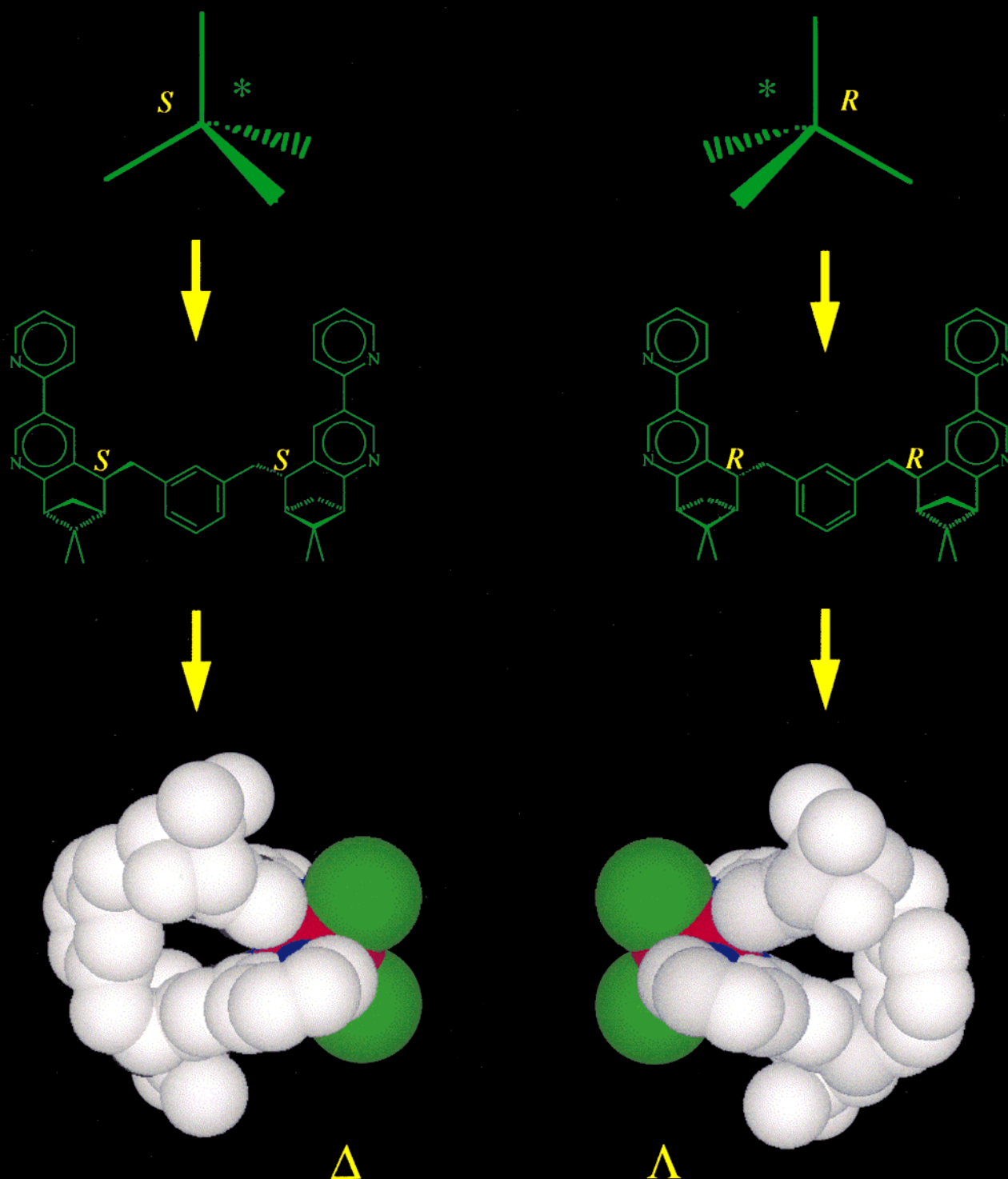


Transfer von Chiralität auf Metallzentren



Prädeterminierte Chiralität an Metallzentren

Ulrich Knof und Alex von Zelewsky*

Enantiomerenreine Substanzen sind in vielen Bereichen der Chemie von zentraler Bedeutung. Ein klassischer Weg zu ihnen führt über die Racematspaltung. Wesentlich effektiver ist die gezielte Synthese des gewünschten Stereoisomers. In der Organischen Chemie zählen stereoselektive Synthesemethoden längst zum Standardreertoire: Seit dem letzten Jahrhundert^[1] sind Methoden der „asymmetrischen Synthese“ bekannt, und die asymmetrische Katalyse erlebt in jüngster Zeit einen enormen Aufschwung. Seit kurzem beginnt sich auch in der Anorganischen Chemie eine vergleichbare

Entwicklung abzuzeichnen. Hundert Jahre nach der Formulierung der Theorie der Koordinationsverbindungen durch Alfred Werner stehen stereochemische Überlegungen erneut im Zentrum des Interesses der Komplexchemiker. Hier zeigen wir den heutigen Stand dieses Gebietes auf. Dabei wird die grosse Mannigfaltigkeit in der Stereochemie von Metallkomplexen deutlich, welche durch die Vielzahl möglicher Zentralatome und deren variable Koordinationsgeometrie bedingt ist. Unter Verwendung organischer Liganden, deren Konfiguration mit bekannten Methoden einstellbar

ist, kann chirale Information auf das Metallzentrum übertragen werden. Dadurch kann eine Prädeterminierung der absoluten Konfiguration des Metallzentrums erreicht werden. Das multidisziplinäre und faszinierende Gebiet der stereoselektiven Synthese und der stereoselektiven Selbstassoziation von Koordinationsverbindungen wird so mit Hilfe der klassischen Organischen Chemie erschlossen.

Stichwörter: Chiralität • Helicale Systeme • Koordinationschemie • Supramolekulare Chemie • Übergangsmetalle

1. Einführung

1.1. Ziele und Grenzen

Die Prädeterminierung der Chiralität an Kohlenstoffzentren einigermaßen umfassend zu behandeln, würde heutzutage ein mehrbändiges Werk erfordern. Die Vorausbestimmung der Chiralität an tetraedrisch umgebenen Kohlenstoffzentren ist seit langem von zentralem Interesse in der Organischen Synthesechemie. Zunächst war die stereoselektive Generierung von Kohlenstoffzentren eine der Herausforderungen der klassischen Naturstoffsynthese. Es bedurfte der hohen Kunst der organischen Synthese, um effiziente Methoden für den gezielten Aufbau stereogener Zentren zu entwickeln. Das ursprüngliche Unvermögen der Chemiker, synthetische Analoga von Naturstoffen enantioselektiv herzustellen, ist sogar Thema eines Kriminalromans geworden, in dem ein Mörder überführt wird, weil er das Gift

(Muscarin) in der racemischen Form verwendet hat.^[2] Die Prädeterminierung der Chiralität an Metallzentren ist hingegen erst in neuester Zeit zum Gegenstand systematischer Untersuchungen geworden. Wegen der höheren Koordinationszahlen und der grossen Vielfalt dieser Chiralitätszentren ist die Chiralität von Koordinationsverbindungen ein komplexeres Phänomen als die der Verbindungen mit Kohlenstoff als Chiralitätszentrum.^[3, 4]

Selbstverständlich werden auch chirale Koordinationsverbindungen ausgehend von racemischen oder achiralen Produkten grundsätzlich als Racemate erhalten. Ausnahmen, wie die spontane Anreicherung eines Enantiomers bei der Kristallisation, werden hier nicht behandelt. Solche Prozesse treten nur auf, wenn bei der Keimbildung eine chirale Induktion vorliegt und die Substanz in Lösung rasch racemisiert. Derartig spezielle Voraussetzungen sind nur in wenigen Fällen erfüllt, so dass eine gezielte Prädeterminierung der Chiralität nicht gegeben ist. Hier beschreiben wir, wie mit enantiomerenreinen chiralen Liganden auch in der Koordinationschemie stereoselektive Synthesen möglich sind. Diese Prädeterminierung der Chiralität am Metallzentrum liefert wie in der Organischen Chemie gezielt und bevorzugt Produkte *einer* absoluten Konfiguration.

[*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, Dr. U. Knof
Institut für Anorganische Chemie der Universität
CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Fax: (+41) 26-300-97-38
E-mail: Alexander.vonZelewsky@unifr.ch

1.2. Chiralität in der Koordinationschemie

Der Prädeterminierung von Chiralität ist in der Koordinationschemie bisher wenig Beachtung geschenkt worden, was sich auch in der geringen Zahl an Beispielen widerspiegelt. In jüngster Zeit ist jedoch ein verstärktes Interesse an Anorganischer Stereochemie zu beobachten. Besonders die Bemühungen um den Aufbau supramolekularer Strukturen aus Komplexfragmenten erfordern stereochemisch exakt definierte Bausteine, denn es ist leicht einzusehen, dass bei der Bildung von supramolekularen Strukturen aus einer grösseren Zahl racemischer Komponenten eine ungeheure Vielzahl an Stereoisomeren entsteht. Die Funktionen solcher Aggregate können daher nur schwer oder überhaupt nicht exakt definiert werden. Die Herstellung von Verbindungen mit vorausbestimmter Chiralität ist deshalb auch für Koordinationschemiker zu einer Herausforderung geworden.

Die zentrale Koordinationsgeometrie in der Anorganischen Stereochemie ist das Oktaeder. Diese Geometrie wird im folgenden gemäss der IUPAC-Nomenklatur^[5] als *OC-6* bezeichnet. Unter Verwendung von Chelat-, Käfig- oder makrocyclischen Liganden oder durch Kombination derartiger Liganden können in *OC-6* insgesamt 144 „Kantenkonfigurationen“ gebildet werden,^[3, 6] von denen die Hälfte, d. h. 72, inhärent chiral sind. Der Chiralitätssinn dieser helicalen Gebilde wird heute nach allgemein akzeptierter Nomenklatur^[5] mit Δ und Λ bezeichnet. So bilden die drei 2,2'-Bipyridin-Liganden (bpy) im Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ entweder eine rechts- (Δ) oder eine linksgängige (Λ) Helix (Abbildung 1). Typische oktaedrische Komplexe sind $[\text{M}(\text{aa})_3]$ und $[\text{M}(\text{aa})_2\text{X}_2]$. Im ersten Fall, dem homoleptischen Triskomplex eines zweizähligen Liganden, ist die Symmetrie der Koordinationssphäre D_3 (vgl. Abbildung 1), im zweiten Fall, mit nur zwei zweizähligen Liganden, ist sie C_2 . Zur letztgenann-

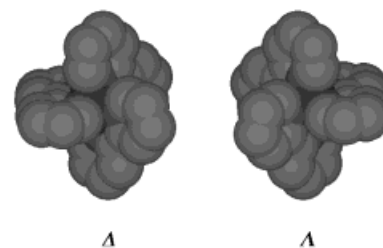


Abbildung 1. Kalottenmodell des Enantiomerenpaares Δ/Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Für eine Stereodarstellung siehe Lit. [3] und den Inhaltstext.

ten Gruppe zählt das *cis*-Isomer von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})(\text{NH}_3)]^{2+}$ mit zwei zweizähligen und zwei einzähligen Liganden. Bei diesem Komplex gelang A. Werner 1911^[7] erstmals die Trennung eines oktaedrischen Komplexes in die Enantiomere.

Als Beispiel betrachten wir einen Komplex, in dem chirale zweizählige Liganden mit Kohlenstoffzentren der absoluten Konfiguration *R* an ein oktaedrisch koordiniertes Metallzentrum gebunden sind. Es sind zwei Diastereomere möglich: Δ -(*aa*[*R*])₃ und Λ -(*aa*[*R*])₃. Wegen der Verwendung chiraler Liganden können die Komplexe der Δ - und der Λ -Form nicht mehr durch eine Spiegelebene ineinander überführt werden, es handelt sich daher um Diastereomere. Wird eines der beiden Isomere in einer Synthese bevorzugt gebildet, so sprechen wir von Prädeterminierung der Chiralität am Metallzentrum. Es handelt sich somit um eine Diastereoselektivität in der Synthese von Metallkomplexen. In einigen Fällen kann Chiralität auch auf andere Art prädeterminiert werden, z. B. durch die diastereoselektive Bildung von Ionenpaaren mit anschliessendem Elektronentransfer.

Die tetraedrische Anordnung von vier verschiedenen Liganden (*T-4* nach IUPAC) ist in unzähligen Varianten die Quelle der Chiralität organischer Verbindungen. Die Tatsa-

Alexander von Zelewsky, geboren am 17. Juli 1936 in Zürich, absolvierte das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich, an der er 1964 mit einer Arbeit über EPR-Spektroskopie promovierte. 1965–1967 arbeitete er an der University of California at Berkeley als Miller Fellow auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie. Nach einem weiteren Aufenthalt an der ETH Zürich wurde er 1969 als Ordinarius an die Universität Freiburg (Schweiz) berufen. Bearbeitete er anfangs noch spektroskopische Probleme, so verlagerte sich der Schwerpunkt seiner Forschung immer mehr zur präparativen Koordinationschemie. Stereoselektive Synthese in der Koordinationschemie ist ein zentrales Thema, und er versucht, die Prädeterminierung der Chiralität an Metallzentren als Methode in die Koordinationschemie einzuführen. Die bisher wenig systematisch verlaufene Entwicklung dieses Prinzips stellt er in dieser Übersicht ausgehend von den Anfängen bis zu den neuesten Ergebnissen aus dem Freiburger Laboratorium dar.

Ulrich Knof, geboren am 6. Juni 1968 in Essen, studierte von 1987 bis 1992 Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. 1995 promovierte er bei Karl Wieghardt, dem er an das Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim folgte. Seit 1996 arbeitet er als Postdoc in der Arbeitsgruppe von A. von Zelewsky auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese von Koordinationsverbindungen.



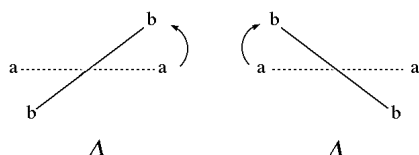
A. von Zelewsky



U. Knof

che, dass Stereoisomere, welche sich nur in der Konfiguration an einem solchen Zentrum unterscheiden, oft gezielt hergestellt werden können, ohne dass eine Racemisierung, d. h. eine Inversion der Konfiguration auftritt, ist in erster Linie auf die im allgemeinen hohe Substitutionsstabilität von Kohlenstoffzentren zurückzuführen. *T*-4-Metallzentren, sofern sie überhaupt mit vier verschiedenen Liganden eindeutig hergestellt werden können, sind dagegen in den allermeisten Fällen ausgesprochen labil. Die Trennung eines Enantiomerenpaares oder gar die gezielte Synthese eines Enantiomers, das ein solches Zentrum enthält, kann deshalb in den meisten Fällen nicht in Betracht gezogen werden. Die ersten *T*-4-Komplexe, an denen eine Racematspaltung durchgeführt werden konnte, waren Komplexe mit einem Liganden vom Typ des Cyclopentadienylanions.^[8–10] Eine Mannigfaltigkeit der Methoden und Substanzen wie in der Organischen Chemie ist jedoch nicht erreichbar.

Im Gegensatz zur *T*-4-Anordnung ist die in der Koordinationschemie ebenfalls häufige quadratisch-planare Anordnung (*SP*-4) inhärent achiral. Ein *SP*-4-Zentrum mit vier verschiedenen Liganden (Mabcd) führt nicht zu einem Enantiomerenpaar wie ein *T*-4-Zentrum, sondern zu drei achiralen Stereoisomeren. *SP*-4-Komplexe, die deutlich von der Planarität abweichen, können allerdings chiral sein, und es konnte gezeigt werden, dass diese Chiralität vorherbestimmbar ist.^[11, 12] Zur Bestimmung der Helicität in diesen nichtoktaedrischen Verbindungen empfiehlt sich die Anwendung des allgemein formulierten „Skew-line-Systems“.^[3] Hier werden die Liganden zunächst auf Linien projiziert. Muss die hintere Linie im Gegenuhrzeigersinn gedreht werden, um mit der vorderen zur Deckung gebracht zu werden, spricht man von einer Δ -Anordnung. Entsprechend heisst die Anordnung Λ , wenn eine Drehung im Uhrzeigersinn nötig ist (Schema 1).



Schema 1. Definition der Konfigurationsangaben Δ und Λ bei nichtoktaedrischen Komplexen.

Was für *T*-4-Komplexe gilt, ist für Komplexe mit der Koordinationszahl 5 in noch stärkerem Masse gültig. Deren bekannte stereochemische Labilität führt in den allermeisten Fällen zu einer äusserst raschen Racemisierung.

Die Hauptmotivation für eine systematische Untersuchung der Prädeterminierung der Chiralität im obigen Sinne war und ist der Aufbau komplexer Strukturen, insbesondere mehrkerniger Metallkomplexe mit genau definierter Konfiguration. Bei den Arbeiten auf diesem in jüngster Zeit in starker Entwicklung begriffenen interdisziplinären Gebiet wird immer deutlicher, dass Methoden für den stereospezifischen Aufbau supramolekularer Strukturen gefunden werden müssen. Diese Übersicht soll den heutigen Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiet systematisch darstellen und diskutieren.

