

- S. 159; G. Brand, M. W. Hosseini, O. Félix, P. Schaeffer, R. Ruppert, *Magnetism: A Supramolecular Function*, Vol. C484 (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer, Dordrecht, 1996, S. 129.
- [9] a) F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 1401; b) F. Hajek, M. W. Hosseini, E. Graf, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* 1997, 109, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1760, zit. Lit.
- [10] O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* 1997, 109, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 102; *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 1755, 1933.
- [11] O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 5069; P. D. Beer, F. Szemes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2245; M. Schmittel, A. Ganz, *ibid.* 1997, 999.
- [12] a) X. Delaigue, J. McB. Harrowfield, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1579; b) X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *ibid.* 1995, 609; c) X. Delaigue, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 8112.
- [13] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 4503; C. Drexler, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *ibid.* 1997, 38, 2993.
- [14] a) C. Kaes, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7233; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1445; c) C. Kaes, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 4389; d) *ibid.* 1997, 38, 3901; e) *Chem. Commun.* 1997, 2229; f) C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, A. H. White, B. Skelton, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Geeignete Kristalle wurden aus einer Acetonitril-Toluol-Hexan-Mischung erhalten. Die Reflexe wurde mit einem Flächendetektor vermessen. Kristallabmessungen: $0.12 \times 0.10 \times 0.05$ mm (in Kapillare montiert). $C_{48}H_{36}AgF_6N_4P \cdot 11/4 CH_3CN$, $M = 1034.6$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.7806(8)$, $b = 34.529(2)$, $c = 38.715(2)$ Å, $\beta = 91.915(5)^\circ$, $V = 23756$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g cm⁻³, $F(000) = 8456$. Bei 295 K wurden 27682 Reflexe aufgenommen ($R_{\text{int}} = 0.10$, $2\theta_{\text{max}} = 52.6^\circ$, monochromatische $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ cm⁻¹), davon waren 19624 unabhängig und wurden für Absorption korrigiert. Endgültiger konventioneller R -Wert = 0.11, R_w (statistisch gewichtet) = 0.11 für 5092 als beobachtet eingestufte Reflexe ($I > 3\sigma(I)$). $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.35/0.86$ („SADABS“), Xtal3.4-Programmsystem. Die Benzol- und Pyridinringe wurden bei der Verfeinerung als starr angenommen, die Geometrien der Anionen und der Lösungsmittelmoleküle mit isotropen Temperaturfaktoren „idealisiert“. Der Ring 24n wurde als zwischen zwei Positionen mit gleicher Besetzungszahl fehlgeordnet modelliert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100747“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ligandenselbsterkennung bei der Selbstanordnung eines $[Cu(L)_2]^{2+}$ -Komplexes: die Rolle der Chiralität**

M. Athar Masood, Eric J. Enemark und
T. Daniel P. Stack*

In neuerer Zeit hat der Aufbau diskreter Molekülverbände aus kleineren Molekülen großes Interesse hervorgerufen, weil diese Verbände interessante chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften aufweisen können.^[1] Durch Metall-vermittelte Selbstanordnung nichtgebundener Liganden konnten quantitativ Helices,^[2-8] Gitter,^[9] Knoten,^[10, 11] Zylinder,^[12] platonische Körper^[13, 14] und circulare Helicate^[15] unter Verwendung labil gebundener Metallionen hergestellt werden – beeindruckende Resultate von Moleküldesign und molekularer Organisation.^[3, 16-19] Viele Arten supramolekularer Komplexe sind intrinsisch chiral, auch wenn die zum Aufbau verwendeten Liganden achiral sind. Mit achiralen Liganden können unter Gleichgewichtsbedingungen Racemate der Komplexe entstehen, etwa Mischungen links- und rechtsgängiger Helices. Liganden, die ein geeignetes Design aufweisen, mehrere Metallzentren binden können und enantiomerenrein vorliegen, können vorzugsweise in „chiralitäts-determinierten Selbstanordnungen“^[1] stereospezifisch (Chiralität am Metallzentrum) zu einem einzigen homochiralen Isomer^[20] reagieren. Derartige Helices sind in Lösung quantitativ mit labil gebundenen Metallionen synthetisiert worden,^[4, 6, 21] und Komplexe dieser Art sind wegen der enantiomerenreinen Reaktanten homochiral.

