

einem „Dimer-von-Clustern“ führt. Im Gegensatz dazu sind bei L1 die Eigenschaften (1) und (2) gekoppelt (nicht unabhängig), so daß die 6,6"-Verknüpfung den neuen Clustertyp von Komplex 1 ergibt.

Zweifelloos besteht auf diesem Gebiet der supramolekularen Chemie ein großes Potential für den Einsatz von programmierten Polypyridyl- und verwandten Liganden gegenüber Metallclustern – in Ergänzung zur bereits verbreiteten Verwendung von einkernigen Metallzentren. Vielleicht wird es unter anderem mit Hilfe eines derartigen Ansatzes möglich sein, die oft ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften von Metallclustern mit den Selbstorganisationsphänomenen aus der supramolekularen Chemie zu vereinen.

Experimentelles

[Mn₃O₂(O₂CMe)₄(L1)₂](ClO₄)₂ 1: Festes L1 (0.30 g, 0.90 mmol) wurde unter Rühren zu einer rotbraunen Lösung von [Mn₃O₂(O₂CMe)₄(py)₃](ClO₄) (0.52 g, 0.60 mmol) in MeCN (60 mL) gegeben, was eine rasche Farbänderung zu Dunkelrotbraun hervorrief. Die Lösung wurde 12 h gerührt, filtriert und das Filtrat mit einem gleichgroßen Volumen THF überschichtet. Nach einigen Tagen hatten sich dunkelrotbraune Kristallblöcke von 1 · 2thf gebildet; diese Formulierung ergab sich aus kristallographischen Befunden, während die Analyse des getrockneten Feststoffs zu 1 · thf · 2H₂O führte. Ausbeute 46%. Anal.: ber. (gef.) für C₅₆H₆₀N₈O₂₁Cl₂Mn₄: C 45.70 (45.87), H 4.11 (3.96), N 7.61 (7.67), Mn 14.93 (14.99) %.

[Mn₃O₂(O₂CET)₄(L2)₂](ClO₄)₂ 2: Festes L2 (0.10 g, 0.30 mmol) wurde unter Rühren zu einer rotbraunen Lösung von [Mn₃O₂(O₂CET)₄(py)₃](ClO₄) (0.19 g, 0.20 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) gegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, filtriert und das Filtrat mit einem gleichgroßen Volumen Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen wurden dunkelrote Kristalle von 2 · 4CH₂Cl₂ · xC₆H₁₄ isoliert; diese Formulierung ergab sich aus kristallographischen Befunden, während die Analyse des getrockneten Feststoffs dem lösungsmittelfreien Zustand entsprach. Ausbeute 65%. Anal.: Ber. (gef.) für C₄₀H₁₁₄N₈O₄₀Cl₂Mn₄: C 43.97 (44.04), H 4.67 (4.53), N 4.56 (4.66), Mn 17.88 (17.92) %.

Eingegangen am 13. Dezember 1995 [Z 8643]

Stichworte: Carboxylatkomplexe · Cluster · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* 1993, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 703; b) E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 990.
- [3] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7440.
- [4] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 1843.
- [5] T.-M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 557.
- [6] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. Van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* 1983, 7, 413.
- [7] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1987, 84, 2565.
- [8] a) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* 1993, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 69; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *ibid.* 1994, 106, 2432 bzw. 1994, 33, 2284.
- [9] a) M.-T. Youinou, R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2144; b) M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* 1992, 104, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 733.
- [10] K. T. Potts, K. A. Gheysen Raiford, M. Keshavarz-K., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2793.
- [11] a) E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 771; b) E. C. Constable, *Tetrahedron* 1992, 48, 10013; *Prog. Inorg. Chem.* 1994, 42, 67; c) E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1256; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 1675; d) E. C. Constable, R. Chotalia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 64.
- [12] H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 301, zit. Lit.
- [13] a) M. W. Wemple, D. M. Adams, K. S. Hagen, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1591; b) H.-L. Tsai, S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2503.
- [14] T. Garber, S. Van Wallendaal, D. P. Rillema, M. Kirk, W. E. Hatfield, J. H. Welch, P. Singh, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2863.
- [15] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* 1988, 71, 1511.