2. Prädeterminierte Chiralität in oktaedrischen Komplexen

2.1. Komplexe zweizähliger Liganden

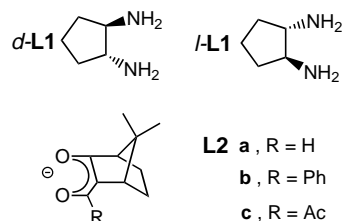
2.1.1. Komplexe mit drei chiralen zweizähligen Liganden

Oktaedrische Komplexe zweizähliger Liganden zählen seit Beginn der Koordinationschemie zu den meistuntersuchten Komplextypen und entsprechend gross ist die Zahl an Veröffentlichungen. Bereits früh sind Metallkomplexe einer Reihe nichtracemischer chiraler Liganden hergestellt worden.^[13–15] Das Verständnis für diese Form der Isomerie und die Bindungsverhältnisse war zu Beginn des Jahrhunderts noch nicht genügend entwickelt, um eine wirklich grundlegende Analyse der stereochemischen Verhältnisse zu ermöglichen. Um so höher ist die bahnbrechende Arbeit von Smirnov zu bewerten, die kurz nach Werners Tod veröffentlicht wurde.^[16] Bereits 1920 hatte jener die Prädeterminierung der Chiralität von Metallkomplexen beobachtet und klar als solche erkannt. Er untersuchte die Platin(IV)-Komplexe der nichtracemischen *l*- und *d*-Formen von Propylendiamin (pn) (nach heutiger Nomenklatur (*S*)- bzw. (*R*)-1,2-Diaminopropan). Seine absolut korrekte Analyse der stereochemischen Verhältnisse basierte ausschliesslich auf Messungen der Drehwerte. Er stellte eine Reihe von Komplexen her, in denen ein, zwei oder drei optisch aktive Propylendiamin-Liganden an das Platinzentrum gebunden waren. Die freien Koordinationsstellen waren mit achiralen Liganden abgesättigt. Smirnov erwartete, dass die molaren Drehwerte der untersuchten Verbindungen entsprechend der Zahl optisch aktiver Substituenten im Verhältnis 1:2:3 stehen. Die Messungen ergaben jedoch einen wesentlich höheren Wert für den dreifach substituierten $[\text{Pt}(\text{pn})_3]^{4+}$ -Komplex. Bereits 1920 analysierte Smirnov diese Beobachtung völlig korrekt: „Der Überschuss an Drehung muss hier durch die Asymmetrie des Komplexes selbst hervorgerufen sein“.^[16] Er folgerte hieraus: „... dass optisch aktive Diaminmolekeln von bestimmter räumlicher Gestalt nur je eine bestimmte Lagerung um das Platinatom einnehmen und so nur eine bestimmte von den zwei möglichen spiegelbildisomeren Formen bilden“. Klarer kann das Konzept der Prädeterminierung von Chiralität kaum beschrieben werden.

Wie weit Smirnov und Werner ihrer Zeit voraus waren, lässt sich daran erkennen, dass die Koordinationschemie von 1,2-Diaminopropan bis in die sechziger Jahre von den Gruppen um Gillard und Bailar weitergeführt wurde.^[17–22] Diese Autoren reproduzierten die Synthese des Platinkomplexes und setzten darüber hinaus Cobalt, Chrom und Rhodium als Zentralatome ein. In jedem Fall nahmen die *l*-pn-Komplexe bevorzugt die Δ - und die *d*-pn-Komplexe die Λ -Konfiguration ein. Bereits 1959 wurde das Gleichgewicht zwischen Δ - und Λ -Form des Komplexes $[\text{Co}(\text{l-pn})_3]^{3+}$ quantitativ untersucht und eine Gleichgewichtskonstante von 5.75 bestimmt.^[24]

Eine ebenfalls klassische Serie von Versuchen zur Stereochemie wurde 1928 von Jaeger und Blumendal^[25] beschrieben. Sie untersuchten die Konfiguration von Cobalt(III)-Komplexen mit dem asymmetrischen Liganden 1,2-Diaminocyclo-

pentan (**L1**) und beobachteten, dass durch Oxidation aus Lösungen, welche den racemischen Liganden und Cobalt(II)-Ionen enthielten, zunächst nur die Komplexe *trans*-[Co(*d*-**L1**)₂Cl₂]⁺ und *trans*-[Co(*l*-**L1**)₂Cl₂]⁺ gebildet wurden. Ge-



mischte Komplexe der Ligandenisomere traten nicht auf. Beim Erhitzen bildeten die Komplexe die inhärent chirale *cis*-Form. Dabei lieferte der Ligand *d*-**L1** ausschliesslich den Δ -konfigurierten Komplex Δ -*cis*-[Co(*d*-**L1**)₂Cl₂]⁺. Mit einem weiteren Molekül *d*-**L1** reagierte diese Verbindung zu Δ -[Co(*d*-**L1**)₃]³⁺. Mit *l*-**L1** dagegen wurde nicht der gemischte Komplex erhalten, sondern es bildeten sich Δ -[Co(*d*-**L1**)₃]³⁺ und Δ -[Co(*l*-**L1**)₃]³⁺ im Verhältnis 2:1. Die Stereospezifität scheint in diesem Fall hoch zu sein. Sorgfältige mikroskopische Untersuchungen der Kristalle lieferten keine Hinweise auf andere Isomere. Da zum grössten Teil racemische Liganden eingesetzt wurden und damit die Chiralität am Metallzentrum nicht durch die Wahl eines Enantiomers des Liganden bewusst definiert wurde, kann hier nicht von prädestinierter Chiralität im eigentlichen Sinn gesprochen werden.

Auch die β -Ketoenolate von Camphen hatten massgeblichen Anteil an der Entwicklung der anorganischen asymmetrischen Synthese. Camphen ist leicht in enantiomerenreiner Form zugänglich, und seine einfache Umwandlung in die Hydroxymethylenform **L2a** wurde bereits 1894 beschrieben.^[26] Die Spektren und die Mutarotationen einer Reihe von Komplexen des Benzoylderivats **L2b** wurden von Lowry et al. bereits in den zwanziger Jahren ansatzweise untersucht.^[27–32] Die systematische Untersuchung dieser Gruppe sterisch anspruchsvoller Liganden wurde von Lifschitz begonnen.^[33, 34] Er beobachtete nur je ein Isomer der Cobalt(III)- und Chrom(III)-Komplexe des Liganden (+)-**L2a**. Eine definitive Zuordnung der absoluten Konfiguration war damals nicht möglich. Mason et al. konnten erst in den sechziger Jahren mit weiterentwickelten analytischen Methoden nachweisen, dass bereits vierzig Jahre früher diastereoselektiv die Δ -konfigurierten Komplexe hergestellt worden waren.^[35–37]

Die Gruppe um Gillard untersuchte daraufhin neben Chrom und Cobalt auch Rhodium als Zentralatom. [Rh((+)-**L2a**)₃]³⁺ war der erste Komplex des Liganden (+)-**L2a**, der vorzugsweise in der Δ -Konfiguration vorzuliegen schien,^[38] obwohl die Δ -Konfiguration thermodynamisch stabiler war. Offenbar wurde das Δ -Isomer unter kinetischer Kontrolle gebildet.

Everett et al. untersuchten im Anschluss die Cobalt(III)- und Vanadium(III)-Komplexe mit (+)- und (–)-**L2a** sowie dem acetylierten Derivat (+)-**L2c**.^[39] Die mit (+)-**L2a** erzielten Ergebnisse stimmen mit denen von Gillard et al.^[38] überein. Bereits 1968 konnte darüber hinaus bewiesen

werden, dass die enantiomeren Liganden (+)- und (–)-**L2a** Komplexe inverser Helicität (Δ/Λ) liefern. Die Vanadium(III)-Komplexe von (+)-**L2a** sind ausgesprochen labil.^[39] An ihnen wurde gezeigt, dass vermutlich alle vier möglichen isomeren Formen (Δ -*mer*, Λ -*mer*, Δ -*fac*, Λ -*fac*) im Gleichgewicht stehen. *mer* bezeichnet dabei die meridionale Anordnung dreier koordinierender Zentren auf einer Gürtellinie und *fac* die faciale Anordnung, in der diese drei Zentren die Fläche eines Oktaeders aufspannen (Abbildung 2).

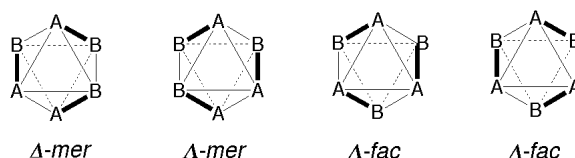
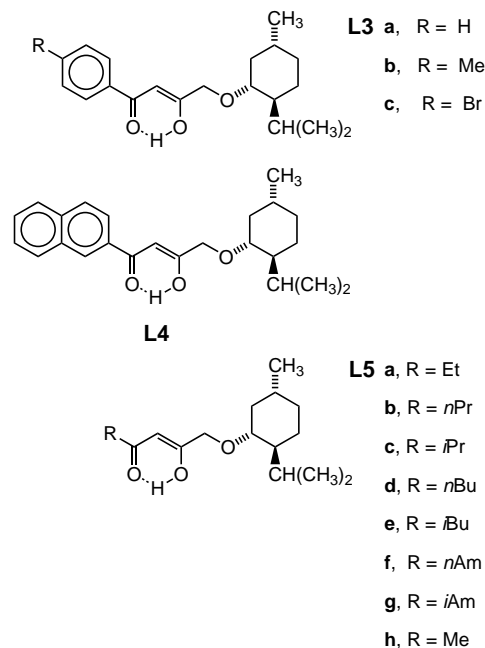


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Isomere von Komplexen des Typs [M(AB)₃] mit AB als zweizähnigem Liganden.

Besonders eingehende Untersuchungen an Triskomplexen chiraler zweizähliger Liganden wurden von der Gruppe um Okawa durchgeführt, die dazu die *l*-Menthyl-substituierten Acetylacetonat-Liganden **L3–L5** einsetzten^[40–42]. In diesen



Liganden trägt die Acetylacetonateinheit neben der *l*-Menthylgruppe zusätzlich eine Phenyl- (**L3**), Naphthyl- (**L4**) oder Alkylgruppe (**L5**). Die Metallzentren Sc^{III}, Y^{III}, La^{III}, Al^{III}, Ga^{III} und In^{III} bildeten mit den phenylsubstituierten Liganden **L3a** und **L3b** in Lösung bevorzugt faciale, Δ -konfigurierte Komplexe.^[40] Die Stereoselektivität nahm dabei mit der Grösse des komplexierten Metallions zu. Die Lanthanokomplexe ($r(\text{La}^{3+}) = 1.02 \text{ \AA}$) wurden mit einer ausgesprochen hohen Stereoselektivität gebildet, während bei Al^{III} mit einem halb so grossen Ionenradius (0.51 \AA) die Selektivität geringer war. Offenbar nahmen die stereochemisch aktiven Gruppen bei grösseren Zentralatomen eine Anordnung ein, welche die gegenseitigen Wechselwirkungen verstärkte und so zu höhe-

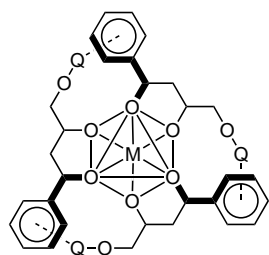


Abbildung 3. Schematische Darstellung der CH(Q)- π -Wechselwirkungen in *cis*- Δ -[M(L3)₃] mit Q = *l*-Menthyl, M = Al.

Konfiguration vor (Abbildung 3), während in Lösung die Δ -Konfiguration dominiert.^[40]

Bei den Komplexen mit Co^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Pr^{III}, Nd^{III}, Eu^{III}, Gd^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III} und Tm^{III} ist die Δ -Form offenbar auch in Lösung bevorzugt.^[41, 43, 44] Die Beobachtung, dass grosse Ionen besonders selektiv reagieren, erwies sich als nur für Δ -konfigurierte Komplexe gültig. So bildete Cobalt trotz des geringen Ionenradius mit diesen Liganden fast ausschliesslich Komplexe der Δ -Form. Zwischen dem Radius des Metallions und der bevorzugten Konfiguration besteht selbst bei identischen Liganden kein eindeutiger Zusammenhang. Die Komplexe mit Ga^{III} (0.62 Å) zum Beispiel liegen bevorzugt in der Δ -Form vor, während das mit 0.63 Å nahezu gleich grosse Co^{III} als Zentralatom die Δ -Form bevorzugt.

Die Liganden L3b und L3c wurden aus L3a durch Einbau eines Methyl- bzw. Bromsubstituenten in die *para*-Position des aromatischen Rings erhalten.^[45, 46] An den Co^{III}-Komplexen dieser Liganden wurde beobachtet, dass die Stereoselektivität in der Reihe L3c < L3a < L3b zunimmt. Es sind offenbar nicht sterische, sondern vor allem elektronische Faktoren, welche die Selektivität beeinflussen: In dem Mass, in dem die π -Elektronendichte im Ring zunimmt, werden die CH- π -Wechselwirkungen und damit auch die Selektivität verstärkt. Die Präferenz für die Δ -Konfiguration wird durch die Substitutionen nicht beeinflusst.

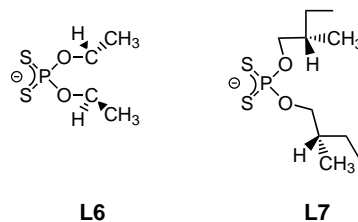
Eine andere Möglichkeit, die Wechselwirkungen zu verstärken, besteht darin, das aromatische π -System zu vergrössern. Ersetzt man die Phenylgruppe von L3a durch eine Naphthylgruppe, so erhält man den Liganden L4.^[47] Wie vorhergesagt wurden die Co^{III}-, Cr^{III}- und Mn^{III}-Komplexe dieses Liganden mit einer höheren Selektivität gebildet als die von L3a. Die Bevorzugung der Δ -Konfiguration blieb auch hier erhalten.

Im letzten Schritt wurden die aromatischen Gruppen der Liganden L3 und L4 durch Alkylgruppen ersetzt (L5a–f),^[42] was zu einem Verlust der CH- π -Wechselwirkungen führte. Statt dessen traten Menthyl-Methyl-Wechselwirkungen auf, die jedoch weit weniger stark ausgeprägt sind, was ein weniger eindeutig auf der Seite einer bestimmten Konfiguration liegendes Gleichgewicht zur Folge hatte. Bereits geringe Variationen des Liganden konnten die bevorzugte Helicität am Metallzentrum invertieren. Während in Cu^I- und Co^{III}-Komplexen der Ethyl-(L5a) und Isobutyl-substituierten Liganden (L5e) die faciale Δ -Konfiguration bevorzugt war, lagen solche mit Isopropyl- (L5c) oder Isoamyl-Substituenten

(L5g) zum grösseren Teil in der *fac*- Δ -Konfiguration vor. *n*-Propyl- (L5b), *n*-Butyl- (L5d) und *n*-Amyl-Gruppen (L5f) führten zu keiner Präferenz. Offenbar gibt es zwei Arten, wie die Menthyl- und Alkylgruppen zueinander angeordnet sein können. Die eine bevorzugt die Bildung des *fac*- Δ -Isomers (L5a,e), die andere die des *fac*- Δ -Isomers (L5c,g). Für L5b,d,f ist die Energiedifferenz der beiden Formen zu gering, um zu einer Stereoselektivität zu führen. Die relative Stärke der CH- π - gegenüber der Menthyl-Methyl-Wechselwirkung wird damit deutlich.

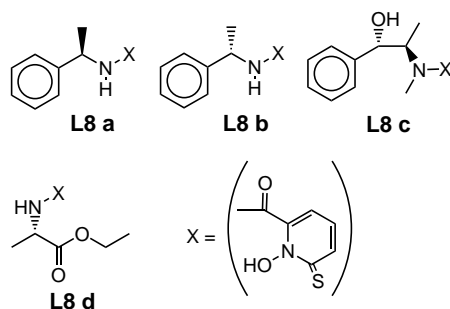
Interessante Aspekte zeigen die Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe einer Methyl-substituierten Form des Liganden (L5h).^[48] Dieser Ligand bildete wie die anderen mit ungeradzahligem Alkylketten substituierten Liganden (L5c,g) bevorzugt Δ -konfigurierte Komplexe. Die Liganden mit geradzahligem Alkylketten (L5a,e) dagegen ergaben bevorzugt Komplexe der Δ -Form.