Komplexer und auch interessanter wird die Situation, wenn eine Ligandenmischung verwendet wird. In derartigen Systemen können mehrere Komplexe entstehen. Damit Liganden unter Gleichgewichtsbedingungen spezifische Struktur-motive bilden können, müssen sie selektiv erkannt werden. Die konzeptionell einfachste Art von Selektivität ist eine Selbsterkennung, bei der eine einzige Ligandenart einer Mischung aus Liganden in jeweils eine Komplexart eingebaut wird. Eine Ligandenselbsterkennung, die mit einem Ligandengemisch durchgeführt wurde, in dem die Liganden unterschiedlich viele Chelatgruppen aufwiesen, ist beschrieben worden.^[22] Auch gibt es Verbindungen, bei denen die Unterschiede der Abstände zwischen den chelatisierenden Gruppen von Liganden genutzt wurden.^[23] Hier berichten wir über ein neuartiges System, bei dem die Ligandenselbsterkennung ausschließlich auf der Chiralität beruht, so daß bei der Reaktion eines Racemats des Liganden mit Metallionen nur homochirale Komplexe entstehen.

Beim Design der hier verwendeten Liganden L^{6R} (Abb. 1) achteten wir auf drei Merkmale, die für die Untersuchung nötig waren: eine starre Konformation, der Ausschluß vier-

[*] Prof. Dr. T. D. P. Stack, Dr. M. A. Masood, E. J. Enemark
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Fax: (+1) 650-7253-0259
E-mail: Stack@Leland.Stanford.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-50730) und von der Shell-Foundation unterstützt.

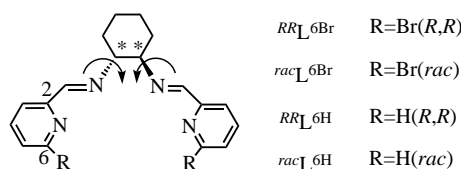
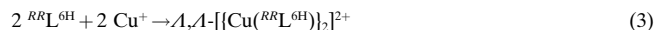
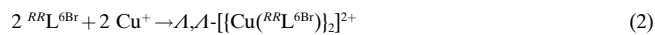
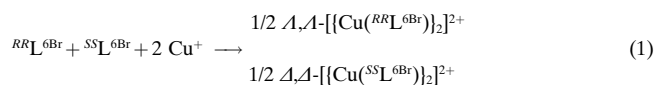


Abb. 1. Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Liganden.

zähliger Koordination eines Metallions durch den Liganden sowie die Chiralität. Diese Eigenschaften wurden dem Liganden durch Einbringen von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan in das Ligandenrückgrat verliehen. Sowohl die racemischen Liganden $rac\text{L}^6\text{Br}$ ($R = \text{Br}, \text{H}$) als auch die enantiomerenreinen Liganden^[24] $RR\text{L}^6\text{Br}$ ($R = \text{Br}, \text{H}$) sind einfach durch Kondensation des Diamins mit dem entsprechenden 6-*R*-2-Pyridincarbaldehyd ($R = \text{Br}$,^[25, 26] H) zu den Schiff-Basen erhältlich. Bei den Liganden gibt es geometrische Einschränkungen, die eine vierfache Chelatisierung eines Übergangsmetallions der vierten Periode durch nur einen Liganden verhindern,^[27, 28] und sie haben nur zwei wirksame Rotationsfreiheitsgrade, beide für Rotationen um N-C-Einfachbindungen (Abb. 1). Modellen zufolge könnte mit Metallionen, die bevorzugt tetraedisch koordiniert werden, etwa Cu^{I} -Ionen, ein zweikerniger Komplex $[\{\text{M}(\text{L})\}_2]$ entstehen.

In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ durchgeführte ^1H -NMR-Titrations von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]^+$ mit $rac\text{L}^6\text{Br}$ sprechen für die Bildung nur eines D_2 -symmetrischen Metallkomplexes mit einem Verhältnis von Metallion zu Ligand von 2:2. Weitere Zugabe des Liganden zu diesem 2:2-Komplex führte nicht zur Bildung anderer Komplexe, was auf einen kooperativen Prozeß hinweist. Der Anwesenheit nur eines Metallkomplexes nach entstand mit den beiden Enantiomeren von $rac\text{L}^6\text{Br}$ entweder ausschließlich der heterochirale, zweikernige Komplex $[\text{Cu}_2(RR\text{L}^6\text{Br})(SS\text{L}^6\text{Br})]^{2+}$ oder stereospezifisch ein Racemat der homochiralen Komplexe $\Lambda, \Lambda-[\{\text{Cu}(RR\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ und $\Delta, \Delta-[\{\text{Cu}(SS\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$. Wegen der identischen ^1H -NMR-Spektren dieses Komplexes und desjenigen, der bei der Titration mit enantiomerenreinem $RR\text{L}^6\text{Br}$ entstand, sollte letzteres der Fall sein [Gl.(1)]. Das Bromatom von L^6Br scheint für die



