für Verbindungen mit quadratisch-planar koordiniertem Lithium wurden beschrieben. So weist Lithium eine planar tetrakoordinierte Koordinationsgeometrie in Porphyrin^[11] oder Phthalocyanin-Komplexen^[12] und in Bis(acetylacetonato)-Komplexen^[13] auf. Im Fall von $[\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2\} \subset \{\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3\}]^{3-}$ resultiert die ungewöhnliche Struktur aus den sterischen Gegebenheiten des Hohlraums. Die inneren Sauerstoffatome des lithiumkoordinierenden Liganden sind 4.01 \AA voneinander entfernt. Zu einer bindenden Wechselwirkung kann es nur kommen, wenn sich der $\text{O}2\text{-Li1-O}2^*$ -Winkel aufweitet. Durch den dabei entstehenden sterischen Druck werden die beiden Wassermoleküle nach außen gedrängt. Die erhaltene, ungewöhnliche Geometrie wird durch die Bildung von H-Brücken stabilisiert. Nur durch diese Kombination aus sterischen Effekten und stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen kann hier die verzerrt quadratisch-planare Geometrie erreicht werden. Versuche, den Einschluß von Lithium-Kationen in Lösung nachzuweisen, waren nicht erfolgreich. Im ^6Li -NMR-pekturm (Methanol/[D₄]Methanol (1/1), 58.9 MHz) von $^6\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$ tritt im Temperaturbereich 193–300 K nur ein Signal bei $\delta = 0.92$ auf. Dies deutet darauf hin, daß ein bezüglich der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen im Käfig gebundenen und solvatisierten Lithium-Ionen stattfindet.

Außer Li1 sind im Kristall zwei weitere Lithium-Kationen exohedral über die Sauerstoffatome an die beiden „Enden“ des Tetraanions gebunden. Diese beiden Ionen sind jeweils über ein DMF-Molekül verbrückt, so daß im Festkörper ein unendliches Polymer vorliegt (Abb. 1 c)^[14], und haben trigonal-bipyramidal Koordinationsgeometrien. Das verbleibende vierte Lithiumatom ist tetraedrisch von vier DMF-Molekülen umgeben.

Wir konnten zeigen, daß der stereochemische Verlauf des Selbstorganisationsprozesses von achiralen Komponenten durch deren Konformation gesteuert werden kann. Die hierbei gebildeten Aggregate können als Rezeptoren für kleine Moleküle (H_2O) und Ionen (Li^+) fungieren, was zur Bildung außergewöhnlicher Koordinationsgeometrien im Inneren des Hohlraums führen kann. Die hier diskutierten Ergebnisse deuten auf Analogien zur Funktion von Enzymen und Antikörpern, die die ungewöhnlichen Geometrien reaktiver Zwischenstufen durch eine Kombination aus stereoelektronischen Effekten und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen im Inneren eines geeigneten Hohlraums stabilisieren^[15].

Eingegangen am 11. Januar 1996 [Z 8711]

Stichworte: Brenzkatechin · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Titanverbindungen

- [1] Übersichtsartikel: D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229; E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013, zit. Lit.
- [2] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490; G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *ibid.* **1992**, *104*, 1626 bzw. **1992**, *31*, 1622; R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* **1993**, *105*, 764 bzw. **1993**, *32*, 703; K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10444; D. Zurita, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1143; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491.
- [3] D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540; E. J. Corey, C. L. Cywin, M. C. Noe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 69; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [4] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134.
- [5] M. Albrecht, *Synthesis* **1996**, 230.
- [6] $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]$: ^{13}C -NMR (100 MHz, Breitband, DEPT, [D₄]Methanol): $\delta = 158.9$ (C), 157.5 (C), 128.0 (C), 120.4 (CH), 118.4 (CH), 110.7 (CH), 32.6 (CH₂); UV/Vis (Methanol): $\lambda = 209$, 274, 363 nm; Positiv-Ionen-FAB-MS (Glycerin): *m/z*: 839 [$\text{H}_3\text{Li}_2[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^+$], 845 [$\text{H}_2\text{Li}_3[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^+$], 851 [$\text{HLi}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3]^+$]; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Li}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{MeOH}$ (1118.6): C 50.47, H 5.59; gef.: C 50.16, H 5.54.
- [7] Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{Li}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ wurden durch Diffusion von Ether in eine Lösung der Verbindung in DMF/Wasser (10/1) erhalten; $\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_{26}\text{Ti}_2$, $M_r = 1324.83$, braun-gelbe Plättchen ($0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$), monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 1208.7(2)$, $b = 2280.0(3)$, $c = 2337.2(2)$ pm, $\beta = 100.26(1)^\circ$, $V = 6338 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2776$, $T = -100^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.388 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.3 \text{ cm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur ($C_{\text{min/max}} = 0.940/0.999$), Enraf-Nonius-MACH3-Diffraktometer, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, ω -2θ-Scan, 5504 gemessene Reflexe ($\pm h$, $-k$, $+l$), $2\theta_{\text{max}} = 49^\circ$, 5363 unabhängige und 3066 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 449 verfeinerte Parameter, $R = 0.050$, $wR^2 = 0.122$, Restelektronendichte max./min. 0.50/–0.36 e Å^{–3}. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-86) und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93), H-Atome wurden berechnet und isotrop als „Riding Atoms“ verfeinert, die Positionen der H-Atome des Kristallwassers wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Monomer und die andere Hälfte wird durch die Symmetrieroberation $-x$, y , $0.5 - z$ generiert. Ein DMF-Molekül ist fehlgeordnet (59:41) und wurde mit geometrischen Restraints verfeinert. Die Abbildungen wurden mit dem Programm SCHA-KAL erstellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404667 angefordert werden.
- [8] Ein weiteres Beispiel für die diastereoselektive Selbstorganisation von achiralen Komponenten: R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179.
- [9] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90.
- [10] M. Albrecht, H. Röttle, P. Burger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2707.
- [12] H. Sugimoto, M. Mori, M. Masuda, T. Taga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 962.
- [13] F. A. Schröder, H. P. Weber, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1745; R. J. Morris, G. S. Girolami, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2001.
- [14] F. E. Hahn, M. Keck, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1402.
- [15] Siehe z. B.: P. G. Schulz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, *269*, 1835.