Die Arbeiten von Biscarini und Kuroda^[49–53] befassten sich besonders mit der Lage des Gleichgewichts zwischen den Isomeren und den Faktoren, welche dieses Gleichgewicht beeinflussen. Der Ligand L6^[49] wurde jeweils in der (*R,R*)-Form mit Chrom(III) zur Reaktion gebracht. Bei der Synthese unter kinetischer Kontrolle bildete sich zunächst bevorzugt das Δ -Isomer. Anschliessend wurde ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem die Δ -Form dominierte ($K = 0.86$).^[52] In der Arbeit von 1988^[49] wurde der Einfluss des Lösungsmittels



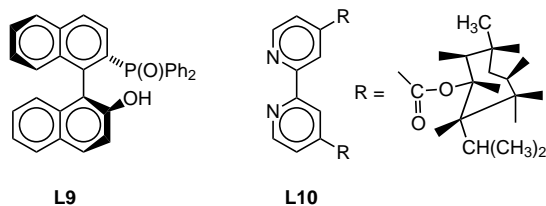
auf die bevorzugte Konfiguration untersucht: Die Δ -(*R,R*)-Form von [Cr((-)-L6)₃] erwies sich im festen Zustand sowie in Tetrahydrofuran, Acetonitril und Aceton als bevorzugt, während die Δ -(*R,R*)-Form vor allem in H-Brücken-bildenden Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan und Ethanol überwog. Wurde der Ligand L7 in der (*S,S*)-Form eingesetzt, wurden unabhängig vom Lösungsmittel vorwiegend Δ -konfigurierte Chrom(III)-Komplexe erhalten.^[53] Im Kristall liegen die Δ - und Δ -Formen von [Cr((*S,S*)-L7)₃] zu gleichen Teilen vor. Wäre die Enantiomerenverteilung ausschliesslich am kristallinen Produkt analysiert worden, hätte keine Prädeterminierung festgestellt werden können. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die Analyse einzelner Kristalle nicht immer Rückschlüsse auf die Vorgänge in Lösungen zulässt.

Die unsymmetrische koordinierende Einheit der Hydroxypyridinthione L8a–d^[54] bindet über Sauerstoff- und Schwefeldonoratome und bildet mit Eisen(III), Chrom(III) und Cobalt(III) C₃-symmetrische Komplexe. Die beiden enantiomeren Formen des Liganden (L8a und L8b) bilden, wie erwartet, Komplexe entgegengesetzter Helicität: L8a ergab mit Eisen(III) und Cobalt(III) Δ -konfigurierte, L8b Δ -konfigurierte Komplexe. Bei Chrom(III) sind die Präferenzen



entgegengesetzt; hier führte die *R*-Form zu Δ -, die (*S*)-Form zu Λ -Komplexen. Dieses Verhalten wurde auch bei Komplexen der Liganden **L8c** und **L8d** beobachtet: **L8c** bildete mit Fe^{III} und Co^{III} Λ - und mit Cr^{III} Δ -konfigurierte Komplexe, **L8d** dagegen lieferte Δ -konfigurierte Eisen- und Λ -konfigurierte Chromkomplexe.

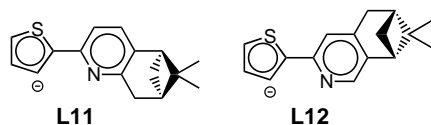
Komplexe chiraler Binaphthol-Liganden sind häufig für asymmetrische Katalysen eingesetzt worden. Die Konfiguration der katalytisch aktiven Komplexe ist in diesen Arbeiten häufig nicht eingehend beschrieben. Entsprechend knapp ist im allgemeinen die Charakterisierung. Eine Ausnahme bilden die relativ eingehend untersuchten Eisen(III)- und Vanadium(III)-Triskomplexe des Liganden **L9**.^[55] Die (*S*)-Form dieses Liganden führte zu Λ -konfigurierten, die (*R*)-Form zu Δ -konfigurierten Komplexen. Die Synthese scheint vollständig stereoselektiv zu verlaufen; andere Isomere konnten nicht nachgewiesen werden.



Als Katalysatoren für die photokatalytische Synthese haben sich Rutheniumkomplexe enantiomerenreiner Verbindungen bewährt. Die häufig eingesetzten Δ - oder Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺-Komplexe racemisieren und können daher nur kurz verwendet werden. Komplexe chiraler Bipyridin-Liganden wie **L10** sind hier überlegen, da sie relativ konfigurationsstabil sind und damit wesentlich länger verwendet werden können.^[56–59]

2.1.2. Komplexe mit zwei chiralen zweizähligen Liganden

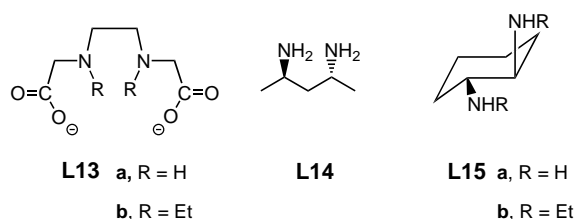
Eines der seltenen modernen Beispiele für eine chirale Prädeterminierung durch zwei zweizählige Liganden wurde für Platin(IV)-Verbindungen beschrieben.^[11] Der mit einer Terpeneinheit substituierte Ligand **L11** in der (*R,R*)-Form bildet verzerrt quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe prä-determinierter Chiralität (vgl. Abschnitt 3.1). Oxidative Addi-



tion von Alkylhalogeniden an diese Komplexe lieferte in einer vollkommen stereoselektiven Reaktion ausschliesslich das Δ -Produkt. Die chirale Prädeterminierung blieb damit beim Übergang von der Vierfach- zur Sechsfachkoordination vollständig erhalten. Verringerte man den Raumbedarf des Chelatliganden, indem man die Pineneinheit wie in **L12** vom Metallzentrum entfernt anordnete, resultierte ein Isomeren-gemisch als Produkt der oxidativen Addition.

2.1.3. Komplexe mit einem chiralen zweizähligen Liganden

Yashiro und Yano^[60, 61] verwendeten den achiralen vierzähligen Liganden **L13a** und die enantiomerenreinen Diamin-Liganden (*R,R*)-**L14** und (*R,R*)-**L15a**. Im (**L13a**)cobalt(III)-Komplex des chiralen Liganden (*R,R*)-**L14** – [Co(III)(**L13a**)(*R,R*)-**L14**]⁺ – war die Stereoselektivität Λ : Δ mit 3:97 erstaunlich hoch; beim entsprechenden (*R,R*)-**L15a**-Komplex betrug das Λ : Δ -Verhältnis lediglich 60:40. Um die Ursache der hohen Selektivität im ersten Fall herauszufinden, wurden an beiden Isomeren Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Diese zeigten, dass die Chelatringe des zweizähligen Liganden im Λ -konfigurierten Komplex die Sesselform einnehmen, während die Δ -Konfiguration die „Skew-boat“-Form erzwingt. Diese vielfältigen sterischen Wechselwirkungen sind bei Chelatliganden, die mit dem koordinierten Metall Sechsringe bilden (**L14**), wesentlich stärker ausgeprägt, als bei solchen, die Fünfringe bilden (**L15a**), weshalb jene eine wesentlich stärkere stereochemische Präferenz aufweisen.

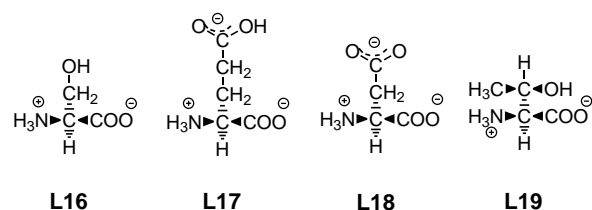


Um die sterischen Wechselwirkungen gezielt zu verändern und auch für Fünfring-Chelate die Diastereoselektivität zu erhöhen, wurden die Liganden **L13a** und **L15a** jeweils zweifach N-ethyliert. Die so erhaltenen Liganden **L13b** bzw. **L15b** zeigten wesentlich höhere Stereoselektivitäten: Mit **L13b** neben dem nichtalkylierten (*R,R*)-**L15a** wurde eine Produktverteilung Λ : Δ von 96:4 erhalten. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen den N-Alkylsubstituenten in **L13b** und den NH-Gruppen in (*R,R*)-**L15a** sind für die stark bevorzugte Bildung des Λ -Diastereomers verantwortlich. Wurden dagegen das bisethylierte **L15b** und das nichtalkylierte **L13a** gemeinsam eingesetzt, resultierten zwei Effekte: Das Produktverhältnis Λ : Δ von 2:98 zeigte eine verbesserte Selektivität, und – was viel erstaunlicher ist – die bevorzugte Konfiguration wechselte von Δ nach Λ . Der Grund für dieses Verhalten liegt in den Wechselwirkungen zwischen den N-Alkylsubstituenten des zweizähligen Liganden und den Acetat-Chelatringen, welche der vierzählige Ligand bildet.

Auch der bereits eingehend diskutierte chirale zweizählige Ligand **L3a** ist eingesetzt worden, um die Konfiguration in Komplexen mit vierzähligen Schiff-Base-Liganden des salen-Typs zu bestimmen.^[62] Der Ligand koordiniert an Cobalt(III)-

Komplexe mit Schiff-Basen des Typs *N,N'*-Disalicylidenethylen-diamin so, dass die Δ -Konfiguration der Kantenkonfiguration **11** (siehe Abbildung 6) resultiert. Auch hier ist die Diskriminierung auf die bereits eingehend diskutierten CH- π -Wechselwirkungen zwischen der *l*-Menthylgruppe und den aromatischen Ringen der Schiff-Base zurückzuführen.

Die Koordination einer Aminosäure und zweier achiraler zweizähliger Liganden an ein Metallzentrum ist ein Grenzfall; nur bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden reicht die chirale Induktion der Aminosäure aus, um messbare Effekte zu erzielen. Die Komplexe Δ - und Δ -[M(poly-pyridin)₂(aminosäure)] bieten sich zur Untersuchung von Gleichgewichten an, da bereits geringe Veränderungen in der Aminosäuren-Seitenkette einen starken Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts haben. Im allgemeinen führt die Koordination einer (*S*)-Aminosäure mit einer apolaren Seitenkette zu einer Bevorzugung der Δ -Form. Die chirale Diskriminierung wird hier auf abstossende intramolekulare Ligand-Ligand-Wechselwirkungen im weniger bevorzugten Δ -Isomer zurückgeführt.^[63–67] Weniger eindeutig sind die Ergebnisse für (*S*)-Aminosäuren mit polaren Seitenketten. Hier hängt es vom verwendeten Metallion und vom Diimin-Liganden ab, welche Helicität bevorzugt wird. Wird (*S*)-Serin **L16** als chiraler Ligand verwendet, ist die Bevorzugung des Δ -Isomers bei Ru^{II}-Komplexen stärker ausgeprägt als bei Co^{III}-Komplexen.^[68, 69] An Ru^{II}-Komplexen mit (*S*)-Glutamat **L17**, (*S*)-Aspartat **L18** und (*S*)-Serin **L16** konnte ausserdem beobachtet werden, dass Bipyridin eine stärkere Diskriminierung bewirkt als 1,10-Phenanthrolin.^[68, 70, 71] Dieser Effekt



wurde mit der höheren Flexibilität des Bipyridin-Liganden^[70] erklärt, welche eine Abnahme der intramolekularen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen bewirkt und so andere nichtkovalente Wechselwirkungen verstärkt. Damit könnten Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen und Solvationseffekte^[72, 73] eine grössere Rolle spielen. Wie das Gleichgewicht der oben beschriebenen Serie auf kleine Änderungen reagiert, zeigt sich darin, dass eine chirale Induktion unter Bevorzugung der Δ -Form nur für (*S*)-Glutamat **L17** und (*S*)-Threonin **L19** beobachtet wurde, wogegen (*S*)-Aspartat **L18** und (*S*)-Serin **L16** keine Bevorzugung erkennen liessen.^[68, 70, 71, 74]

2.2. Komplexe dreizähliger Liganden

Die Präterminierung der Chiralität oktaedrischer Komplexe ist nur in Ausnahmefällen auch mit dreizähligen Liganden untersucht worden. Diese Liganden können die Kantenkonfigurationen **3** und **4** einnehmen, wobei **4** wegen

der bei Liganden der Symmetrie ABA vorhandenen Spiegelebene inhärent achiral ist (Abbildung 4).

Raymond et al.^[75] setzten 1990 die demetallierte Form von Ferrithiocin (**L20**) als Ligand ein. Das Besondere an diesem Siderophor ist, dass er weder über Catecholat- noch über Hydroxamat-Einheiten verfügt und sich damit grundsätzlich von den in Abschnitt 2.5 beschriebenen unterscheidet.

Er koordiniert über ein zentrales Stickstoffatom, ein Phenolat- und ein Carboxylat-Sauerstoffatom. Im Enzym bildet der Ligand **L20** einen 2:1-Komplex mit Eisen. Um jedoch die chirale Präterminierung besser untersuchen zu können, wurden kinetisch inerte Cr^{III}- und Co^{III}-Komplexe hergestellt. Der Ligand nahm in jedem Fall die meridionale Anordnung der Kantenkonfiguration **4** ein, deren Spiegelebene jedoch wegen der Zugehörigkeit des Liganden zum ABC-Typ aufgehoben ist (Schema 2). Wurde der Ligand enantiomerenrein, z. B. in der (*S*)-Form, eingesetzt, resultierten ausschliesslich die meridionalen Δ - und Δ -Diastereomere (vgl. auch Abbildung 2). Die Selektivität war jedoch vergleichsweise gering; der Chrom(III)-Komplex wurde in einem Δ : Δ -Diastereomerenverhältnis von 62.5:37.5 gebildet.

Der Tripodligand **L21**^[76a] verfügt über drei Phosphordonoratome. Durch die Koordination an ein Rhodium(I)-Zentrum werden in der (*R*)-Form des Liganden die Arme des Dreifuss in der Δ -Konfiguration fixiert. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte dies für den festen Zustand (Abbildung 5) und NMR-Spektren belegen, dass auch in Lösung diese Form stark bevorzugt vorliegt. Die freien Koordinationsstellen waren mit einer Norbornadieneinheit abgesättigt.

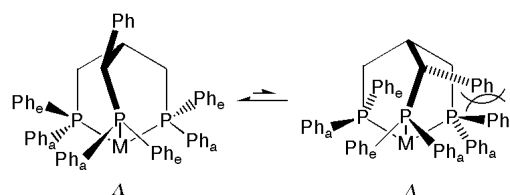
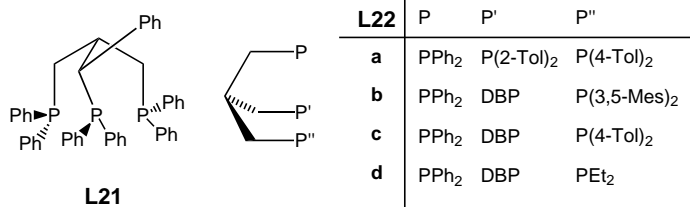


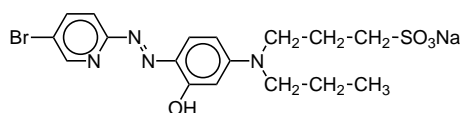
Abbildung 5. Schematische Darstellung der Δ - und Δ -Diastereomere eines Rh-Komplexes mit (*R*)-**L21**.

Die von Huttner beschriebene Gruppe von Tripodliganden, **L22** (DBP = Dibenzophospholyl), zeigt eine andere Art von Chiralität.^[76b] Hier ist nicht die Konfiguration der Kanten chiral, sondern der Tripodligand koordiniert mit drei verschiedenen Phosphanylgruppen und erzeugt so eine chirale Umgebung. An den restlichen Koordinationsstellen der untersuchten Eisen(III)-Komplexe befinden sich Acetonitrilmoleküle.



L21

Ein anderes Grenzgebiet ist die Synthese optisch aktiver Komplexe an chiralen Ammonium-Grenzschichten als Templaten. Die Chiralität wurde in den Arbeiten von Kunitake et al.^[77] nicht vom eigentlichen dreizähligen N_2O -Liganden **L23**, sondern von einer Glutamin-funktionalisierten Oberfläche induziert.



L23

2.3. Komplexe vierzähliger Liganden

Oktaedrische Komplexe mit vierzähligen Liganden können an zwei Koordinationsstellen Substitutionsreaktionen eingehen. Werden diese Komplexe stereoselektiv hergestellt, können sie als enantiomerenreine Bausteine oder zur Synthese mehrkerniger Metallkomplexe mit Metallzentren definierter Chiralität verwendet werden. Vierzählige, unverzweigte Liganden können die Kantenkonfigurationen **8**, **11** oder **14** (Abbildung 6) annehmen, wobei **14** wegen der vorhandenen Spiegelebene achiral ist. Neben dieser Klassifizierung der Komplexe nach Kantenkonfigurationen werden gelegentlich auch die Bezeichnungen *cis-α* für **8** und *cis-β* für **11** verwendet. Die achirale Form **14** wird auch als *trans*-Form bezeichnet.

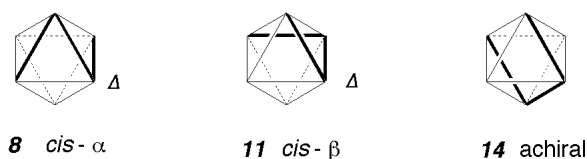


Abbildung 6. Kantenkonfigurationen für lineare vierzählige Liganden.