- [16] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5703.
- [17] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2086.
- [18] Kristalldaten für 1 · 2THF: C₅₂H₄₈N₈O₁₈Cl₂Mn₄ · 2C₄H₈O, triklin, *P*₁, *T* = -169 °C, *a* = 12.017(2), *b* = 12.197(2), *c* = 12.343(2) Å, *α* = 73.29(1), *β* = 78.02(1), *γ* = 68.36(1)°, *V* = 1600.1 Å³, *Z* = 1, 6° ≤ 2θ ≤ 45°. 4176 unabhängige Reflexe, 3757 unabhängige Reflexe mit *F* > 2.33σ(*F*); *R*(*F*) = 0.0448, *R*_w(*F*) = 0.0419. – Kristalldaten für 2 · 4CH₂Cl₂ · xC₆H₁₄: C₉₀H₁₁₄N₈O₄₀Cl₂Mn₄ · 4CH₂Cl₂ · xC₆H₁₄, monoklin, *C*2/*c*, *T* = -164 °C, *a* = 22.189(4), *b* = 32.402(6), *c* = 22.521(4) Å, *β* = 115.60(1)°, *V* = 14602 Å³, *Z* = 4, 6° ≤ 2θ ≤ 45°. 9508 unabhängige Reflexe, 5341 unabhängige Reflexe mit *F* > 4σ(*F*); *R*(*F*) = 0.0914, *R*_w(*F*²; alle Daten) = 0.1777. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-52“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [19] a) M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5055; b) M. L. Kirk, M. K. Chan, W. H. Armstrong, E. I. Solomon, *ibid.* 1992, 114, 10432; c) H. Sakiyama, K. Tokuyama, Y. Matsumura, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 2329; d) H. Kawasaki, M. Kusunoki, Y. Jayashi, M. Suzuki, K. Munezawa, M. Suenaga, H. Senda, A. Uehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 1310; e) C. Philouze, G. Blondin, J.-J. Girerd, J. Guilhem, C. Pascard, D. Lexa, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8557; f) G. Haselhorst, K. Wieghardt, *J. Inorg. Biochem.* 1995, 59, 624.
- [20] E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2549.

Nichtlineares Temperaturverhalten von Produktverhältnissen bei Selektionsprozessen**

Detlef Heller*, Helmut Buschmann und Hans-Dieter Scharf

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit langem ist für selektive Reaktionen bekannt, daß die logarithmische Auftragung des Produktverhältnisses gegen den Kehrwert der Temperatur nicht immer ein lineares Verhalten ergibt^[1–3]. Die Tatsache, daß die Selektivität einer Reaktion mit fallender Temperatur nicht monoton zunehmen muß, sondern statt dessen auch temperaturabhängige Extremwerte annehmen kann, ist für das Erreichen hoher Selektivitäten von großer praktischer Bedeutung. Darüber hinaus kann die Interpretation der Temperaturabhängigkeit Hinweise zum Mechanismus einer Reaktion liefern^[3].

Die Temperaturabhängigkeit wurde am Beispiel der Paternò-Büchi-Reaktion detailliert untersucht, was zum empirisch abgeleiteten Isoinversionsprinzip führte^[4]. Danach wechselt am Inversionspunkt der zwei etwa linearen Bereiche, die bei der

[*] Dr. D. Heller

Max-Planck-Gesellschaft
Arbeitsgruppe „Asymmetrische Katalyse“ an der Universität
Buchbinderstraße 5/6, D-18055 Rostock
Telefax: Int. + 381/4669324
E-mail: dhelle@chemie1.uni-rostock.de

Dr. H. Buschmann
Grünenthal GmbH Aachen, Forschungszentrum
Zieglerstraße 6, D-52078 Aachen

Prof. Dr. H.-D. Scharf
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen

[**] Die Autoren danken Prof. D. Haberland für anregende Diskussionen, Prof. J. Ridd, London, für die Zusendung seiner Ergebnisse und Prof. R. Selke sowie der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Arbeiten.