Stereoselektivität^[20] der Selbstanordnung nicht bedeutend zu sein, da $RR\text{L}^6\text{H}$ in Lösung wie $RR\text{L}^6\text{Br}$ zu einer D_2 -symmetrischen Verbindung reagiert [Gl.(2, 3)]. Im Unterschied dazu spielt das Bromatom aber eine bedeutende Rolle bei der Ligandenselbsterkennung; $rac\text{L}^6\text{H}$ lagert sich in Lösung zu zwei diastereomeren Verbindungen zusammen, während $rac\text{L}^6\text{Br}$ ausschließlich ein Enantiomerenpaar eines Komplexes bildet.^[29]

Die Strukturen der Produkte im Kristall, die beim Umsetzen von Cu^{I} mit $RR\text{L}^6\text{Br}$ oder $rac\text{L}^6\text{Br}$ in äquimolaren Mengen

erhalten wurden, stützen die Interpretation des Verhaltens in Lösung. Der enantiomerenreine Ligand reagiert stereospezifisch zur zweikernigen Verbindung $\Lambda, \Lambda-[\{\text{Cu}(RR\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ (Abb. 2),^[26] während in der Elementarzelle des mit $rac\text{L}^6\text{Br}$ erhaltenen Feststoffs ein Racemat der homochiralen, zweikernigen Verbindungen $\Lambda, \Lambda-[\{\text{Cu}(RR\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ und $\Delta, \Delta-[\{\text{Cu}(SS\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ vorliegt.^[26] Ein Vergleich der Strukturen der

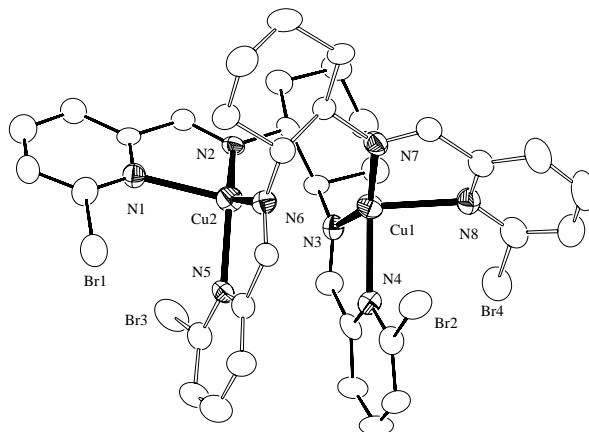


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von $\Lambda, \Lambda-[\{\text{Cu}(RR\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ nahezu senkrecht zur Cu-Cu-Verbindungsline (Schwungungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Schraffiert dargestellt und numeriert sind die Atome der trigonal-pyramidalen Koordinationssphären der Kupferzentren. Die Bindungen des einen Liganden sind schwarz (ausgefüllt) dargestellt, die des anderen weiß. Ausgewählte Abstände [Å]: N3-Cu1 1.968(5), N4-Cu1 2.145(5), N7-Cu1 1.966(5), N1-Cu2 2.186(6), N2-Cu2 1.966(5), N5-Cu2 2.096(5), N6-Cu2 1.993(5).

$[\{\text{Cu}(RR\text{L}^6\text{Br})\}_2]^{2+}$ -Einheiten beider Verbindungen verdeutlicht, daß sie nahezu isostrukturell sind,^[30] wobei die Positionen der Pyridinringe die größten Abweichungen aufweisen.

Die Komplexe sind nahezu C_2 -symmetrisch, wobei die pseudo-zweizählige Achse senkrecht zur Cu-Cu-Verbindungsline verläuft (Abb. 2). Der Komplex ist bezüglich der idealen D_2 -Symmetrie einer zweikernigen Doppelhelix beträchtlich verzerrt, da die pseudo-zweizähligen Achsen der beiden Metallkoordinationsphären (die Halbierenden der Winkel N4-Cu1-N8 und N1-Cu2-N5) nicht kollinear sind.^[31] Wegen dieser Verzerrung unterscheidet sich der Komplex qualitativ von einem herkömmlichen Helicat oder einer zweikernigen, nichtverschlungenen „Seite-an-Seite“-Verbindung.^[4] Da aber jedes Metallzentrum eines Komplexes dieselbe Chiralität aufweist, sollte tatsächlich eine Helix vorliegen. Zwischen der Chiralität des Liganden und der der Metallzentren gibt es in diesen homochiralen Strukturen eine eindeutige Beziehung: Die (*R*)- und (*S*)-konfigurierten Stereozentren der Liganden führen ausschließlich zu Λ - bzw. Δ -Konfigurationen an den Metallzentren, was die stereospezifische Reaktionsweise jedes Liganden verdeutlicht.^[32, 33]

Die Koordinationsgeometrie der Metallzentren läßt sich besser als verzerrt trigonal-pyramidal denn als tetraedisch beschreiben (Abb. 2). Die koordinierenden Atome in der trigonalen Ebene (die äquatorialen Ligandenatome) sind je