Die Prädeterminierung der Chiralität oktaedrischer Komplexe mit vierzähligen Liganden wurde bereits 1970 von Bosnich et al.^[78] klar erkannt. Der verwendete Ligand (*S,S*)-**L24** koordiniert über vier Stickstoffatome und führte zu Δ -konfigurierten Komplexen der Kantenkonfiguration **11**. Hier wurden nicht nur am Metallzentrum, sondern auch an den koordinierenden Stickstoffzentren chirale Konfigurationen fixiert (Abbildung 7).

Die Gruppe von Vagg und Williams synthetisierte eine Reihe von Cobalt(III)-Komplexen mit linearen vierzähligen N_4 -Liganden mit terminalen Pyridylgruppen. Von besonde-

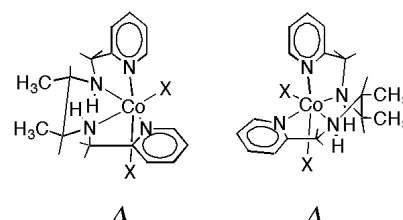
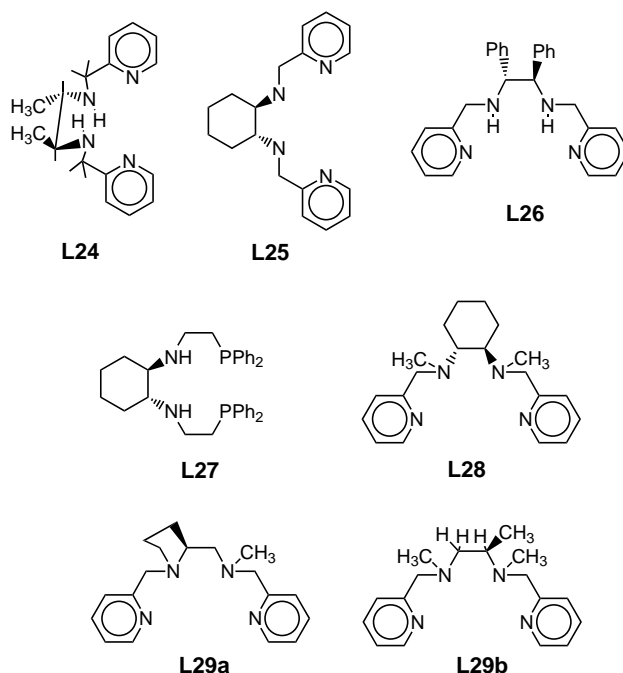


Abbildung 7. Δ - und Λ -Diastereomere von $[\text{Co}(\text{L24})\text{X}_2]$.

rem Interesse waren die Einflüsse von C- und N-Substituenten auf die Stereoselektivität. Generell muss hier zwischen zwei Arten von Stereoselektivität unterschieden werden: der Anordnung des Liganden in einer bestimmten Kantenkonfiguration und der Helicität um das Metallzentrum. Basierend auf **L24** als Grundgerüst wurde durch gezielte Substitutionen eine ganze Serie von Liganden erhalten, und im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen mit diesen Liganden zusammengefasst.

Mit (*R,R*)-**L25**^[74] und (*R,R*)-**L26**^[79] entstand wie mit (*S,S*)-**L24** die Kantenkonfiguration **11**, aber nicht in Δ -, sondern in Λ -konfigurierten Komplexen. Für **L26** konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass auch in seinen Rhodium(III)-Komplexen die stereochemischen Präferenzen erhalten blieben. Der Ersatz der Pyridinreste im Liganden **L25** durch phosphorhaltige Substituenten (**L27**) hatte keinen Einfluss auf die Stereochemie; es wurde ebenfalls der Λ -konfigurierte Cobaltkomplex der Kantenkonfiguration **11** erhalten.^[80]



Auf andere, auch kleinste Änderungen reagierte die Stereochemie der Koordinationsverbindungen dagegen ausgesprochen sensibel: Eine Methylierung der sekundären Stickstoffatome des Liganden (*R,R*)-**L25** führte zum Liganden (*R,R*)-**L28**,^[81] und diese Variation reichte aus, um die Λ - in eine δ - Λ -Präferenz umzuwandeln (Abbildung 8). Dieser Effekt trat auch bei Komplexen des unsymmetrischen Ligan-

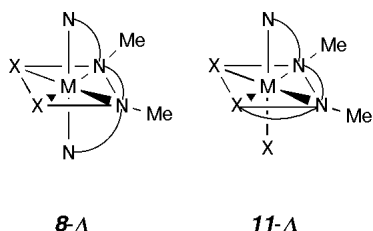
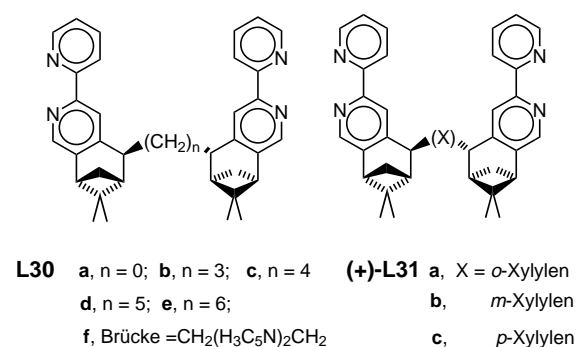


Abbildung 8. Gegenüberstellung eines Δ -konfigurierten Komplexes der Kantenkonfiguration **8**, wie er beispielsweise mit **L28** entsteht, und eines Λ -konfigurierten Komplexes der Kantenkonfiguration **11**.

den (*S*)-**L29a** auf. Analoge Ergebnisse wurden für das einfach zugängliche N,N'-dimethylierte Derivat (*R*)-**L29b** erhalten. Auch dieses bildete stereospezifisch Δ -konfigurierte Cobaltkomplexe der Kantenkonfiguration **8**.^[82] In den untersuchten Komplexen waren die übrigen Koordinationsstellen mit Chloridionen besetzt, und diese konnten in stereospezifischen Substitutionsreaktionen ausgetauscht werden.

Sehr grosses Interesse finden neben den Cobaltkomplexen aliphatischer N_4 -Donorliganden die Ruthenium(II)-Komplexe chiraler Bipyridinderivate. Diese CHIRAGENE (von CHIRality GENERator) **L30** und **L31**^[83, 84] können nur in der Kantenkonfiguration **8** koordinieren. Somit ist bereits eine mögliche Isomeriequelle ausgeschaltet. Eine andere, die Chiralität am Metallzentrum, wurde dadurch kontrolliert, dass enantiomerenreine chirale Liganden eingesetzt wurden. Die Bildung unerwünschter Isomere ist bei diesen Liganden ausgeschlossen. Dieser Ansatz ermöglichte die Synthese einer



Vielzahl vierzähliger Liganden. Einerseits konnte durch Variation der Brücke zwischen den Bipyridineinheiten die Koordinationsgeometrie massgeschneidert werden, andererseits liessen sich die chiralen Gruppen entweder in der 4,5- oder in der 5,6-Position an das Bipyridin anellieren. Letztere haben gänzlich andere Koordinationseigenschaften (vgl. Abschnitt 4.1).

Die ersten derartigen Verbindungen wurden 1993 beschrieben.^[83] In ihnen sind die beiden Bipyridineinheiten durch aliphatische C_4 -, C_5 - oder C_6 -Brücken verknüpft (**L30c–e**), und sie lieferten ausschliesslich die Δ -konfigurierten Ru-Komplexe. Die Strukturanalyse des **L30e**-Derivats belegte diese Zuordnung. In all diesen Komplexen konnte der einzählige Ligand unter Retention der Konfiguration am Metallzentrum ausgetauscht werden. Das Verfahren ist nicht auf Ruthenium als Zentralatom beschränkt; auch Osmium(II)

bildete mit **L30e** einkernige Komplexe der Δ -Konfiguration.^[85]

Um das Gerüst starrer zu gestalten und so die Präorganisation zu verstärken, wurden auch durch Xyloleinheiten verbrückte Liganden hergestellt. Alle drei Xyloisomere, die *ortho*-, *meta*- und *para*-Form, wurden als Brücke verwendet (**L31a–c**).^[86] Auch mit diesen Liganden wurden die Rutheniumkomplexe in der Δ -Form stereospezifisch erhalten. Λ -konfigurierte Komplexe konnten nicht nachgewiesen werden. Die Konfigurationszuordnung wurde auch hier durch die Röntgenstrukturanalyse eines Komplexes (Δ -[Ru(**L31a**)](DMbpy)](PF₆)₂, DMbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin) gestützt. Diese Ligandenfamilie kann jedoch keineswegs nur zur Synthese einkerniger Komplexe genutzt werden. Werden an die beiden übrigen Koordinationsstellen potentiell verbrückende Liganden gebunden, können auch mehrkernige Komplexe stereospezifisch hergestellt werden (vgl. Abschnitt 4).

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt beschrieben, bieten sich oktaedrische Komplexe vierzähliger Liganden für die stereoselektive Katalyse an, da die verbleibenden zwei Koordinationsstellen im Prinzip für Substitutionsreaktionen zur Verfügung stehen. Auf besonderes Interesse stiess in den achtziger Jahren die katalytische Decarboxylierung und Epimerisierung von Aminosäuren an Cobalt(III)-Komplexen mit enantiomerenreinen aliphatischen N_4 -Liganden. Die eingesetzten Dichlorocobalt(III)-Komplexe wurden jeweils in der inhärent achiralen Kantenkonfiguration **14** (siehe Abbildung 6) verwendet. Erst durch die Koordination der Aminosäure gingen die Komplexe in die chirale Kantenkonfiguration **11** in der Λ -Form über. Die Chiralität wird hierbei eindeutig nicht durch die Chiralität der eintretenden Aminosäuren bestimmt, denn beide Formen der Aminosäure (*R* und *S*) führten zu Komplexen gleicher Helizität am Metall. Der vierzählige Ligand präterminiert also die Chiralität, der zweizählige Ligand überführt die Komplexe lediglich in eine inhärent chirale Kantenkonfiguration, in der erst die chirale Präterminierung beobachtet werden kann (Abbildung 9).

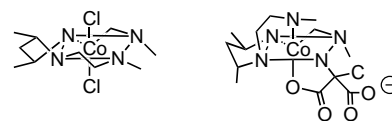
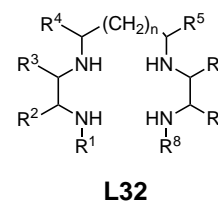


Abbildung 9. Stereospezifische Transformation einer achiralen Kantenkonfiguration (**14**, links) in eine chirale (**11**, rechts) durch Ersatz zweier einzähliger durch einen zweizähligen Liganden.

Die für diese Untersuchungen eingesetzten Liganden **L32**^[87–94] basieren auf einem einheitlichen Grundgerüst, in welchem die Länge der mittlere Brücke ($n = 0, 1$) und die Substituenten (R^1 – R^8) variiert wurden. Es wurden ausschliesslich Komplexe mit Λ -Konfiguration erhalten. Dies gilt sowohl für die *S*-, als auch für die *R*-konfigurierten Liganden **L32**. Zu beachten ist, dass die in der (*S*)-Form



isolierten Liganden an den beiden äusseren Brücken (R^2 , R^3 bzw. R^6 , R^7) und die in der (R)-Form isolierten an der mittleren Brücke (R^4 , R^5) substituiert waren. Hieraus ist zu schliessen, dass eine (R)-Konfiguration der mittleren Brücke ebenso wie eine (S)-Konfiguration der terminalen Brücken zu Λ -Komplexen führt.

2.4. Komplexe fünfzähliger Liganden

Oktaedrische Komplexe mit fünfzähligen Liganden werden besonders zur Untersuchung von Inner-sphere-Elektronentransferreaktionen eingesetzt. Hierfür sind sie prädestiniert, da nur eine Koordinationsstelle des Oktaeders für Substitutionen zur Verfügung steht. Lineare fünfzählige Liganden können im Prinzip die Kantenkonfigurationen **22**, **23**, **28** und **30** einnehmen, wobei **23** wegen einer Spiegelebene inhärent achiral ist (Abbildung 10).

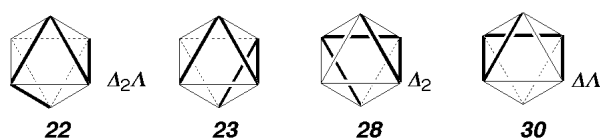
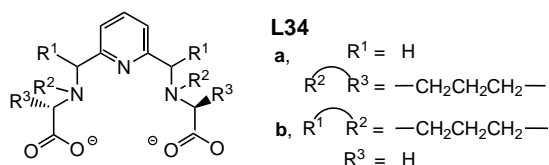
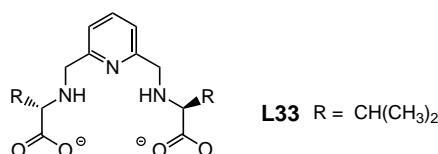


Abbildung 10. Kantenkonfigurationen linearer fünfzähliger Liganden. Die Indices an den Deskriptoren geben an, wieviele Kanten zueinander die Λ - bzw. Λ -Orientierung einnehmen.

Bereits 1984 hatten Bernauer et al. den Liganden **L33**^[95] synthetisiert. Dieser kann aus sterischen Gründen nur die



chirale Kantenkonfiguration höchster Symmetrie, **28**, einnehmen. Wie für die Cobalt(III)-Komplexe nachgewiesen werden konnte, führt die (S,S)-Form des Liganden ausschliesslich zur Λ -Konfiguration des Komplexes (Abbildung 11).

Mit den Analoga **L34** konnte neben dem Einfluss der Chiralität auch der Einfluss sterischer Faktoren auf die Helicität des Metallzentrums untersucht werden.^[96] Die Röntgenstrukturanalyse von Λ -[Co((S,S)-**L34a**)(H_2O)](ClO_4) diene als Bezugspunkt für die spektroskopische Charakterisierung weiterer Komplexe. Hierbei zeigte sich, dass auch

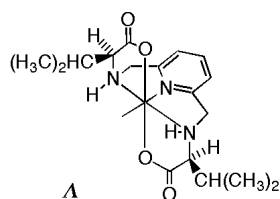
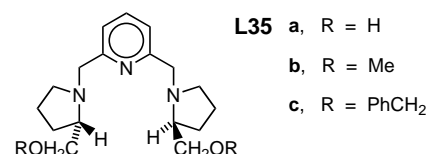


Abbildung 11. Ein Diastereomer der Kantenkonfiguration **28** chiraler fünfzähliger Liganden.

bei **L34b** die (S,S)-Form zu Cobalt(III)-Komplexen der Λ -Form und die (R,R)-Form zu einem Λ -konfigurierten Komplex führte. Dieses Beispiel unterstreicht, wie schon im vorhergehenden Abschnitt diskutiert, dass neben der Chiralität des Liganden selbstverständlich auch rein geometrische Aspekte berücksichtigt werden müssen, um die bevorzugte Konfiguration richtig vorhersagen zu können.

Ein Vorteil dieser fünfzähligen Liganden besteht darin, dass nicht nur inerte Metallionen wie Cobalt(III) untersucht werden können, wodurch die Methodik der stereochemischen Prädeterminierung auf labile Metallionen erweitert werden konnte. So wurden Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert und eingehend diskutiert. Für diese Untersuchungen wurde **L34** modifiziert. Die terminalen Carbonsäureeinheiten wurden durch Alkohol- (**L35a**) bzw. Etherseinheiten (**L35b,c**) ersetzt.



Wie die bereits beschriebenen Cobalt(III)-Komplexe mit dem strukturell ähnlichen Liganden **L34** liegen die Komplexe mit den S,S -konfigurierten Liganden **L35a–c** in der Λ -Form vor. Auch die Chiralität an den Stickstoffatomen der Pyrrolidininge wurde durch die Komplexbildung in der (R)-Konfiguration fixiert.

2.5. Komplexe sechszähliger Liganden

Von der Vielzahl der möglichen geometrischen Anordnungen sechszähliger Chelatliganden in oktaedrischen Komplexen sind die in Abbildung 12 zusammengefassten Kantenkonfigurationen **41**, **52**, **53**, **54**, **57**, **83** und **87** beobachtet

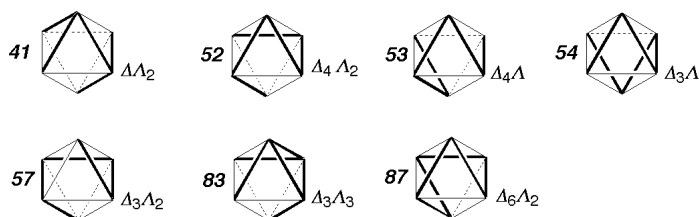
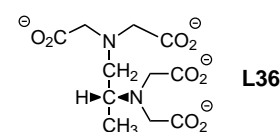


Abbildung 12. Kantenkonfigurationen sechszähliger Liganden.