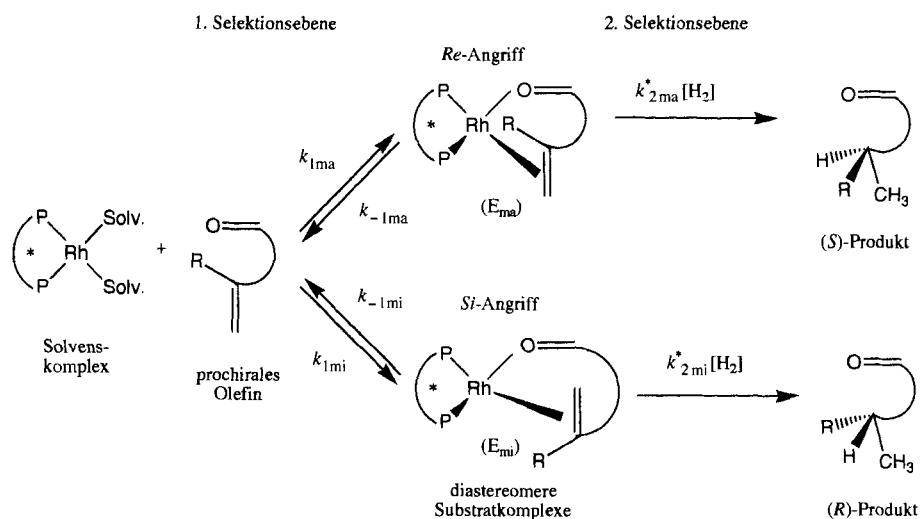
Auftragung des Logarithmus von Produktverhältnissen $[\ln(R/S)]$ gegen $1/T$ erhalten werden, die Dominanz von Aktivierungs-Enthalpiedifferenzen ($\Delta\Delta H^\ddagger$) und Aktivierungs-Entropiedifferenzen ($\Delta\Delta S^\ddagger$) für verschiedene Selektionsebenen. Aus der Differenz der $\Delta\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte vor und nach dem Inversionspunkt – hier die Inversionstemperatur T_{inv} – läßt sich nach Gleichung (a) die Isoinversionstemperatur T_i berechnen, die als charakteristische Größe die Selektivität einer Reaktion beschreibt.

$$\partial\Delta\Delta H^\ddagger = T_i \cdot \partial\Delta\Delta S^\ddagger \quad (a)$$

Da nach Ridd^[5] ein „abrupter“ Dominanzwechsel zwischen $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ eher unwahrscheinlich ist, interpretiert er die experimentell bestimmte nichtlineare Temperaturabhängigkeit der logarithmierten Produktverhältnisse als eine Verschiebung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktion bei Variation der Temperatur. Diese alternative Interpretationsmöglichkeit basiert auf einer Simulation mit empirischen Energiegrößen. Die Verschiebung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte wird auch von Sharpless für die asymmetrische Olefin-Dihydroxylierung mit OsO_4 (in Gegenwart von chiralen Basen) angenommen^[3].

Beiden scheinbar widersprüchlichen Ansätzen gemeinsam ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Bruttogeschwindigkeitskonstanten im Sinne der Eyring-Theorie^[6]. Die daraus resultierende Differenz in den freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G^\ddagger$ zwischen den zur Selektion führenden Prozessen ist auch die Basis für das stereochemische Strukturmodell nach Ugi und Ruch^[7].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, über die bisherige Darstellung und Interpretation der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit bei Selektionsprozessen hinaus die Ursache dieses Phänomens ausschließlich auf die nichtlineare Veränderung des Konzentrationsverhältnisses der Intermediate bei der Temperaturvariation zurückzuführen. Dies soll am Beispiel einer der am besten verstandenen Selektionsprozesse, der katalytischen asymmetrischen Hydrierung, erläutert werden. Nach Halpern^[8] und Brown^[9] verläuft die katalytische asymmetrische Hydrierung mit fünfgliedrigen Rh-Chelatkomplexen so wie in Schema 1 gezeigt.



Schema 1. Beispiel einer Rhodiumkomplex-katalysierten asymmetrischen Hydrierung, die zu (R)-Aminosäuren als Überschußenantiomeren führt (E_{ma} und E_{mi} = Major- bzw. Minor-Substratkomplex; k_i : Geschwindigkeitskonstanten; $k_{2ma}^*[H_2] = k_{2ma}$; $k_{2mi}^*[H_2] = k_{2mi}$).

Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf zwei diastereomere Intermediate. Diese entstehen bei Einsatz von chiralen C_2 -symmetrischen Liganden, wie beispielsweise dem von Kagan synthetisierten DIOP^[10] (Abb. 1a).

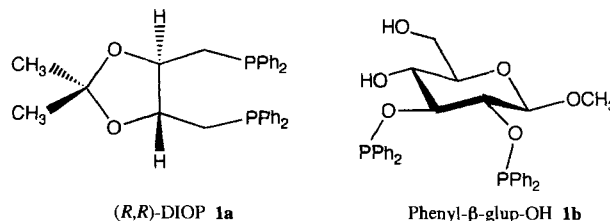


Abb. 1. Chirale Liganden für die asymmetrische Hydrierung. DIOP = 4,5-Bis(di-phenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan.