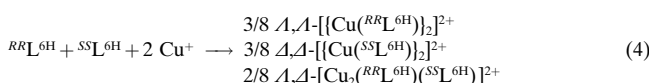
ein Pyridin- (N4, N5) und je zwei Iminstickstoffatome (N2, N6; N3, N7), und je ein Pyridinstickstoffatom (N1, N8) besetzt die apicale Position. Die zwei pyramidalen Koordinationssphären sind antiparallel zueinander angeordnet; die trigonalen Grundflächen bilden einen Winkel von 18° miteinander. Der Cu-Cu-Abstand ist mit 3.1 Å kurz. Ein Pyridinstickstoffatom eines Liganden koordiniert ein Kupferzentrum apical, während das andere Pyridinstickstoffatom in äquatorialer Position an das zweite Kupferzentrum bindet. Die zwei Pyridin-Imin-Chelatebenen eines Liganden stehen mit 80° nahezu senkrecht aufeinander. Die äquatorialen Pyridinringe zweier Liganden bilden π -Stapel und sind nahezu in van-der-Waals-Kontakt miteinander.

Die nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vorliegende D_2 -Symmetrie von $[\{\text{Cu}(\text{racL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ und $[\{\text{Cu}(\text{RRL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ stimmt nicht mit den besonderen äquatorialen und apicalen Anordnungen der Pyridinringe im Kristall überein. In Lösung müssen die beiden Pyridinringe schnell gegeneinander ausgetauscht werden. Ein schneller dissoziativer Mechanismus kann zwar nicht ausgeschlossen werden, wir gehen aber von einer nichtdissoziativen Umlagerung aus. Innerhalb eines Komplexes würden bei gleichzeitig ablaufenden disrotatorischen Drehungen aller vier N-C-Einfachbindungen um 90° nicht nur die Bindungen zu den Metallzentren aufrechterhalten sowie die apicalen und äquatorialen Pyridinringe ineinander umgewandelt, sondern auch die Chiralität an jedem Metallzentrum beibehalten werden. Da sich die $^1\text{H-NMR}$ -Signale in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 200 K nicht verbreiterten, muß die Energiebarriere dieser Umwandlung niedrig sein. Moleküldynamikrechnungen an $[\{\text{Cu}(\text{RRL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ stützen diesen Umwandlungsmechanismus, bei dem ein D_2 -symmetrischer, Helix-artiger Übergangszustand auftritt.^[34]

Am interessantesten an diesem System ist die Ligandenselbsterkennung bei der Selbstanordnung. Die Reaktion von $\text{racL}^{6\text{Br}}$ mit Cu^I führt stereospezifisch zu den zwei diskreten homochiralen Metallkomplexen Λ, Λ - $[\{\text{Cu}(\text{RRL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ und Δ, Δ - $[\{\text{Cu}(\text{SSL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$. Die wesentlichen Strukturmerkmale zu identifizieren, die diese Reaktion fördern, ist wichtig für künftige Entwicklungen derartiger sich selektiv organisierender Systeme. Während Stereospezifität und Selbsterkennung nicht gleichzeitig vorhanden sein müssen, gibt es sicherlich eine Beziehung zwischen der Starrheit der Baueinheiten und deren Chiralität, die auf die Produkte übertragen wird. Dies kann leicht anhand der Konstruktion eines Würfels (Abb. 3)

oder in Analogie zum klassischen Beispiel des Königsbechers („la coupe du roi“) verdeutlicht werden.^[35] Zwei starre, homochirale Einheiten werden zu einer kompakten Struktur verbunden (dem Würfel in Abb. 3), während zwei heterochirale Einheiten eine weniger kompakte Struktur bilden. Da Komplexe generell Konfigurationen einnehmen, die zu einem minimalen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen führen (intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen sind entsprechend maximal), sollten sich starre Baueinheiten bevorzugt stereospezifisch zu homochiralen Komplexen zusammenlagern. Dies ist der Fall beim $[\{\text{Cu}(\text{racL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ -Komplex, der Baueinheiten aufweist, die eingeschränkt beweglich sind und – analog zu den Baueinheiten des Würfels (Abb. 3) – ihre Chiralität auf das Produkt übertragen.

Demnach sollten alle konformativ eingeschränkten Liganden, die ihre Chiralität „projizieren“, unter Ligandenselbsterkennung zu homochiralen Verbindungen reagieren. Für $\text{racL}^{6\text{H}}$, einen Liganden mit ähnlichen Strukturmerkmalen wie $\text{racL}^{6\text{Br}}$, trifft dies nicht zu. Mit diesem Liganden erhält man in Lösung sowohl homo- als auch heterochirale Komplexe ungefähr im Verhältnis 3:1 [Gl. (4)]. Daß die Ligandenselektivität von $\text{racL}^{6\text{Br}}$ größer ist als die von $\text{racL}^{6\text{H}}$, liegt



wahrscheinlich nicht an günstigen nichtbindenden Wechselwirkungen des Bromatoms im gebildeten Komplex, sondern an der Destabilisierung noch nicht gebildeter heterochiraler Komplexe. Sind solche energetischen Einflüsse vorhanden, muß das System nicht notwendigerweise selbstselektive Eigenschaften aufweisen, vielleicht sind aber Wechselwirkungen vorhanden, die man als „entgegengesetzt unselektiv“ bezeichnen könnte.