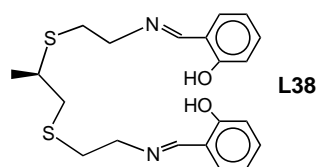
worden. Eine klassische Arbeit, welche klar auf die Prädeterminierung von Chiralität am Metallzentrum hinweist, ist die Untersuchung des Co^{III}-Komplexes mit nichtracemischem 1,2-Propylendiamintetraacetat **L36** als Liganden. Dieser Ligand kann in der hexakoordinierten Form nur die inhärent chirale Kantenkonfiguration **41** einnehmen. Dwyer und Garvan^[97] wiesen nach, dass nur eine diastereomere Form des Komplexes isoliert werden konnte, d.h., die Konfiguration am Metallzentrum wird durch die am Asymmetriezentrum



des Liganden bestimmt. Die Isomerenreinheit wurde durch fraktionierende Kristallisation belegt, während über die absolute Konfiguration mit den damals zur Verfügung stehenden Mitteln keine definitive Aussage möglich war.

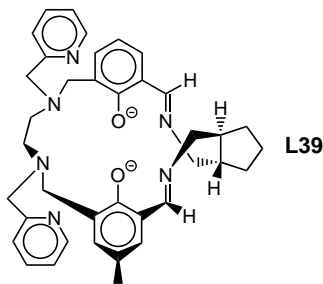
Gollogly und Hawkins^[98] berechneten bereits 1967 mit Hilfe konformationsanalytischer Methoden Energiedifferenzen für die diastereomeren Formen analoger Co-Komplexe mit **L37** als Liganden. Bei gegebener Konfiguration des Liganden wurde für die beiden Konfigurationen am Metallzentrum aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen eine grosse Energiedifferenz vorhergesagt. Diese Voraussage wurde 1974 durch die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes bestätigt.^[99] Die präterminierte absolute Konfiguration ist [Δ -Co((*R*)-**L37**)]³⁺.

Eine weitere frühe Publikation stammt ebenfalls von Dwyer et al.^[23] Diese betrifft den unverzweigten sechszähligen Liganden **L38**. Auch hier wurde Stereoselektivität nachgewiesen, allerdings sind die Resultate weniger eindeutig, da auf die Möglichkeit der Bildung von vier verschiedenen Kantenkonfigurationen

**L38**

nen (**52**, **53**, **54** und **57**; siehe Abbildung 12) nicht näher eingegangen wurde. Alle diese Kantenkonfigurationen sind inhärent chiral, und es ist nicht bekannt, auf welche dieser Konfigurationen sich die Stereospezifität bezieht.

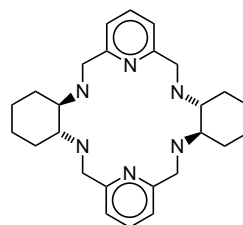
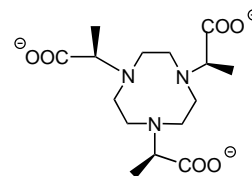
1994 stellte die Gruppe um Bosnich^[100] eine Reihe ein- und zweikerniger Verbindungen her. Der verwendete Ligand (*S,S*)-**L39** ist achtzähliger und kann bis zu zwei Metallzentren koordinieren. Die eine Koordinationsstelle ist als Oktaeder, die zweite als Quadrat vorgegeben, wobei zwei Sauerstoffdonoratome als μ_2 -Brücken fungieren. Die Umgebung der oktaedrischen Bindungsstelle kann als offener, doppelt verzweigter Ligand betrachtet werden. Sie entspricht somit der Kantenkonfiguration **41**, die schon für das edta-ähnliche 1,2-Propylendi-amintetraacetat **L36** diskutiert worden ist. Die mit **L39** hergestellten Zink- und Cobaltkomplexe wurden

**L39**

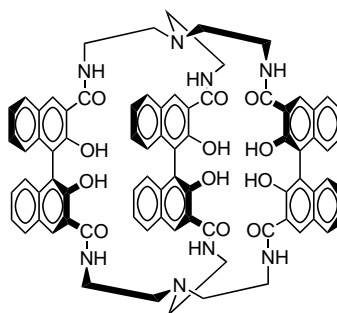
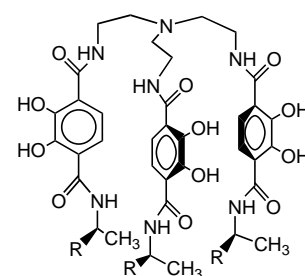
diastereomerenrein erhalten. Röntgenstrukturanalysen ergaben an den oktaedrischen Koordinationsstellen Δ -Konfiguration im Fall von Zn^{II} und Co^{III} und Λ -Konfiguration im Fall von Mn^{II}. Die Autoren führen diese „Inversion“ der Konfiguration auf den grösseren Ionenradius von Mn^{II} zurück.

Auch makrocyclische Verbindungen^[101] fanden zur stereoselektiven Synthese von Metallkomplexen Verwendung. Werden im bekannten sechszähligen Liganden pyan die Ethylendiamineinheiten durch enantiomerenreine 1,2-Diaminocy-

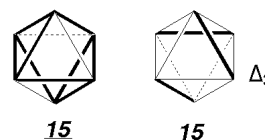
clohexan-Einheiten ersetzt, wird der chirale Ligand *trans*-**L40** erhalten. Mit ihm sind Metallkomplexe der Kantenkonfiguration **87** in definierter Stereochemie zugänglich. Eine weitere Kantenkonfiguration ist **83**. Ein Ligand, der diese Konfiguration einnimmt, ist das chirale, mit drei Propionateinheiten funktionalisierte 1,4,7-Triazacyclononan **L41**.^[102] Der (*R,R,R*)-Ligand bildet Λ -konfigurierte Cobalt- und Indiumkomplexe.^[103]

**L40****L41**

Neben den Makrocyclen haben auch die Triscatecholate, entweder als völlig geschlossene Sepulchrate oder als offene Systeme, viel Aufmerksamkeit in der Koordinationschemie gefunden. Das Sepulchrat des zweifach überdachten Tris-(binaphthol)-Liganden **L42** weist neun Kanten auf. Diese Kantenkonfiguration lässt sich als inverser „Drei-Kanten-Fall“ beschreiben. In einem Oktaeder können maximal alle

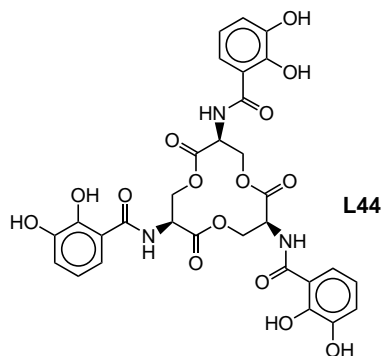
**L42****L43**, R = Et, Ph

zwölf Kanten besetzt werden. Werden die besetzten Kanten gegen unbesetzte getauscht, überführt man eine *x*-Kantenkonfiguration in den symmetrieäquivalenten (12 - *x*)-Fall. Damit entspricht **L42** der zu **15** inversen Kantenkonfiguration, im folgenden mit **15** bezeichnet (Abbildung 13). (*R*)-**L42** bildet mit Ga^{III}, Cr^{III} und Fe^{III}^[104] Komplexe der Λ -Konfiguration. Im Gegensatz zum Sepulchrat ist der tripodale Triscatecholat-Ligand (*S*)-**L43**^[105] offenkettig; er bildet, wie der ebenfalls tripodale Ligand **L41**, die Kantenkonfiguration **83**. Die Fe^{III}- und Ga^{III}-Komplexe entstehen aufgrund nichtbindender, schwach polarer Wechselwirkungen ebenfalls mit einer gewissen Stereoselektivität.

Abbildung 13. Komplementäre Kantenkonfigurationen **15** und **15**.

2.5.1. Biologische Systeme

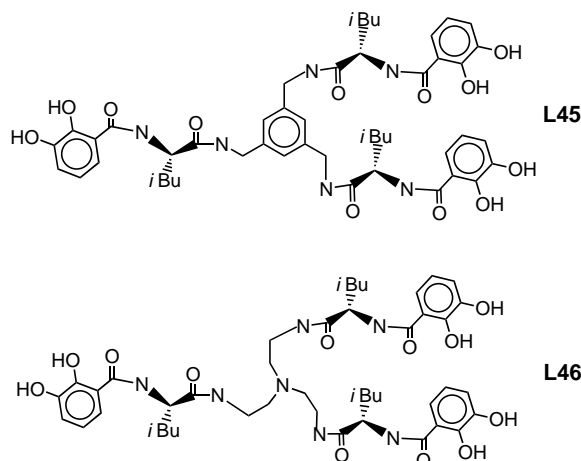
Auch in biologischen Systemen wird chirale Prädeterminierung beobachtet. Hier wird die chirale Information der Apoproteine auf das koordinierte Metallzentrum übertragen. Besonders gut untersucht sind die Siderophore. Diese Biomoleküle binden Eisen(III) aussergewöhnlich stark und machen so das unter physiologischen Bedingungen fast unlösliche Fe^{III} -Ion für die Zelle nutzbar. Am meisten weiss man über das Enterobactin $[\text{Fe}(\text{L44})]^{3-}$, welches den Eisentransport in Bakterien übernimmt. Bei **L44** handelt sich um einen



der stärksten natürlichen Eisen(III)-Binder überhaupt. Natürlich vorkommendes Enterobactin ist optisch aktiv und liegt, wie das CD-Spektrum zeigt, in der Δ -Konfiguration vor.^[106] Eine Röntgenstrukturanalyse des Vanadium(IV)-Analogons bestätigte dies.^[107] Die Konfiguration am Metallzentrum ist in diesem Fall von besonderer Bedeutung, da Bakterien nur die Δ -Form des Komplexes aufnehmen.

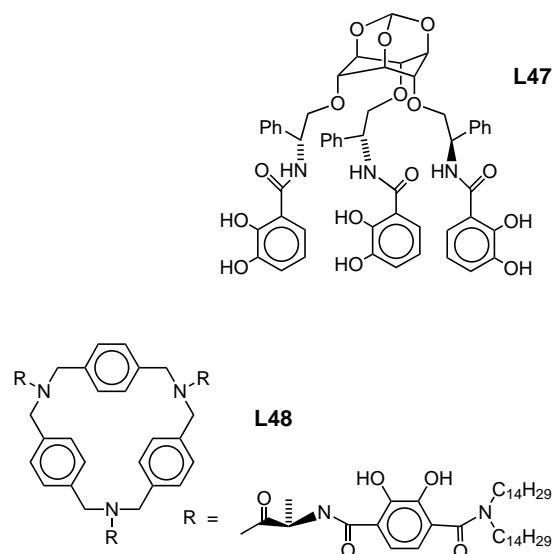
Shanzer et al. haben das Konzept zur Synthese von Modellverbindungen der Siderophore bereits 1986 vorgestellt.^[108] Sie erklärten die Prädeterminierung der Chiralität am Metallzentrum mit der Verringerung sterischer Wechselwirkungen und der Bildung von H-Brücken. Dieses Prinzip scheint generell anwendbar zu sein. Um die Struktur und die zugrundeliegenden Mechanismen der Siderophore besser verstehen zu können, wurden ab Mitte der achtziger Jahre verstärkt niedermolekulare Eisenkomplexe mit Triscatecholat-Liganden als Modellverbindungen hergestellt. Den ersten chiralen Modellkomplex, der durch Prädeterminierung in der mikrobiell verwendbaren Δ -Konfiguration erhalten wurde, synthetisierten 1987 Shanzer et al.^[109] Der eingesetzte tripodale Triscatecholat-Ligand **L45** basiert auf 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol und lässt sich auf die Kantenkonfiguration **83** zurückführen. Später nutzten sie auch das Tris(2-aminoethyl)amin-Gerüst zum Aufbau eines Triscatecholat-Liganden (**L46**).^[110] Die Komplexbildungskonstante dieses Liganden erreicht fast den Wert des natürlichen Vorbilds. Ein Grund für die erhöhte Stabilität ist die Präorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen in **L46**. **L45** dagegen liegt in protischen Lösungen nur in zufälliger Orientierung vor.

Ferrichrom, ebenfalls ein Wachstumsfaktor für Bakterien, weist im Gegensatz zu Enterobactin keine C_3 -Symmetrie auf, und die Catecholat- sind durch Hydroxamateinheiten ersetzt. Für die Modelluntersuchungen wurde ein Trishydroxamat-Ligand mit einem sterisch weniger anspruchsvollen quartären Kohlenstoffatom als Grundgerüst verwendet. Die Chiralität



wird durch L-Aminosäuren festgelegt und entspricht der verbreiteten Kantenkonfiguration **83** (vgl. Abbildung 12).^[111] Wegen des veränderten Wasserstoffbrückenbindungssystems liegt dieses Molekül in einer propellerartigen Struktur vor, was zu Δ -cis-konfigurierten Eisen(III)-Komplexen führte.^[112] Die Wirksamkeit dieser Modellverbindung konnte an Bakterienkulturen nachgewiesen werden.

Die Gruppe um Murakami^[113] verknüpfte ein Hexapuscyclophan als C_3 -symmetrisches Grundgerüst über Alaninreste mit den koordinierenden Catecholat-Segmenten (**L48**). Die L-Form der Aminosäure führte zu Eisen(III)-Komplexen



mit Δ -Konfiguration. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass bei gegebenem Grundgerüst die Konfiguration der Aminosäure für die beobachtete stereochemische Präferenz verantwortlich ist. Von Kishi et al. wurden Enterobactinmodelle ausgehend vom C_3 -symmetrischen Liganden **L47** synthetisiert.^[114] Mit dem (S)-Enantiomer entstand bevorzugt der Δ -konfigurierte Komplex. Die Überprüfung der stereochemischen Präferenzen erfolgte an den isostrukturellen, diamagnetischen Ga^{III} -Komplexen.

Raymond et al.^[107, 115] haben die Stereochemie der Enterobactin-Analoga aus einer anderen Perspektive betrachtet. Sie variierten nicht das Biomolekül, sondern das Metall. Bereits

1978 wurde von ihnen ein Rhodium(III)-Komplex des Enterobactin-Liganden **L44** hergestellt.^[106] Ein Vergleich mit den CD-Spektren enantiomerenreiner (Triscatecholat)rhodium(III)-Komplexe bekannter Konformation ermöglichte es, die Konfiguration am Metallzentrum im Siderophor zu bestimmen. Der von Raymond et al. gewählte Ansatz setzt allerdings voraus, dass ein Ligand gegebener Konfiguration mit verschiedenen Metallen Komplexe gleicher Metallhelicität bildet. Dies trifft jedoch nicht immer zu.^[54, 100] Etliche Zeit später konnte mit dem eingehend charakterisierten Vanadiumkomplex des Apoferritins der erste Metall-Enterobactin-Komplex röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.^[107, 115] Damit war die fast zwanzig Jahre vorher abgeleitete Konfiguration am Metallzentrum im Biomolekül erstmals bewiesen. Diese Arbeit zeigt deutlich, dass auch in biologischen Systemen nichtracemische Liganden zur Präterminierung der Chiralität an Metallzentren verwendet werden.

3. Präterminierte Chiralität in einkernigen, nichtoktaedrischen Komplexen

3.1. „Quadratisch-planare“ Komplexe

Die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie wird besonders von Metallen mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration häufig eingenommen. Diese Geometrie ist inhärent achiral. Sterisch anspruchsvolle Liganden können sie jedoch zu einer chiralen Struktur verzerren; dabei ergeben achirale Liganden Racemate.^[116] Nichtracemische Liganden können auch hier zur Präterminierung der Chiralität eingesetzt werden. So bildet Platin(II) mit den zweizähligen Liganden (*R,R*)-**L11**, (*R,R*)-**L12** und (6*R,7S*)-**L49** stereoselektiv Δ -*cis*-konfigurierte Komplexe der Form $[\text{PtL}_2]$ ^[11, 12] (Abbildung 14).

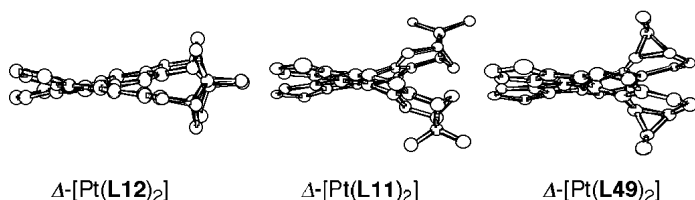
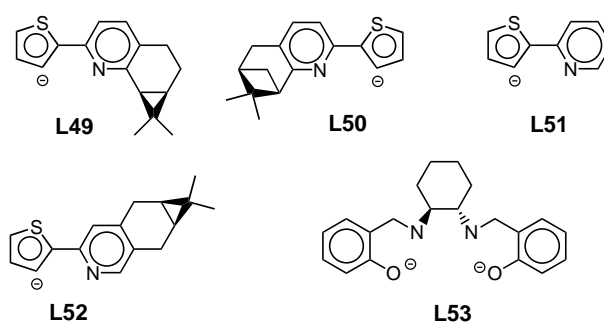


Abbildung 14. Helicale Verzerrungen bei „quadratisch-planarer“ Koordinationsgeometrie in $[\text{PtL}_2]$ -Komplexen.