Wie in Schema 1 gezeigt, werden in der 1. Selektionsebene in einem vorgelagerten Gleichgewicht die diastereomeren Substratkomplexe E_{ma} und E_{mi} gebildet. In einer Folge von Elementarschritten – oxidative Addition von Wasserstoff, Insertion, reduktive Eliminierung – reagieren diese mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der 2. Selektionsebene zu den Enantiomeren ab. Unter Normalbedingungen ist dabei die Geschwindigkeit der oxidativen Addition als geschwindigkeitsbestimmend erkannt worden.

Das Verhältnis der enantiomeren Produkte beschreibt Gleichung (b). Während bei eingestellten vorgelagerten Gleichge-

$$\frac{R}{S} = \frac{k_{2mi}}{k_{2ma}} \cdot \frac{E_{mi}}{E_{ma}} = \frac{k_{2mi} \cdot \frac{k_{1mi}}{k_{-1mi} + k_{2mi}}}{k_{2ma} \cdot \frac{k_{1ma}}{k_{-1ma} + k_{2ma}}} \quad (b)$$

wichten ($k_{2ma} \ll k_{1ma}$ bzw. k_{-1ma} ; $k_{2mi} \ll k_{1mi}$ bzw. k_{-1mi}) für die Auftragung von $\ln(R/S)$ gegen $1/T$ prinzipiell eine Gerade ergibt, kann dies bei nur einem nicht eingestellten vorgelagerten Gleichgewicht wegen der additiven Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr der Fall sein. Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{2mi}/k_{2ma} prinzipiell zu einer linearen Temperaturabhängigkeit führt, kann die experimentell gefundene Nichtlinearität nur mit dem sich mit der Temperatur ändernden Konzentrationsverhältnis der diastereomeren Substratkomplexe zusammenhängen. Dies wird an einem Beispiel erläutert. In Tabelle 1 sind ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten für Gleichung (b) angegeben. Die Konstanten für die vorgelagerten Gleichgewichte entsprechen denen einer asymmetrischen Hydrierung und sind Lit.^[8] entnommen. Weil der thermodynamisch instabilere Minor-Substratkomplex durch eine größere Geschwindigkeitskonstante zum Überschußenantiomere reagiert, wie von Halpern im Rahmen des Major/Minor-Konzeptes gezeigt wurde^[8], sind lediglich die Werte zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die oxidative Addition k_{2mi} bzw. k_{2ma} simuliert worden.

Tabelle 1. ΔH^\ddagger - [kcal mol⁻¹] und ΔS^\ddagger -Werte [cal mol⁻¹ K⁻¹] zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten gemäß Gleichung (b).

	k_{1mi}	k_{1ma}	k_{-1mi}	k_{-1ma}	k_{2mi}	k_{2ma}
ΔH^\ddagger	6.9	4.9	13.0	13.3	8.5	13.5
ΔS^\ddagger	-17.0	-24.6	-12.9	-17.9	-27.0	-24.0

In Abbildung 2 ist die Temperaturabhängigkeit des Enantiomerenverhältnisses (R/S) dargestellt. Im Temperaturbereich von ca. -25 °C bis ca. +130 °C ist ein charakteristisches Maximum zu erkennen.

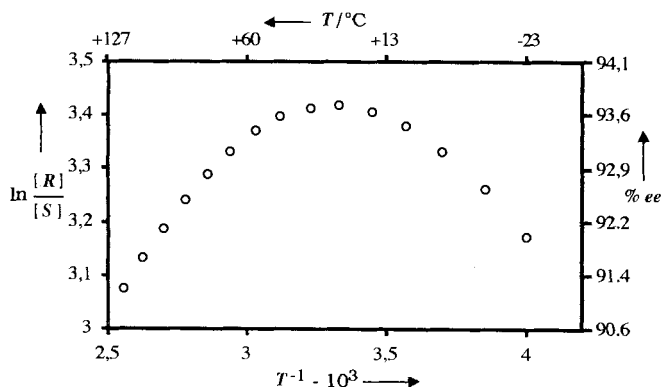
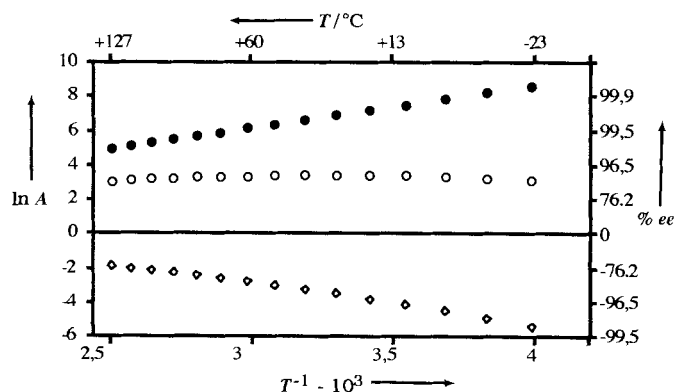