Experimentelles

$\text{RRL}^{6\text{H}}$ und $\text{racL}^{6\text{H}}$ wurden nach Literaturangaben^[21] hergestellt. $\text{RRL}^{6\text{Br}}$ und $\text{racL}^{6\text{Br}}$ wurden durch Umsetzen von 6-Brom-3-pyridincarbaldehyd^[25] mit enantiomerenreinem^[24] bzw. mit racemischem *trans*-(1,2)-Diaminocyclohexan (0.5 Äquiv.) hergestellt. Zur Herstellung der Metallkomplexe wurden die Liganden mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ in äquimolaren Mengen

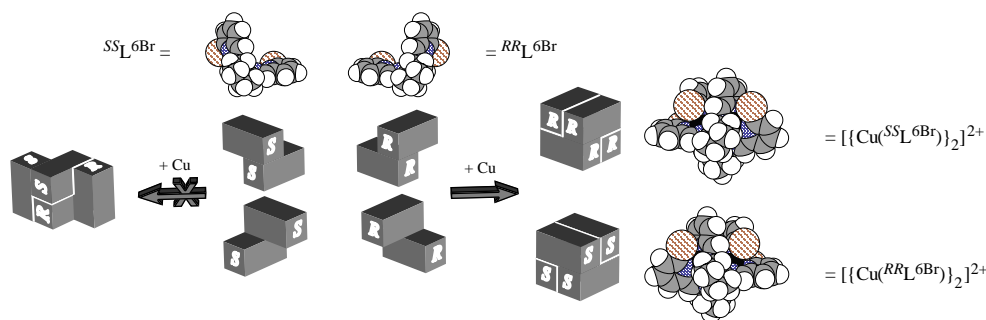


Abb. 3. Selbstanordnung einer racemischen Mischung starrer Baueinheiten zur diskreten heterochiralen (Z-förmigen) oder homochiralen (würfelförmigen) Verbindung. Die würfelförmige Verbindung ist kompakter. Über den Würfelfragmenten und neben den Würfeln sind Kalottenmodelle der Liganden $\text{RRL}^{6\text{Br}}$ und $\text{SSL}^{6\text{Br}}$ sowie der Komplexe Λ, Λ - $[\{\text{Cu}(\text{RRL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ und Δ, Δ - $[\{\text{Cu}(\text{SSL}^{6\text{Br}})\}_2]^{2+}$ abgebildet.

in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung (1/1) umgesetzt; anschließend wurde das Solvens verdampft.

Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Cu}(\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$:^[36] Kristalle wurden durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ -Lösung der Verbindung erhalten. Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $a = 12.3865(2)$, $b = 13.9288(1)$, $c = 32.2188(3)$ Å, $V = 5558.68(9)$ Å³, $Z = 4$; 9999 Reflexe ($4.5^\circ < 2\theta < 52.6^\circ$) wurden zur Bestimmung der Elementarzelle verwendet. Von insgesamt 27 076 bei 155 K aufgenommenen Reflexen ($4.5^\circ < 2\theta < 52.6^\circ$) waren 10026 unabhängig. Die Volle-Matrix-Verfeinerung von 667 Parametern mit 6964 Reflexen mit $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$ und σ -Wichtungen konvergierte mit R -Werten von $R(R_w) = 0.036(0.039)$. Die absolute Konfiguration wurde anhand der des Liganden (R,R) zugeordnet.

Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Cu}(\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$:^[36] Kristalle wurden durch langsames Diffundieren von Diethylether in eine Methanollösung der Verbindung erhalten. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 11.702(1)$, $b = 20.898(1)$, $c = 20.015(1)$ Å, $\beta = 92.725(1)^\circ$, $V = 4889.0(5)$ Å³, $Z = 4$; 5586 Reflexe ($4.5^\circ < 2\theta < 47^\circ$) wurden zur Bestimmung der Elementarzelle verwendet. Von insgesamt 20 478 bei 156 K aufgenommenen Reflexen ($4.5^\circ < 2\theta < 47.0^\circ$) waren 4795 unabhängig. Die Volle-Matrix-Verfeinerung von 613 Parametern mit 7227 Reflexen mit $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$ und σ -Wichtungen konvergierte mit R -Werten von $R(R_w) = 0.029(0.035)$. Die $[\{\text{Cu}(\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2]^{2+}$ - und $[\{\text{Cu}(\text{S}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2]^{2+}$ -Einheiten stehen über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung.