Besonders in quadratisch-planaren Komplexen ist der sterische Anspruch der Liganden von grosser Bedeutung für die Präterminierung der Chiralität. Der von (–)- β -Pinen abgeleitete Ligand **L50** bestimmt über die sperrige Pineneinheit die Chiralität des Komplexes $[\text{Pt}(\text{L50})(\text{L51})]$, in dem mit **L51** sogar ein achiraler Ligand gebunden ist. Die chiralen Gruppen des Liganden **L52** dagegen weisen vom koordinierten Metallzentrum weg, und selbst der Biskomplex dieses Liganden mit Platin, $[\text{Pt}(\text{L52})_2]$, zeigt keine eindeutige Präterminierung der Konfiguration.

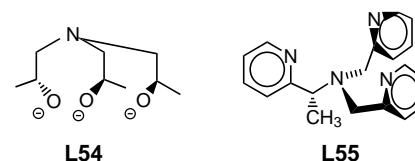
Ein *SP*-4-Komplex mit präterminierter Chiralität entstand auch mit dem Liganden **L53**, der durch Kondensation von (*R,R*)-Cyclohexandiamin mit Salicylaldehyd erhalten



wurde.^[117] Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte eine geringe, aber signifikante chirale Verzerrung, und laut CD-Spektrum liegt auch in Lösung eine Konformation bevorzugt vor. Aus den publizierten Daten geht hervor, dass der untersuchte Komplex die Δ -Konfiguration hat.

3.2. Trigonal-bipyramidale Komplexe

Die trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie wird von Tripodliganden bevorzugt. Auch hier sind bei der Bildung von Metall-Chiralitätszentren mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Zum einen führt ein Tripodligand mit drei voneinander verschiedenen Ligandenarmen im Prinzip zu chiralen Komplexen.^[118] Zum anderen können auch drei gleiche, jedoch chirale Arme an ein zentrales Stickstoffatom gebunden (**L54**) die Chiralität des resultierenden Komplexes präterminieren.^[119]



Wie ein Chiralitätszentrum die propellerartige Verdrillung der Koordinationssphäre um das Metall in einem Tripodliganden beeinflussen kann, berichteten Canary et al.^[120] Der Ligand **L55** wurde in enantiomerenreiner Form hergestellt und ist bereits in metallfreier Form helical verzerrt. Seine (*R*)-Form bildete bei der Koordination von Zn^{II} und Cu^{II} darüber hinaus ein chirales, Δ -konfiguriertes Metallzentrum.

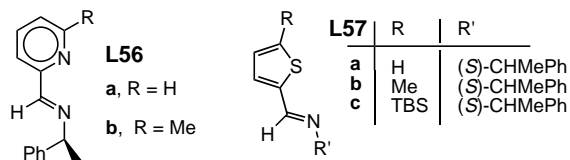
3.3. Tetraedrische Komplexe

Der in der Organischen Chemie häufige Fall eines chiralen *T*-4-Zentrums mit vier verschiedenen einzähligen Liganden *Mabcd* tritt in der Komplexchemie nur selten auf.^[8–10, 121, 122] Hier ist chirale Präterminierung wegen der unterschiedlichen „Koordinations-eigenschaften“ von Metallen und Kohlenstoffzentren kaum denkbar.

T-4-Komplexe mit zwei symmetrischen zweizähligen Liganden *A-A* haben die Symmetrie D_{2d} und sind deshalb inhärent achiral. Zwei unsymmetrische Liganden *A-B* führen bei *T*-4-Geometrie zu C_2 -symmetrischen Komplexen, welche grundsätzlich chiral sind. Diese Chiralität kann durch Ver-

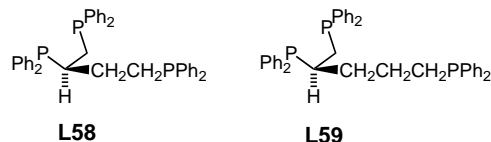
wendung von nichtracemischen chiralen A-B-Liganden prä-determiniert werden.

Van Koten et al. haben Pionierarbeit auf diesem Gebiet geleistet.^[123, 124] Sie setzten chirale Pyridincarbaldehydimin-Derivate **L56** in der (*S*)-Form mit Silber(I) und Kupfer(I) um und beobachteten eine stark bevorzugte Bildung der *A*-konfigurierten Komplexe. Der Ligand mit unsubstituiertem



Pyridinring (**L56a**) führte zu einer höheren Diastereoselektivität als der methylsubstituierte (**L56b**): Bei den Silberkomplexen waren die Diastereomerenverhältnisse *A*-(*S*)-**L56a**:*A*-(*S*)-**L56b**-Komplex > 99:1 und *A*-(*S*)-**L56b**:*A*-(*S*)-**L56b**-Komplex = 95:5, bei den Kupferkomplexen waren sie generell geringer (85:15 bzw. 75:25). Die Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe der Thiophen-2-carbaldehydimin-Liganden **L57** verhielten sich ähnlich.^[125] Auch hier war die Selektivität bei den Silberkomplexen höher als bei den Kupferkomplexen.

Wie Brunner et al.^[126] zeigten, wird auch bei der Synthese tetraedrischer Cobaltkomplexe mit zwei einzähligen Liganden und einem unsymmetrischen zweizähligen Liganden der Form [Co(CO)(NO)(triphos)] jeweils ein Diastereomer bevorzugt gebildet: Mit **L58** entstand zu 83 % der *S*-konfigu-



rierte Cobaltkomplex (Abbildung 15), mit **L59**, dessen Alkylseitenkette um eine CH₂-Gruppe länger ist, dagegen nur noch zu 63 %.

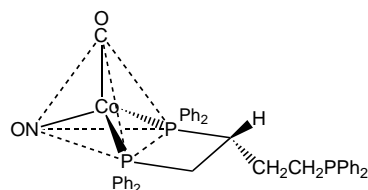
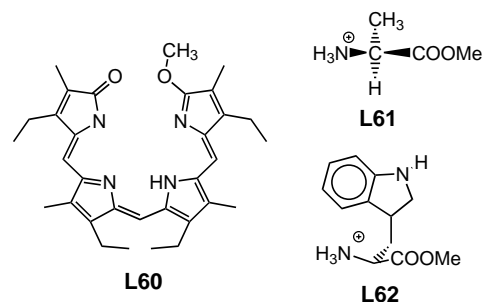


Abbildung 15. Beispiel eines tetraedrischen Cobaltkomplexes von **L58**.

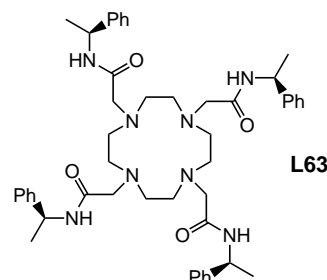
Ein Grenzfall ist die Arbeit von Mizutani, Ogoshi et al.^[127] Sie untersuchten nicht die Prädeterminierung von Chiralität im eigentlichen Sinn, sondern deren Übertragung, indem sie die Chiralität von Aminosäureestern nutzten, um racemischen Zinkkomplexen des Liganden Biliverdin **L60** eine bevorzugte Helicität zu verleihen. Die Wechselwirkung zwischen Chelatligand und Aminosäureester wurde in diesen Fällen über das fünffach koordinierte Zinkatom vermittelt.



Die Enantiomerenüberschüsse betrugen abhängig vom verwendeten Gastmolekül zwischen 42 % für den (*S*)-Alaninmethylester **L61** und 73 % für den (*S*)-Tryptophanmethylester **L62**.

3.4. Quadratisch-antiprismatische Komplexe

Die Koordinationszahl acht führt bevorzugt zu einer quadratisch-antiprismatischen Koordinationsgeometrie. Diese Koordinationszahl hat kaum Bedeutung für die klassischen Übergangsmetalle, wird jedoch häufig von Lanthanoiden eingenommen. Parker et al. untersuchten die Pr-, Eu-, Tb-, Dy- und Yb-Komplexe des chiralen, C₄-symmetrischen Liganden **L63**.^[128] Beide Formen des Liganden (*R,R,R,R* und *S,S,S,S*) stehen zur Verfügung, und es wurde gezeigt, dass die Chiralität der entfernten Amidstereozentren die Chiralität der N-Substituenten und die Konformation des makrocyclischen Zwölfrings bestimmt. Die Chiralität des Terbiumkomplexes wurde für photochemische Messungen genutzt.



4. Prädeterminierte Chiralität in mehrkernigen Komplexen

Die in den vorangehenden Abschnitten diskutierten Methoden zur Einstellung der Chiralität einkerniger Verbindungen lassen sich auf mehrkernige Komplexe übertragen. Hier ist die Prädeterminierung der Chiralität in vielen Fällen essentiell, da mit jedem zusätzlichen chiralen Metallzentrum die Zahl möglicher Isomere exponentiell anwächst und deren Trennung, sofern sie überhaupt möglich ist, einen immer größeren Aufwand erfordert. Derartige Verbindungen können potentiell in molekularen Vorrichtungen eingesetzt werden, deren Funktion aber nur in diastereomerenreiner Form eindeutig definiert ist. In diesem Zusammenhang sind besonders mehrkernige Ruthenium(II)-Komplexe chiraler Bipyridinderivate zu nennen. Zur gezielten Synthese mehrkerniger Rutheniumkomplexe in enantiomerenreiner Form haben sich die bereits in Abschnitt 2.3 beschriebenen CHIRAGENE **L30** und **L31**^[83, 84, 86] bewährt. Ein Beispiel hierfür

ist die Synthese von Δ, Δ -[Ru₂((-)-**L31b**)₂(bpy)](PF₆)₄ ausgehend von **L31b**.^[84] In diesem Komplex sind zwei monomere Δ -[Ru((-)-**L31b**)]²⁺-Fragmente über eine 2,2'-Bipyrimidin-(bpy)-Brücke verknüpft. Um das stereochemische Potential voll auszunutzen, ist auch die heterochirale Mesoform Δ, Δ -[Ru((-)-**L31b**)(bpy)Ru((+)-**L31b**)](PF₆)₄ aus einem Δ - und einem Λ -konfigurierten einkernigen Baustein auf diesem Wege synthetisiert worden (Abbildung 16).

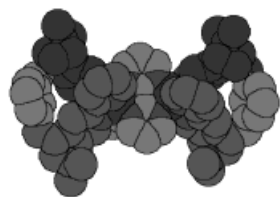
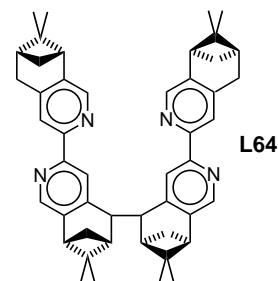


Abbildung 16. Struktur des zweikernigen *meso*-Komplexes Δ, Δ -[Ru₂((+)-**L31b**)(bpy)-((-)-**L31b**)](PF₆)₄ mit chiralen Metallzentren.

Sind die Pinenbipyridin-Einheiten nicht wie in **L31** durch einen Arenring, sondern durch eine Propylgruppe (**L30b**) oder direkt (**L30a**) verknüpft,^[129] kann der Ligand aus sterischen Gründen nicht mehr tetradentat an ein Metallzentrum koordinieren. Statt dessen koordinieren diese Komplexbildner verbrückend bis(zweizähnig). Ausgehend von nichtracemischen [Ru(bpy)₂]²⁺-Fragmenten können so mit **L30b** und **L30a** stereoselektiv sowohl die Δ, Δ - als auch die Λ, Λ -konfigurierten Komplexe erhalten werden. Verwendet man 2,2'-Bipyridin-5,5'-diyl dimethyl als Brücke,^[129] so erhält man den tris(zweizähnigen) Liganden **L30f**. Dieser kann drei [Ru(bpy)₂]²⁺-Fragmente stereoselektiv binden, was zu Δ, Δ, Δ - und $\Lambda, \Lambda, \Lambda$ -konfigurierten Komplexen führt. Die eingesetzten nichtracemischen [Ru(bpy)₂]²⁺-Einheiten können entweder durch klassische Trennung der Tartrate^[130, 131] oder bei Verwendung chiraler Bipyridin-Liganden durch stereoselektive Synthese enantiomerenrein erhalten werden. Ein Beispiel für letzteren Fall sind die bereits in Abschnitt 2.3

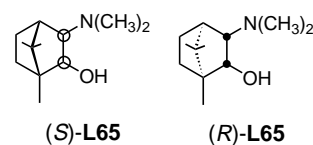


diskutierten einkernigen Rutheniumkomplexe des *m*-Xylylen-verbrückten Liganden **L31b**. Das auf diese Weise chiral prädeterminierte Fragment Δ -[Ru(**L31b**)] ist ebenfalls mit den Liganden **L30a, b, f** umgesetzt worden.

Ein weiterer interessanter Ligand der CHIRAGEN-Reihe ist das Super-CHIRAGEN **L64**. Alle Pyridinringe

dieses C₂-symmetrischen und sterisch anspruchsvollen Liganden sind in den 4,5-Positionen mit Pineneinheiten anelliert. Damit ist die chirale Information nochmals verstärkt. Die Koordinationschemie dieser Verbindungen ist ebenso vielfältig wie die des ebenfalls direkt verbrückten Liganden **L30a**.

Nicht nur Ruthenium eignet sich zum Aufbau mehrkerniger Metallkomplexe, auch die tetraedrischen Zentren dimerer Zinkkomplexe können chiral prädeterminiert werden.^[132] Noyori et al. stellten ausgehend von trigonalen Methylzink-



komplexen des Liganden (2*S*)- oder (2*R*)-**L65** die dimeren Zinkkomplexe [Zn₂(**L65**)₂(CH₃)₂] her. (Abbildung 17) Die enantiomerenreine (S)-Form

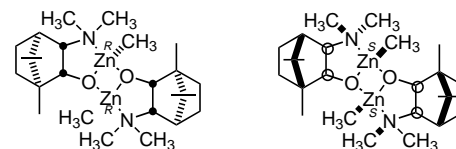


Abbildung 17. Dimere mit *R,R*- und *S,S*-konfigurierten Zinkzentren.

des Liganden ergab *S*-konfigurierte Zinkzentren. Das heterochirale Dimer, welches mit dem racemischen Liganden entstand, erwies sich jedoch sowohl in Lösung als auch im Festkörper als stabiler.

4.1. Helicate

In helicalen vielkernigen Metallkomplexen sind zwei Formen der Chiralität zu betrachten: zum einen die bereits eingehend diskutierte Chiralität am Metallzentrum und zum anderen die Anordnung der Brückenliganden im Komplex und damit der Drehsinn der Helix. Dieser wird mit den Deskriptoren (*P*) für rechts- und (*M*) für linksgängige Anordnungen beschrieben (Abbildung 18). Achirale Liganden ergeben Racemate von *P*- und *M*-konfigurierten Helicaten. Erst mit chiralen Liganden können die Chiralität am Metallzentrum und damit die Helicität des gesamten Moleküls prädeterminiert werden.^[133]

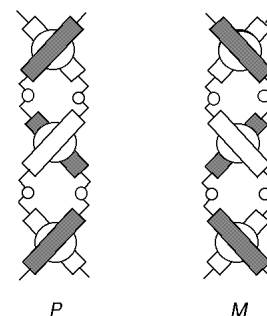
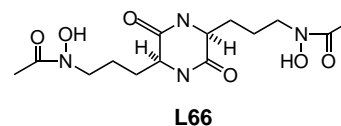
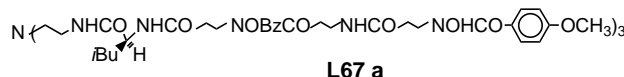


Abbildung 18. *P*- und *M*-konfigurierte Helices.

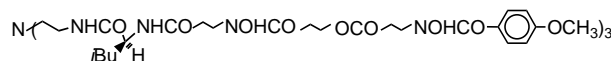
Die erste Arbeit, in der die Chiralität einer Helix klar prädeterminiert wurde, stammt von Raymond et al.^[134] Zum Studium des mikrobiellen Eisentransports (vgl. Abschnitt 2.5.1) wurden zweikernige Eisenkomplexe der Rhodotorulsäure **L66**, eines Dihydroxamat-Siderophors, synthetisiert. Im Bereich zwischen pH 4 und 11 entstand der zweikernige Komplex [Fe₂(**L66**)₃] in Form einer Tripelhelix,



L66



L67 a



L67 b

in der die Eisenzentren eindeutig Δ -*cis*-konfiguriert waren. Dass damit auch die (*P*)-Konfiguration der resultierenden Helix festgelegt war, wurde nicht explizit erwähnt, folgt aber unmittelbar aus den gegebenen Daten.