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Enantiomerenverhältnisses (mit den Konstanten aus Tabelle 1).

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der einzelnen Faktoren von Gleichung (b) [●: $A = (k_{2mi}/k_{2ma})$; ○: $A = (R/S)$; ○: $A = (E_{mi}/E_{ma})$].

Im oberen Teil von Abbildung 3 weist die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten für die oxidative Addition, die eine der beiden Faktoren des linken Teiles von Gleichung (b) ist, die erwartete Linearität auf. Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der diastereomeren Substratkomplexe ist in Abbildung 3 unten gezeigt. Während der Kurvenverlauf bei hohen Temperaturen – wie zu erwarten – noch linear ist, weicht er bei tieferen Temperaturen immer stärker von der Linearität ab. Obwohl alle Geschwindigkeitskonstanten mit sinkender Temperatur kleiner werden, nimmt die Störung der Einstellung der vorgelagerten Gleichgewichte mit sinkender Temperatur zu.

Die Summation der in Abbildung 3 gezeigten Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Faktoren von Gleichung (b) ergibt die in Abbildung 2 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Enantiomerenverhältnisses für die gesamte Reaktion. Eine

Betrachtung von Abbildung 3 unter diesem Gesichtspunkt zeigt, daß bei hohen Temperaturen der Anteil der oxidativen Addition (2. Selektionsebene) den dominierenden Beitrag zum Enantiomerenverhältnis liefert. Bei sehr tiefen Temperaturen dagegen resultiert es dominant aus dem Verhältnis der diastereomeren Substratkomplexe (1. Selektionsebene). Diese zunehmende Dominanz der 1. Selektionsebene wird ausschließlich durch die mit sinkender Temperatur zunehmende Abweichung von der Linearität der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Konzentrationen der Diastereomere (E_{mi}/E_{ma}) verursacht, welche die eigentliche Ursache der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit des Enantiomerenverhältnisses ist.

Somit sind beide Seiten des Maximums prinzipiell als Ergebnis der Dominanz verschiedener Selektionsebenen in verschiedenen Temperaturbereichen zu erklären, dies ist eine wesentliche, empirisch gefundene Aussage des Isoinversionsprinzips^[4].

Im folgenden sollen Ursachen für eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses der Intermediate aufgezeigt werden. Bei der hier als Beispiel betrachteten asymmetrischen Hydrierung mit C₂-symmetrischen Liganden sind zwei prinzipielle Ursachen möglich^[17]: 1) gestörte (intermolekulare) vorgelagerte Gleichgewichte sowie 2) intramolekulare Gleichgewichte.

Die Störung der Einstellung eines vorgelagerten Gleichgewichtes, deren Ausmaß temperaturabhängig ist, bedeutet, daß die stationäre Konzentration des betreffenden Substratkomplexes kleiner wird. Durch die Kopplung der diastereomeren Substratkomplexe über die gemeinsamen Edukte kommt es zu einer Veränderung des Verhältnisses der Intermediate zueinander (siehe auch Lit. [12]). Die zunehmende Störung der Einstellung vorgelagerter Gleichgewichte durch immer schnellere Weiterreaktion der Intermediate führt in letzter Konsequenz zu einer Änderung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und repräsentiert letztlich die von Ridd beschriebene „transition region“^[15]. Die nichtlineare Temperaturabhängigkeit des logarithmischen Produktverhältnisses in diesem Übergangsbereich basiert unseres Erachtens dabei nicht auf einem Wechsel der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte schlechthin, sondern wird nur durch die nichtlineare Störung des Konzentrationsverhältnisses der Intermediate in Abhängigkeit von der Temperatur verursacht.