Massenspektren wurden an der University of California, San Francisco, aufgenommen. Bedingungen für die ¹H-NMR-Spektren (sofern nicht anders angegeben): 400 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS.

$\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}}$ und $\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}}$: ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (t, 2 H), 1.80 (s, 4 H), 1.90 (s, 2 H), 2.50 (s, 6 H), 2.75 (t, 4 H), 3.50 (t, 2 H), 7.45 (d, 2 H), 7.55 (t, 2 H), 7.90 (d, 2 H); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]) = 273 (10 000), 232 nm (12 500); Fast-atom-bombardment (FAB)-MS: $m/z = 451.0$ (gef.), 448.0 (ber.), 451.0 (ber. für Hauptisotopensignal von $[\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_4]^+$).

$\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6H}}$ und $\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6H}}$: ¹H-NMR: $\delta = 1.48$ (m, 2 H), 1.80 (m, 6 H), 3.50 (m, 2 H), 7.38 (t, 2 H), 7.79 (t, 2 H), 7.85 (d, 2 H), 8.22 (s, 2 H; Imin), 8.55 (d, 2 H); FAB-MS: $m/z = 293.1$ (gef.); 293.2 (ber. für $[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$).

$[\{\text{Cu}(\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $[\{\text{Cu}(\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6Br}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($M_r = 1325.6$): ¹H-NMR: $\delta = 1.4$ (t, 1 H), 1.6–1.9 (pseudo-dt, 2 H), 2.15 (d, 1 H), 4.05 (aufgespaltenes s, 1 H), 7.75 (d, 1 H), 7.95 (t, 1 H), 8.9 (s, 1 H). Liquid-secondary-ion (LSI)-MS: $m/z = 1176.7$ (gef.), 1177 (ber. für Hauptisotopensignal von $[(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4)_2\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})]^+$); 512.9 (gef.), 513 (ber. für Hauptisotopensignal von $[(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4)\text{Cu}]^+$).

$[\{\text{Cu}(\text{R}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6H}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $[\{\text{Cu}(\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6H}})\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($M_r = 1010.0$): ¹H-NMR: Homochirale Spezies: $\delta = 1.28$ (br. s, 2 H), 1.52 (br. s, 2 H), 1.75 (br. s, 2 H), 3.84 (br. s, 2 H), 7.54 (d, 2 H), 7.66 (d, 2 H), 7.97 (t, 2 H), 8.07 (d, 2 H), 8.75 (s, 2 H; Imin). Heterochirale Spezies für $\text{rac}^{\text{L}}\text{L}^{\text{6H}}$ (nur die Signale, die sich von denen der homochiralen Verbindung unterscheiden, sind aufgeführt): $\delta = 3.71$ (m, 1 H), 4.71 (m, 1 H), 7.88 (t, 2 H), 8.10 (m, 2 H), 8.30 (t, 2 H), 8.70 (s, 2 H), 9.12 (d, 2 H; Imin). LSIMS: $m/z = 859.2$ (gef.), 859.3 (ber. für Hauptisotopensignal von $[(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})]^+$); 355.2 (gef.), 355.2 (ber. für Hauptisotopensignal von $[(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4)\text{Cu}]^+$).

Eingegangen am 13. August,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1997 [Z10811]

Stichwörter: Chiralität • Kupfer • N-Liganden • Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] R. C. Scarrow, D. L. White, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6540–6546.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [4] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843–1852.
- [5] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706.

- [6] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996–998.
- [7] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285–2287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134–2136.
- [8] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2719–2720.
- [9] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191–1193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122–1124.
- [10] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043–3046.
- [11] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, P. Ceroni, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1190–1193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1119–1121.
- [12] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72.
- [13] R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütter, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621–1623.
- [14] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086.
- [15] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [16] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260.
- [17] J. P. Schneider, J. W. Kelly, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2169–2187.
- [18] R. Ziessel, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 929–932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 877–880.
- [19] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, P. Harveson, L. Macko, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 360–367.
- [20] Mit homochiral bezeichnen wir einen Metallkomplex, bei dem alle Stereozentren der Liganden gleich konfiguriert sind.
- [21] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1985–1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1830–1833.
- [22] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [23] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1439–1442.
- [24] T. A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4214–4216.
- [25] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 53–66.
- [26] Näheres siehe *Experimentelles*.
- [27] G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4486–4492.
- [28] G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4269–4278.
- [29] Den ¹H-NMR-Spektren zufolge liegt ungefähr eine 3:1-Mischung zweier Produkte vor, von denen das eine das Racemat des homochiralen Komplexes und das andere ein heterochiraler Komplex ist. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen dieser beiden Verbindungen mit denen der enantiomerenreinen Liganden weist darauf hin, daß das Hauptprodukt die homochirale Verbindung ist.
- [30] Die Kleinste-Quadrate-Abweichung der Positionen aller Nichtwasserstoffatome beträgt 0.24 Å.
- [31] G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, M. Lapkowski, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5986–5994.
- [32] IUPAC, *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Butterworths, London, 1970.
- [33] R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6104–6113.
- [34] Die Moleküldynamikrechnungen wurden auf einer CACHE-Scientific-Workstation durchgeführt (297 K, Vakuum). Wenngleich die Parameter für die Kupferzentren das reale Verhalten sicherlich nur näherungsweise wiedergeben, läßt sich die leichte Umwandlung anhand dieser Rechnungen doch veranschaulichen.
- [35] F. A. L. Anet, S. S. Miura, J. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1419–1426. Dieser spezielle Fall ist kein authentisches Beispiel eines Königsbechers, bei dem ein achirales Objekt, das wenigstens S_4 -symmetrisch ist, in zwei homochirale Hälften zerlegt wird. In unserem Fall ist das aus der Zusammenlagerung zweier homochiraler Objekte erhaltene Objekt auch chiral. Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.