1987 beschrieben Shanzer et al.^[135] die Prädeterminierung der Chiralität einer zweikernigen Tripelhelix, welche durch H-Brücken zwischen den Strängen stabilisiert war. Sie verwendeten hierzu einen Liganden auf der Basis von Tris(2-aminoethyl)amin (**L67a**). Die Chiralität wurde durch L-Leucinreste eingeführt, und eine alternierende Sequenz aus Hydroxamat- und Amideinheiten bildete die Arme des Liganden. Mit Eisen(III) wurden stabile, zweikernige Komplexe der *P*-Helicität erhalten, die durch H-Brücken zwischen dem peripheren Amidproton des einen Strangs und der zentralen Amidcarbonylgruppe des benachbarten Strangs stabilisiert war. Um das Modell zu überprüfen, wurden im Liganden die Amideinheiten der Arme durch Estereinheiten ersetzt (**L67b**). Damit konnte das diskutierte Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht mehr aufgebaut werden, und der Drehsinn der Helix kehrte sich um: Es entstand bevorzugt die (*M*)-Form.

Eine Reihe von Arbeiten, in denen Helicität prädeterminiert wurde, stammt aus der Mitte der achtziger Jahre. Allerdings wurde der Begriff „Helix“ nicht verwendet; statt dessen wurde von „Konfigurationschiralität“ gesprochen. Besonders an Molybdän-Molybdän-Dimeren sind stereoselektive Synthesen helicaler Systeme entwickelt worden.^[136–138]

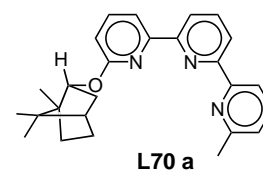
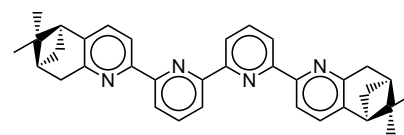
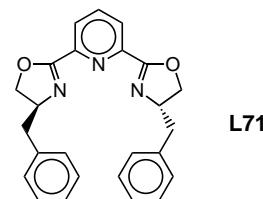
So beschrieben Cotton, Peacock et al. bereits 1984 die Synthese doppelt durch (*S,S*)-2,3-(Diphenylphosphanyl)butan **L68** verbrückter zweikerniger Molybdänkomplexe, deren übrige Koordinationsstellen mit insgesamt vier Chlorid- oder Bromidionen abgesättigt waren (Abbildung 19).^[139, 140] Nach heutiger Nomenklatur können diese Komplexe als *M*-konfigurierte Doppelhelices bezeichnet werden. Es handelt sich darüber hinaus um einen der Fälle,

in denen das Metallatom kein Chiralitätszentrum ist. Die Helicität wird vielmehr durch die Verdrehung der Liganden gegeneinander definiert. Wurde statt des Diphosphan-Liganden (*R,R*)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan (dach) eingesetzt,^[141] entstand $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4((R,R)\text{-dach})_2]$ als *P*-Helix.

Besonders eingehend beschrieben sind helicale Silber(I)- und Kupfer(I)-Systeme. Die Gruppe um Lehn^[142] untersuchte die Komplexchemie dieser Metalle mit einem Liganden, in dem drei Bipyridineinheiten durch chirale Brücken verknüpft sind (**L69**). Dieser hexadentate Ligand bildet mit Kupfer(I)- und Silber(I)-Ionen jeweils nur eine Diastereomere Form der dreikernigen Komplexe. An-

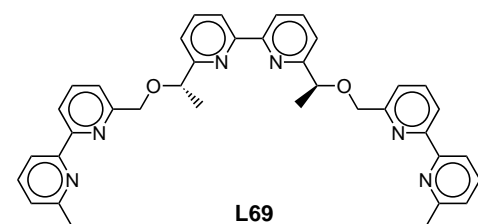
dere Diastereomere konnten im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden, ihr Anteil muss daher unter 5 % liegen. Für den Kupfer(I)-Komplex liess sich aus dem Vorzeichen der CD-Spektren die Δ -Konfiguration ableiten. Ein nützliches Indiz für die Bildung mehrkerniger helicaler Metallkomplexe ist die wesentliche Verstärkung des Cotton-Effekts gegenüber dem des jeweiligen Monomers.^[4]

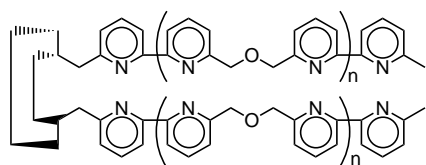
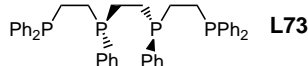
Die Anwendung eines unsymmetrischen chiralen Terpyridin-Liganden zur Prädeterminierung der Helicität wurde von Constable et al. beschrieben.^[143] Ausser in der Helicität können sich in diesem Fall die Komplexe auch noch in der Anordnung der Liganden (head-head (HH) oder head-tail (HT)) unterscheiden. In den zweikernigen Kupfer(I)-Komplexen des nichtracemischen Liganden **L70a** sind beide Arten der Isomerie prädeterminiert. Der *M*-konfigurierte Komplex


L70 a

L70 b

L71

der HT-Form wurde in einem Diastereomerenverhältnis von 6.5:1 erhalten. Eine Verbesserung der Stereoselektivität gelang mit dem C_2 -symmetrischen Liganden **L70b** aus vier Pyridin- und zwei Pineneinheiten.^[144] Bei diesem Liganden ist die Bildung von Head-tail-Isomeren ausgeschlossen, und die Diastereoselektivität stieg dank der zweiten chiralen Gruppe auf 95.3 %. Der *S*-konfigurierte Ligand bildete eine *P*-Helix, der *R*-konfigurierte wie erwartet eine *M*-Helix. Auch Williams et al. erzielten eine hohe Selektivität beim Aufbau zweikerniger Doppelhelices, indem sie den ebenfalls C_2 -symmetrischen Liganden **L71** einsetzten.^[145]

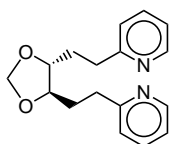
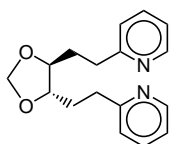
Siegel et al.^[146, 147] gelang es, die Chiralität einer Helix durch ein terminales chirales Element zu definieren. Als Metallzentrum setzten sie Kupfer(I) ein. Die Arme der verwendeten Liganden **L72a–c** bestanden aus bis zu drei achiralen Bipyridineinheiten, die über Etherbrücken verknüpft waren. Jeweils zwei solche Arme waren an ein chirales Gerüstmolekül gebunden, welches die stereochemische Information auf die gebildete Helix übertrug und so den bevorzugten Drehsinn über eine Entfernung bis zu 2 nm definierte. Auf diesem Weg bildete sich ausgehend vom (*R*)-Enantiomer des Liganden die (*P*)-Form der Helix. Zweikernige Silberhelices werden nicht nur von Stickstoffdonorliganden gebildet; auch


L69

**L72** a, $n = 0$; b, $n = 1$; c, $n = 2$ 

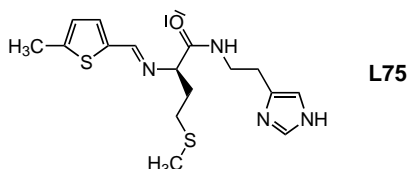
tetradentate Phosphorliganden wie **L73** bilden in der (*S,S*)-Form durch spontane Selbstorganisation mit Silberionen eine D_2 -symmetrische *M*-Doppelhelix.^[148]

Ein weiteres Beispiel für die Präterminierung von Helices um Silberionen, welche in diesem Fall zweifach koordiniert sind, stammt von Kotsuki et al.^[149] Diese Gruppe verwendete einen enantiomerenreinen Bispyridyl-Liganden, der auf dem Dioxolangerüst basiert (**L74**). Die (*R,R*)-Form

**L74 a****L74 b**

des Liganden (**L74a**) bildete polymere Ketten mit *M*-Helicität, die (*S,S*)-Form (**L74b**) lieferte den enantiomeren Komplex mit *P*-Helicität. Besonders interessant ist die Beobachtung, dass mit dem racemischen Liganden nicht Mischungen beider Polymere, sondern diskrete zweikernige Verbindungen entstanden, in denen ein *R*- und ein *S*-konfigurierter Ligand als Brücken fungierten. Es handelt sich hierbei um eine molekulare Erkennung der enantiomeren Liganden, welche durch die Abstoßung zwischen zwei identischen Liganden im homochiralen Komplex begünstigt wird. Alle drei Verbindungen sind in Lösung labil und lieferten identische NMR-Spektren. Die Stabilisierung der heterochiralen zweikernigen Form ist so ausgeprägt, dass diese spontan aus einer Mischung der beiden enantiomeren polymeren Metallkomplexe gebildet wird.

Van Koten et al.^[150, 151] synthetisierten polymere Silber(i)- und Kupfer(i)-Helices, welche zum Teil auch in Lösung stabil sind. Aus einer 1:1-Reaktion des polydentaten Liganden **L75** mit Cu^I - und Ag^I -Salzen wurden stabile Komplexe erhalten,

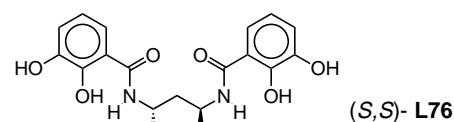
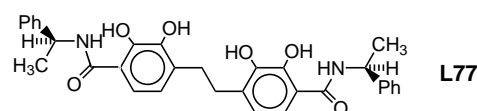
**L75**

die im Festkörper polymere Ketten bilden, in denen jeder Ligand drei Silberzentren verbrückt. Die Kristallstrukturanalyse des Silberkomplexes ergab, dass jedes Silberzentrum

trigonal durch ein Imidazol-N, ein Imin-N und ein Methionin-S koordiniert ist. Schwächere Wechselwirkungen bestehen zu einem Amid-O und einem Thiophen-S. Die Helix ist bei Verwendung von (*R*)-**L75** Δ -konfiguriert.

Ein anderer Ansatz zur Synthese stabiler Komplexe ist die Verwendung helical vorgebildeter Polymere – das sind Polymere, die bereits ohne Metallionen eine Helicität aufweisen. Die Beladung mit Nickel(II) fixierte die Struktur eines solchen Polymers weiter, und es entstanden stabile helicale Metallkomplexe.^[152]

Auch Catecholaten eignen sich zur Synthese von Helices präterminierter Chiralität. Stack et al. setzten **L76** sowohl in der (*S,S*)- als auch in der (*R,R*)-Form mit Gallium(III) um.^[153] Die Form des Liganden schliesst eine tetradentate

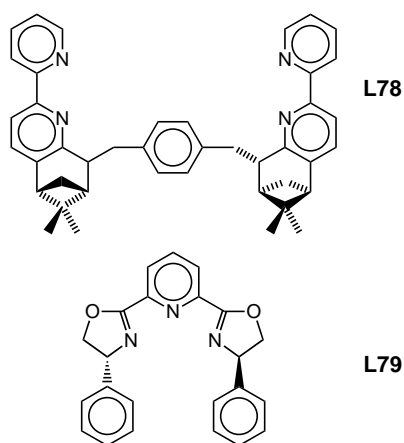
**(S,S)- L76****L77**

Koordination an ein Metallzentrum aus; statt dessen werden zwei Metallzentren bis(zweizählig) verbrückt. Röntgenstrukturanalysen belegten, dass die (*R,R*)-Form des Liganden **L76** Δ -konfigurierte Komplexe bildet. Die Umsetzung des racemischen Liganden mit Ga^{III} zeigte auch in diesem Fall, dass Helices aus Liganden gleicher Chiralität weniger stabil sind als die heterochiralen Analoga. Im thermodynamischen Gleichgewicht war die heterochirale Form gegenüber der homochiralen im Verhältnis 6:1 bevorzugt. Der chirale Biscatechol-Ligand **L77** in der (*S,S*)-Form bildete mit Ti^{IV} diastereoselektiv nur ein homochirales Isomer.^[154] Ob es sich dabei um die Δ , Δ - oder die Λ , Λ -Form handelt, konnte nicht mit Bestimmtheit angegeben werden.

4.1.1. Cyclische Helices

In einigen wenigen Fällen ist auch die Synthese cyclischer Helices gelungen. Das bisher grösste und trotzdem vollständig präterminierte cyclische molekulare Helicat ist ein sechskerniger Silber(i)-Komplex des vierzähigen nichtracemischen Liganden **L78** aus der CHIRAGEN-Familie.^[155] Spontane Selbstorganisation führte in diesem Fall zur nahezu quantitativen diastereoselektiven Bildung eines sechskernigen Komplexes. Der nichtracemische Ligand (8*R*,10*R*)-**L78** besteht aus zwei in 5,6-Position mit (+)- α -Pinen anellierten Bipyridineinheiten und präterminierte die (*P*)-Form der einsträngigen Helix. Isomere traten nicht auf (Abbildung 20). Eine ebenfalls cyclische, einsträngige Helix^[*] um drei Silberzentren wurde von Williams et al. beschrieben.^[145] Auch hier wurden Stickstoffdonorliganden eingesetzt, jedoch ist der

[*] Die Autoren bezeichnen die Struktur als dreisträngige Helix.



verwendete Ligand (*R,R*)-**L79** mit zwei Dihydrooxazol- und einer Pyridineinheit tridentat und bildete dreikernige cyclische Helices der (*M*)-Form.

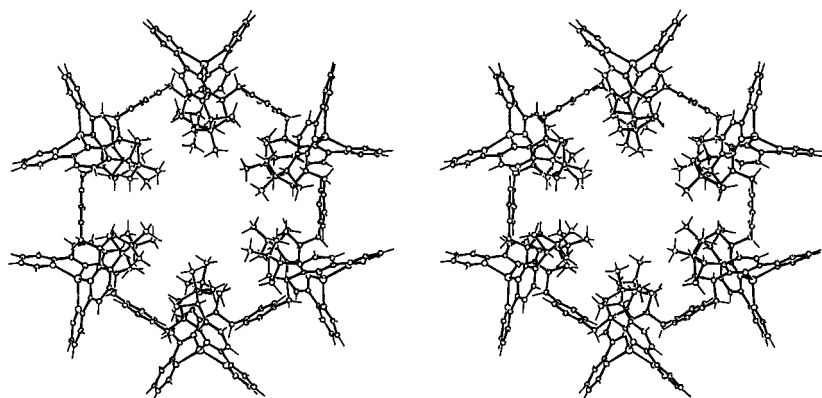


Abbildung 20. Chiral prä-determinierte sechskernige cyclische Helix mit dem Liganden **L78**.

4.1.2. Molekulare Quadrate

Eine Gruppe von Molekülen, welche besonders unter ästhetischen Gesichtspunkten faszinieren, sind die molekularen Quadrate.^[156–165] Nur die wenigsten hiervon sind prä-determiniert in nichtracemischer Form hergestellt worden. Dies gelang vor allem der Gruppe um Stang.^[166, 167] Die synthetisierten Quadrate sind in zwei Gruppen zu unterteilen: Die einen werden von vier Übergangsmetallionen gebildet, die anderen alternierend von zwei Übergangsmetall- und zwei Iodoniumionen. Als terminaler Ligand wurde in jedem Fall der zweizählige Ligand **L80** in der (*R*)- oder (*S*)-Form verwendet, welcher die Chiralität der Verbindungen determiniert (Abbildung 21).

Die Hybridmoleküle aus Iodonium- und Übergangsmetallionen wurden ausgehend von Palladium(II)- oder Platin(II)-**L80**-Triflaten erhalten. Die Chiralität an den Metallzentren war bereits in diesen Fragmenten durch die Wahl des **L80**-Enantiomers festgelegt. Die Verbrückung mit dem rotations-symmetrischen Bis(4-(4-pyridyl)phenyl)iodonium-Liganden **L81** führte zu quadratischen Komplexen. Beide Metallzentren waren chiral, aber die Liganden waren wegen ihrer

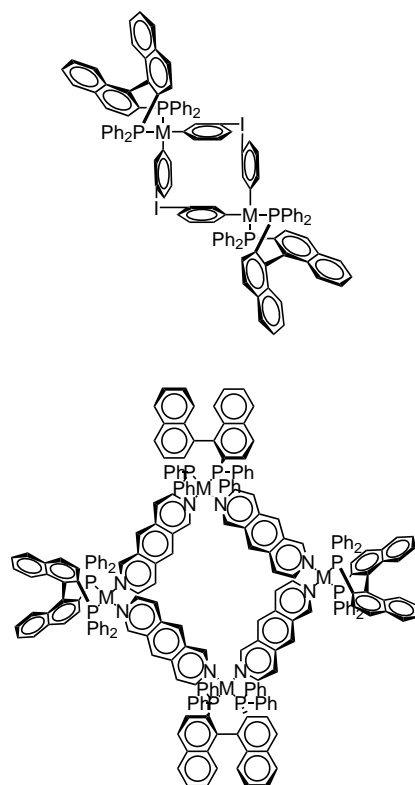
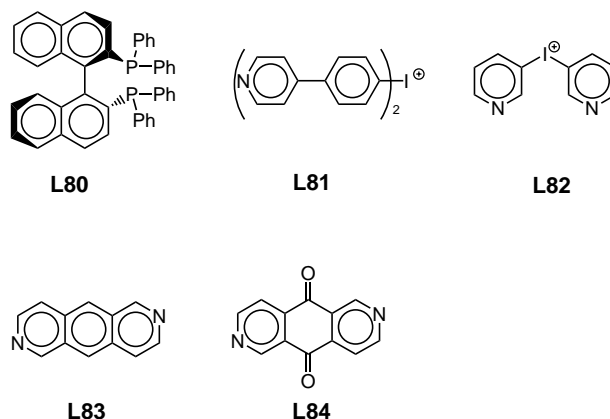


Abbildung 21. Zwei chiral prä-determinierte molekulare Quadrate. M = Pd, Pt.