Eine zweite mögliche Ursache liegt im intramolekularen Austausch zwischen diastereomeren Substratkomplexen, wie er für 5-Ring-Chelate beschrieben ist^[13, 14] und kürzlich für 7-Ring-Chelate quantifiziert wurde^[15]. Dieser führt prinzipiell, auch wenn alle Gleichgewichte eingestellt sind, zu einer nichtlinearen Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses für die diastereomeren Substratkomplexe (Ableitung siehe [16]). Dies gilt insbesondere, wenn die intramolekularen Austauschprozesse gegenüber den intermolekularen Gleichgewichten dominant sind.

Somit konnte gezeigt werden, daß die kontrovers geführte Diskussion^[4, 5] über die Interpretation von nichtlinearen Temperaturabhängigkeiten logarithmischer Produktverhältnisse nicht widersprüchlich ist. Beide Interpretationen sind innerhalb bestimmter Grenzen möglich. Die Ursache für die experimentell beobachtete Abhängigkeit läßt sich im Sinne einer weiterführenden Diskussion auf das sich nichtlinear mit der Temperatur ändernde Konzentrationsverhältnis zweier Intermediate reduzieren, deren Weiterreaktion zur Selektion führt. Die Ursachen der nichtlinearen Veränderung von Intermediatverhältnissen liegen in gestörten vorgelagerten intermolekularen und in intramolekularen Austauschprozessen intermediär auftretender Substratkomplexe.

Eingegangen am 8. Januar,
veränderte Fassung am 26. März 1996 [Z 8706]

Stichworte: Asymmetrische Hydrierungen · Isoinversionsprinzip · Selektionsprozesse

- [1] H. Pracejus, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 634, 9–22.
- [2] E. Anders, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 16–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 25–29.
- [3] T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1417–1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1329–1330.
- [4] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 480–518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 477–515.
- [5] K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1995**, 1601–1605.
- [6] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**.
- [7] I. Ugi, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20, 405–409.
- [8] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746–1754.
- [9] J. M. Brown, P. A. Chaloner in *Homogeneous Catalysis with Metal-Phosphine Complexes* (Hrsg.: L. H. Pignolet), Plenum, New York, **1983**, S. 137–165.
- [10] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429–6433.
- [11] R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 241–248.
- [12] D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 85–89.
- [13] H. Bircher, B. R. Bender, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 293–298.
- [14] J. A. Ramsden, T. D. W. Claridge, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2469–2471.
- [15] R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1745–1746.
- [16] D. Heller, R. Thede, D. Haberland, noch unveröffentlicht.
- [17] Bei Verwendung von C_2 -symmetrischen Liganden – in Abb. 1b ist ein Beispiel gezeigt [11] – kann die Bildung der einzelnen Enantiomere das Ergebnis zweier unabhängiger Prozesse sein, da prinzipiell 4 Substratkomplexe möglich sind. Das bedeutet von vornherein, daß das logarithmische Produktverhältnis sich prinzipiell nichtlinear mit der Temperatur ändert.

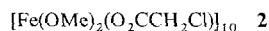
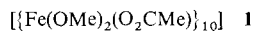
Eisenhaltige molekulare Räder und Käfige: zehnkernige Eisenkomplexe mit Carboxylato- oder Pyridonatoliganden**

Cristiano Benelli, Simon Parsons, Gregory A. Solan
und Richard E. P. Winpenny*

Vielkernige Komplexe haben nicht nur faszinierende Strukturen, sondern auch interessante Eigenschaften. Insbesondere die magnetischen Relaxations- und Hystereseeffekte, die erstmals bei einem zwölkernigen Mangankomplex^[1] und dann auch bei zehn-^[2] und vierkernigen Mangankomplexen^[3] beobachtet wurden, sind neuartig und von fundamentaler Bedeutung. Darüber hinaus bergen sie auch das Potential für zukünftige Anwendungen. Um diese Phänomene zu verstehen und nutzen zu können, bedarf es weiterer Verbindungen dieses Typs. Die derzeit größte Herausforderung auf diesem Gebiet besteht daher in der Entwicklung reproduzierbarer Synthesen für Nanocluster mit High-spin-Grundzustand.