[36] Allgemeines: Datensammlung auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Verfeinerung mit teXsan (Programmpaket zur Kristallstrukturanalyse, Molecular Structure Corporation). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden vor dem letzten Verfeinerungszyklus auf idealisierten Lagen mit einem Abstand von 0.95 \AA zu den an sie gebundenen Atomen eingeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz.karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSC-406212 ($[\{\text{Cu}^{(RR'L\ 6Br)}\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) und CSC-406213 ($[\{\text{Cu}^{(rwL\ 6Br)}\}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{MeOH}$) angefordert werden.

Stereospezifität und Selbstselektivität bei der Herstellung eines chiralen molekularen Tetraeders durch Metall-vermittelte Selbstanordnung**

Eric J. Enemark und T. Daniel P. Stack*

Durch Metall-vermittelte Selbstanordnung entstandene Komplexe weisen Design-bedingt ein bestimmtes Metall-Ligand-Verhältnis auf, z.B. (M_nL_n) . Viele stöchiometrische Verhältnisse sind möglich $(M_2L_2, M_3L_3, M_4L_4, \dots)$, und neueren Ergebnissen zufolge kann die tatsächlich vorliegende Stöchiometrie eines supramolekularen Metallkomplexes nicht eindeutig vorausgesagt werden. Ein linearer, dreifach zweizählig koordinierender Ligand, mit dem dreikernige Tripelhelices mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren hergestellt werden können (M_3L_3) ,^[1] läßt sich unter anderen Bedingungen auch zur Synthese von circularen Helices des Typs M_3L_5 verwenden.^[2] Kürzlich konnte mit einem zweifach zweizählig koordinierenden Liganden eine Mischung aus drei rasch äquilibrierenden Metallkomplexen $\{[Cu(L)]_n\}_n^{n+}$ erhalten werden $(n = 1-3)$.^[3] Mit einem anderen Liganden konnten gleichzeitig $\{[Fe(L)_3]_3\}^{6+}$ und $\{[Fe(L)_4]_4\}^{8+}$ synthetisiert werden.^[4] Weiterhin wurden die zwei- bzw. dreikernigen Komplexe $\{[Ag(L_a)]_2\}^{2+}$ und $\{[Ag(L_b)]_3\}^{3+}$ kristallographisch charakterisiert (L_a und L_b sind sehr ähnliche Bisoxazolin-Liganden).^[5] Die verschiedenen Stöchiometrien, die mit ähnlichen oder sogar gleichen Liganden erhalten werden können, weisen darauf hin, daß die dafür verantwortlichen Faktoren auf recht subtile Weise wirksam sind.

[*] Dr. T. D. P. Stack, E. J. Enemark
Department of Chemistry, Stanford University
Stanford, CA 94305-5080 (USA)
Fax: (+1) 650-725-0259
E-mail: Stack@Leland.Stanford.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Shell-Foundation und dem Stanford Office of Technology and Licensing unterstützt. Wir danken Dr. Fred Hollander und Dr. Ryan Powers von der University of California (CHEXRAY, Berkeley) für die Kristallstrukturanalyse sowie der Massenspektrometrie-Abteilung am Department of Pharmaceutical Chemistry der University of California, San Francisco. – Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

Supramolekulare Verbände, die aus oktaedrisch koordinierten Metallzentren und zweifach zweizähligen Liganden entstehen, liegen als $[M_{2n}(L)_{3n}]$ -Komplexe vor, wobei n die Werte 1,^[6-17] 2^[18-22] und 4^[23] annehmen kann. Dementsprechend liegen 2:3-, 4:6- bzw. 8:12-Komplexe vor. Bei früheren Untersuchungen einer Reihe von Galliumkomplexen, bei denen wir Bis(2,3-dihydroxybenzamid)-Liganden („Biscatecholamid“-Liganden) systematisch variierten (Abb. 1, Tabelle 1), erhielten wir ausschließlich 2:3-Komplexe des Typs

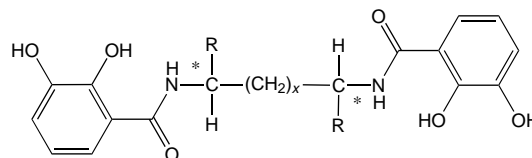
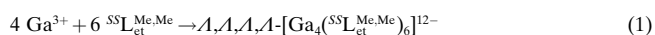


Abb. 1. Die in dieser Arbeit verwendeten Biscatecholamidliganden; zur Nomenklatur siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Nomenklatur der Liganden und Komplexe.

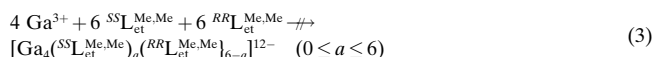
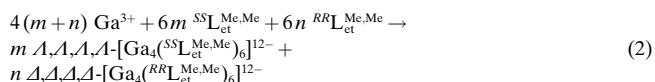
x	R	*	Ligand	Produkte
0	H	–	$L_{et}^{H,H}$	$\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_2(L_{et}^{H,H})_3]^{6-}/\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_2(L_{et}^{H,H})_3]^{6-}$
0	Me	<i>S</i>	$^{SS}L_{et}^{Me,Me}$	$\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_6]^{12-}$
0	Me	<i>rac</i>	$^{rac}L_{et}^{Me,Me}$	$\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_4(^{SS}L_{et}^{Me,Me})_6]^{12-}/\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_4(^{RR}L_{et}^{Me,Me})_6]^{12-}$
1	H	–	$L_{pr}^{H,H}$	$\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_2(L_{pr}^{H,H})_3]^{6-}/\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_2(L_{pr}^{H,H})_3]^{6-}$
1	Me	<i>R</i>	$^{RR}L_{pr}^{Me,Me}$	$\mathcal{A},\mathcal{A},\mathcal{A}[\text{Ga}_2(^{RR}L_{pr}^{Me,Me})_3]^{6-}$
1	Me	<i>rac</i>	$^{rac}L_{pr}^{Me,Me}$	$[\text{Ga}_2(^{RR}L_{pr}^{Me,Me})_3]^{6-} + [\text{Ga}_2(^{RR}L_{pr}^{Me,Me})_2(^{SS}L_{pr}^{Me,Me})]^{6-} + [\text{Ga}_2(^{RR}L_{pr}^{Me,Me})_2(^{SS}L_{pr}^{Me,Me})_2]^{6-} + [\text{Ga}_2(^{SS}L_{pr}^{Me,Me})_3]^{6-}$

$[\text{Ga}_2(\text{L})_3]^{6-}$ ($\text{L} = \text{L}_{\text{et}}^{\text{H,H}[11, 24]} \text{L}_{\text{pr}}^{\text{H,H}[9, 25]}$ und ${}^{RR}\text{L}_{\text{pr}}^{\text{Me,Me}[9]}$). Im Unterschied dazu entstanden mit ${}^{SS}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ und ${}^{rac}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}}$ als Liganden 4:6-Komplexe [Gl. (1)], über die wir hier berichten



und die Strukturen aufweisen, die als „adamantanoide“^[19] oder als tetraedrische Cluster^[22] bezeichnet wurden.

Der $[\text{Ga}_4(^{\text{SS}}\text{L}_{\text{et}}^{\text{Me,Me}})_6]^{12-}$ -Komplex wurde im Festkörper und in Lösung charakterisiert; er entsteht stereospezifisch als tetraedrischer (*T*-symmetrischer) Cluster. Beeindruckend ist, daß bei Verwendung des Racemats des Liganden – und nicht etwa des enantiomerenreinen Liganden – ausschließlich ein Enantiomerenpaar homochiraler tetraedrischer Cluster entsteht [Gl. (2, 3)]. (Mit homochiral bezeichnen wir einen



Metallkomplex, der folgende Kriterien erfüllt: Jeder Ligand weist dieselbe Konfiguration auf, und alle Metallzentren sind identisch konfiguriert. Metallkomplexe, die nicht beide Kriterien erfüllen, bezeichnen wir als heterochiral.)

Bei der Reaktion von Ga^{3+} mit enantiomerenreinem $\text{SS}^{\text{Me,Me}}\text{L}_{\text{et}}$ im Verhältnis 2:3 entsteht ein einziger, hochsymmetrischer Metallkomplex (das ^1H -NMR-Spektrum des Pro-