Ein von uns entwickelter Zugang zu diesen Verbindungen umfaßt die Reaktion von Metallcarboxylaten mit Pyridonen als Liganden. Der unvollständige Austausch der Carboxylat-Ionen führte dabei zu großen, vielkernigen Kupfer-^[4] und Nickel-Aggregaten^[5, 6]. In der Hoffnung, daß diese Synthesestrategie

für 3d-Metalle generell anwendbar ist, untersuchten wir auch das Verhalten von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ gegenüber Pyridonen. Dabei isolierten wir aus Methanol jedoch nur gelbe, pulverige Feststoffe der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{Me})]$, die sich in geringer Ausbeute aus MeOH/THF umkristallisieren ließen. Die Röntgenstrukturanalyse^[7] zeigte, daß es sich dabei um den Komplex **1** handelt, der dem eisenhaltigen molekularen Rad („ferric wheel“) **2** von Lippard et al.^[8] stark ähnelt. Die



zehn Eisenatome bilden eine cyclische, zentrosymmetrische Anordnung und werden von insgesamt zwanzig μ_2 -OMe-Liganden und zehn 1,3-verbrückenden Acetatoliganden zusammengehalten (Abb. 1).

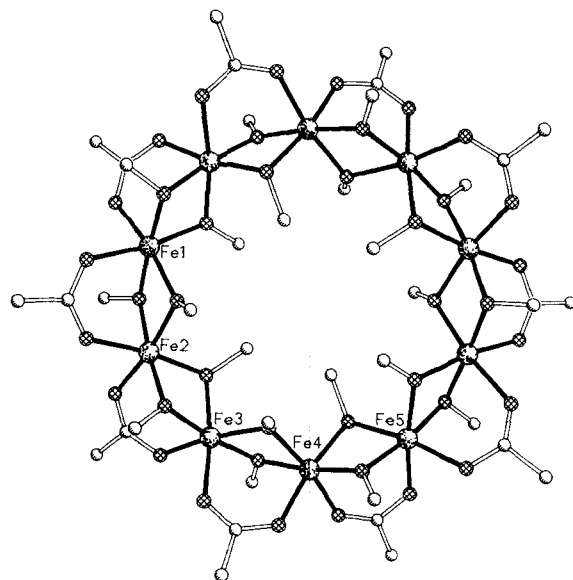


Abb. 1. Struktur des cyclischen Fe_{10} -Komplexes **1** im Kristall.

Ausgehend von Fe^{III} und Acetat in Methanol liefern zahlreiche andere Reaktionen wie einfaches Mischen von Eisen(III)-chlorid und Acetat oder Erwärmen einer Lösung von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ unter Rückfluß gelbe Pulver mit identischer Zusammensetzung. Es ist nach wie vor unklar, ob das Pulver vor dem Umkristallisieren ausschließlich cyclische Oligomere enthält. Die Röntgenbeugung an Pulvern konnte darüber keine Auskunft geben, da die erhaltenen Materialien amorph sind. Wir vermuten, daß es sich dabei um Polymere handelt und die Cyclisierung erst während der Kristallisation erfolgt, obwohl die massenspektrometrische Untersuchung dieses Pulvers dagegen spricht. Im Bereich großer Massen wird ein intensiver Peak bei m/z 1710 beobachtet. Dieser entspricht dem Fragment-Ion $[\mathbf{1} - \text{O}_2\text{CMe}]^+$. Wir beobachteten nur noch einen intensiven Peak bei m/z 1831, was dem Ion $[\mathbf{1} + \text{O}_2\text{CMe}]^+$, dessen Masse größer ist als die von **1**, zugeordnet werden kann. Das Fehlen von Signalen von Ionen höherer Massen kann jedoch Zufall sein.

Bei Temperaturen bis ca. 50 K ähnelt das magnetische Verhalten des gelben Pulvers dem von **2**^[8]. Unterhalb dieser Temperatur steigt die magnetische Suszeptibilität drastisch an. Ein derartiges Verhalten ist mit Ringen aus einer geraden Zahl von Ionen mit einem magnetischen Moment unvereinbar, wenn man nur eine Art magnetischer Wechselwirkungen annimmt, wie es die

[*] Dr. R. E. P. Winpenny, Dr. S. Parsons, Dr. G. A. Solan
Department of Chemistry
The University of Edinburgh
West Mains Road, GB-Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +131-667-4743
E-mail: repw01@ed.ac.uk
Prof. C. Benelli
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) und vom Leverhulme Trust gefördert.