Symmetrie nicht verdreht und bewirkten daher keine helicale Chiralität. Wird ein Ligand mit geringerer Symmetrie eingesetzt, wie Bis(3-pyridyl)iodonium **L82**, sind sechs diastereomere Anordnungen denkbar. Im Fall der Palladiumkomplexe entstand ein Diastereomer klar bevorzugt, während bei den Platinkomplexen die Präferenz weniger stark ausgeprägt war. Eine definitive Zuordnung, welches der sechs Diastereomere gebildet wurde, ist anhand der gegebenen Daten nicht möglich.



Die reinen Metallquadrate entstanden durch Umsetzen der chiralen Pt- und Pd-**L80**-Fragmente mit den C_2 -symmetrischen Liganden 2,6-Diazaanthracen **L83** und 2,6-Diazaan-

thracen-9,10-dion **L84**. Mit **L83** lieferten beide Metallzentren jeweils nur ein Diastereomer. **L84** erwies sich als weniger selektiv: Die Diastereomerenüberschüsse betrugen 81 % (Pd) bzw. 72 % (Pt).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Allgemein kann eine Prädeterminierung der Chiralität in der molekularen Chemie nur über diastereoselektive Prozesse erreicht werden, wobei Chiralität nicht absolut generiert, sondern induziert wird. In der Koordinationschemie verläuft diese Induktion von einer vorgegebenen Chiralität in der Ligandensphäre zu einer bestimmten bevorzugten Chiralität am Metallzentrum. Chirale Prädeterminierung tritt am häufigsten bei oktaedrischer Koordinationsgeometrie auf, sie wird jedoch auch bei tetraedrischen, verzerrt planaren und fünffach koordinierten Komplexen beobachtet. Zweckmässigerweise werden die Komplexe oktaedrischer Koordinationsgeometrie nach der Zähigkeit der chiralen Liganden klassifiziert, welche die Konfiguration am Metallzentrum prädestinieren. Es gilt, dass bei zweizähligen Liganden – von wenigen Ausnahmen abgesehen – die chirale Induktion wenig ausgeprägt ist, während bei den mehrzähligen Liganden, insbesondere denjenigen mit vier, fünf oder sechs Donor-Atomen, oft eine vollständige chirale Induktion beobachtet wird.

Die Möglichkeit einer asymmetrischen Synthese von Koordinationsverbindungen ist bereits 1920 von Smirnoff klar erkannt worden: „Die in dieser Arbeit beschriebenen Beispiele der asymmetrischen Synthese beweisen, dass diese nicht auf das C-Atom mit seinem tetraedrischen Schema beschränkt ist, sondern dass sie an Atomen von Schwermetallen mit ganz anderen Raumverhältnissen in weit ausgeprägterem Masse auftreten kann.“ Vereinzelt finden sich auch in den folgenden Jahrzehnten in der Literatur Hinweise auf asymmetrische Synthesen von Koordinationsverbindungen. Eine systematische Untersuchung ist aber erst seit verhältnismässig kurzer Zeit im Gange.

Es kann kaum ein Zweifel daran bestehen, dass die Entwicklung eher noch schneller weitergehen wird. Prädeterminierte Chiralität an Metallzentren ist unter mehreren Gesichtspunkten von zentralem Interesse. In erster Linie eröffnen sich neue Möglichkeiten und neue Aspekte in der homogenen enantioselektiven Katalyse, da mit Sicherheit katalytische Prozesse an Metallzentren oft dann enantioselektiv sind, wenn das Metallzentrum selbst für die Chiralität des Produkts bestimmend ist. Ein zweites sehr wichtiges Anwendungsgebiet ist die supramolekulare Chemie, da selbstorganisierende Systeme chiraler Strukturen mit Metallzentren nur dann geometrisch und funktionell definierte Aggregate liefern, wenn die Chiralität an den einzelnen Zentren durch eine geschickte Wahl der chiralen Bausteine vorherbestimmt werden kann. Ein drittes Gebiet schliesslich, auf dem Metallkomplexe mit prädeterminierter Chiralität von besonderem Interesse sein könnten, ist die Bioanorganische Chemie. Darüber hinaus eröffnet sich mit der Möglichkeit der Prädeterminierung der Chiralität an Metallzen-

tren ein neues Gebiet der Grundlagenforschung, deren Resultate viele interessante Überraschungen bergen können.

Eingegangen am 1. April 1998 [A275]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 302–322

- [1] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 3189–3232.
- [2] D. L. Sayers, R. Eustace, *The Documents in the Case*, Victor Gollancz, London, **1930**.
- [3] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**.
- [4] M. Ziegler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, eingereicht.
- [5] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1990**.
- [6] M. Brorson, T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1569–1573.
- [7] A. Werner, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1887–1898.
- [8] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 395–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382–383.
- [9] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, P53–P54.
- [10] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 274–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 249–260.
- [11] M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4889–4895.
- [12] M. Gianini, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6094–6098.
- [13] L. Tschugaeff, W. Sokoloff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 55–68.
- [14] H. Volk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 3744–3748.
- [15] A. Werner, *Helv. Chim. Acta* **1918**, 1, 5–32.
- [16] A. P. Smirnoff, *Helv. Chim. Acta* **1920**, 3, 177–195.
- [17] J. C. Bailar, J. P. McReynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 3199–3203.
- [18] M. Martinette, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1054–1056.
- [19] E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2620–2629.
- [20] J. H. Dunlop, R. D. Gillard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 361–363.
- [21] J. H. Dunlop, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3160–3163.
- [22] R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1368–1372.
- [23] F. P. Dwyer, T. E. MacDermott, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 661–663.
- [24] F. P. Dwyer, F. L. Garvan, A. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 290–294.
- [25] F. M. Jaeger, H. B. Blumendal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, 175, 161–230.
- [26] A. W. Bishop, L. Claisen, W. Sinclair, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1894**, 281, 314–398.
- [27] S. H. French, T. M. Lowry, *Proc. R. Soc. London A* **1924**, 106, 489–512.
- [28] H. Burgess, T. M. Lowry, *J. Chem. Soc. Trans.* **1924**, 125, 2081–2096.
- [29] I. J. Faulkner, T. M. Lowry, *J. Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 1080–1085.
- [30] T. M. Lowry, H. Burgess, I. J. Faulkner, R. C. Traill, *Proc. R. Soc. London A* **1931**, 132, 387–397.
- [31] T. M. Lowry, R. C. Traill, *Proc. R. Soc. London A* **1931**, 132, 398–415.
- [32] T. M. Lowry, R. C. Traill, *Proc. R. Soc. London A* **1931**, 132, 416–427.
- [33] J. Lifschitz, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1922**, 41, 627–636.
- [34] J. Lifschitz, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 27–54.
- [35] R. E. Ballard, A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 331–332.
- [36] S. F. Mason, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1963**, 17, 20–66.
- [37] A. J. McCaffery, S. F. Mason, R. E. Ballard, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2883–2892.
- [38] J. H. Dunlop, R. D. Gillard, R. Ugo, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1540–1547.
- [39] Y. T. Chen, G. W. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 6660–6665.
- [40] H. Okawa, H. Tokunaga, T. Katsuki, M. Koikawa, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4373–4377.

- [41] M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3147–3151.
- [42] S. Maeda, M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Polyhedron* **1987**, *6*, 583–586.
- [43] H. Okawa, K. Ueda, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1594–1598.
- [44] H. Okawa, M. Nakamura, Y. Shuin, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3657–3658.
- [45] M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3377–3378.
- [46] M. Nakamura, H. Okawa, T. Ito, M. Kato, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 539–543.
- [47] M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *96*, 111–114.
- [48] M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.* **1981**, 547–550.
- [49] P. Biscarini, R. Kuroda, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 209–214.
- [50] P. Biscarini, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, 183–188.
- [51] P. Biscarini, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *99*, 189–194.
- [52] R. Kuroda, P. Biscarini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3393–3397.
- [53] P. Biscarini, R. Franca, R. Kuroda, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4618–4626.
- [54] K. Abu-Dari, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **1992**, *26*, 1–14.
- [55] R. J. Cross, L. J. Farrugia, P. D. Newman, R. D. Peacock, D. Stirling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4449–4458.
- [56] K. Ohkubo, M. Fukushima, H. Ohta, S. Usui, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *98*, 137–140.
- [57] K. Ohkubo, T. Hamada, M. Watanabe, M. Fukushima, *Chem. Lett.* **1993**, 1651–1654.
- [58] K. Ohkubo, M. Watanabe, H. Ohta, S. Usui, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *95*, 231–233.
- [59] K. Ohkubo, T. Hamada, T. Inaoka, H. Ishida, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2021–2022.
- [60] M. Yashiro, T. Murata, M. Sato, M. Kosaka, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, M. Komiyama, S. Yano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1511–1516.
- [61] M. Yashiro, T. Murata, S. Yoshikawa, S. Yano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1073–1077.
- [62] M. Nakamura, H. Okawa, T. Inazu, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2400–2403.
- [63] R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 61–65.
- [64] S. Bunel, G. Larrazabal, A. Decinti, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2781–2783.
- [65] A. Decinti, M. Contreras, E. Moraga, G. Larrazabal, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1235–1250.
- [66] A. Tatehata, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2496–2499.
- [67] F. S. Stephens, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 253–261.
- [68] R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *52*, 69–72.
- [69] A. Pasini, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 793–797.
- [70] T. J. Goodwin, P. A. Williams, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *63*, 133–140.
- [71] R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *58*, 101–105.
- [72] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5133–5138.
- [73] D. P. Craig, D. P. Mellor, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 1–48.
- [74] T. J. Goodwin, P. A. Williams, F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 165–181.
- [75] E. F. Hahn, T. J. McMurphy, A. Hugi, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1854–1860.
- [76] a) Y. Yao, C. J. A. Daley, R. McDonald, S. H. Bergens, *Organometallics* **1997**, *16*, 1890–1896; b) H. Heide, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 293–301.
- [77] K. Toyohara, T. Yamami, T. Nishimi, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1994**, 673–676.
- [78] B. Bosnich, W. R. Kneen, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2191–2194.
- [79] R. R. Fenton, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *148*, 37–44.
- [80] M. Atoh, H. O. Soerensen, P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 1169–1177.
- [81] R. R. Fenton, F. S. Stephens, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 67–75.
- [82] R. R. Fenton, F. S. Stephens, R. S. Vagg, P. A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 157–164.
- [83] P. Hayoz, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111–5114.
- [84] H. Muerner, P. Belser, A. von Zelewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7989–7994.
- [85] K. E. Gunde, A. Credi, E. Jandrasics, A. von Zelewsky, F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 426–434.
- [86] H. Muerner, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3931–3935.
- [87] R. C. Job, T. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 809–819.
- [88] M. Ajioka, S. Yano, K. Matsuda, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2459–2460.
- [89] M. Yashiro, M. Ajioka, S. Yano, K. Toriumi, T. Ito, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1709–1715.
- [90] M. Yamaguchi, S. Yamamatsu, T. Furusawa, S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2010–2016.
- [91] M. Yamaguchi, S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 691–698.
- [92] M. Yamaguchi, S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2016–2021.
- [93] M. Yamaguchi, S. Yamamatsu, H. Oikawa, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3179–3186.
- [94] M. Yamaguchi, Y. Masui, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4138–4143.
- [95] K. Bernauer, P. Pousaz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 796–803.
- [96] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugi-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, J. Porret, J. J. Sauvain, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2327–2329.
- [97] F. P. Dwyer, F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2610–2615.
- [98] J. R. Gologly, C. J. Hawkins, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 2395–2402.
- [99] A. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1495–1498.
- [100] C. Fraser, R. Ostrander, A. L. Rheingold, C. White, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 324–337.
- [101] P. M. Fitzsimmons, S. C. Jackels, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *246*, 301–310.
- [102] G. Saenz, R. M. L. Warren, M. Shang, G. Lappin, *J. Coord. Chem.* **1995**, *34*, 129–137.
- [103] R. C. Matthews, D. Parker, G. Ferguson, B. Kaitner, A. Harrison, L. Royle, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1951–1953.
- [104] P. Baret, V. Beaujolais, D. Gaude, C. Coulombeau, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **1997**, *6*, 969–973.
- [105] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6115–6125.
- [106] J. V. McArdle, S. R. Sofen, S. R. Cooper, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3075–3078.
- [107] T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 486–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 466–468.
- [108] A. Shanzer, J. Libman, S. Lifson, C. E. Felder, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7609–7619.
- [109] Y. Tor, J. Libman, A. Shanzer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6517–6518.
- [110] Y. Tor, J. Libman, A. Shanzer, C. E. Felder, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6661–6671.
- [111] Y. Tor, J. Libman, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6518–6519.
- [112] I. Dayan, J. Libman, Y. Agi, A. Shanzer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1467–1475.
- [113] Y. Hisaeda, T. Ihara, T. Ohno, Y. Murakami, *Chem. Lett.* **1991**, 2139–2142.
- [114] B. Tse, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7892–7893.
- [115] T. B. Karpishin, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1842–1851.
- [116] C. Deuschel-Cornioley, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 121–122.
- [117] A. Wojtczak, E. Szlyk, M. Jaskolski, E. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 274–278.
- [118] A. Abufarag, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3279–3284.
- [119] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6142–6148.
- [120] J. W. Canary, C. S. Allen, J. M. Castagnetto, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8484–8485.

- [121] H. Brunner, W. Michling, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 164.
- [122] „Transition Metal Chemistry and Optical Activity—Werner-Type Complexes, Organometallic Compounds, Enantioselective Catalysis“: H. Brunner, E. Schmidt in *Chirality—from weak Bosons to the α -Helix* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1991**, S. 166–179.
- [123] G. C. Van Stein, G. Van Koten, C. Brevard, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C27–C30.
- [124] G. C. Van Stein, G. Van Koten, B. De Bok, L. C. Taylor, K. Vrieze, C. Brevard, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 89, 29–39.
- [125] J. F. Modder, J.-M. Ernstling, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1208–1214.
- [126] H. Brunner, P. Faustmann, A. Dietl, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 255–263.
- [127] T. Mizutani, S. Yagi, A. Honmaru, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5318–5319.
- [128] R. Dickins, J. Howard, C. Lehmann, J. Moloney, D. Parker, R. Peacock, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 541–543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 521–523.
- [129] N. C. Fletcher, F. R. Keene, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1113–1121.
- [130] X. Hua, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3796–3798.
- [131] X. Hua, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5791–5797.
- [132] M. Kitamura, M. Yamakawa, H. Oka, S. Suga, R. Noyori, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1173–1181.
- [133] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062.
- [134] C. J. Carrano, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5371–5374.
- [135] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5880–5881.
- [136] R. D. Peacock, I. F. Fraser, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 988–989.
- [137] I. F. Fraser, A. McVitie, R. D. Peacock, *Polyhedron* **1986**, 5, 39–45.
- [138] S. Christie, I. F. Fraser, A. McVitie, R. D. Peacock, *Polyhedron* **1986**, 5, 35–37.
- [139] P. Agaskar, F. A. Cotton, I. F. Fraser, R. D. Peacock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1851–1853.
- [140] P. A. Agaskar, F. A. Cotton, I. F. Fraser, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. D. Peacock, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2511–2519.
- [141] M. Gerards, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 101–103.
- [142] W. Zarges, J. Hall, J. M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843–1852.
- [143] E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489–490.
- [144] G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1997**, 2043–2044.
- [145] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonniere, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1346–1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1287–1289.
- [146] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1830–1833.
- [147] C. R. Woods, M. Benaglia, P. Blom, A. Fuchicello, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Polym. Prepr.* **1996**, 37, 480–481.
- [148] A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 695–696.
- [149] T. Suzuki, H. Kotsuki, K. Isobe, N. Moriya, Y. Nakagawa, M. Ochi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 530–531.
- [150] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1723–1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1698–1700.
- [151] J. F. Modder, K. Vrieze, A. L. Spek, G. Challa, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1238–1247.
- [152] Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2230–2232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2109–2111.
- [153] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 996–998.
- [154] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565–567.
- [155] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 302–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 289–293.
- [156] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904–908.
- [157] P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8793–8797.
- [158] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273–6283.
- [159] P. J. Stang, K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1667–1668.
- [160] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.
- [161] P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, 13, 3776–3777.
- [162] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981–4982.
- [163] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152.
- [164] J. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 616–624.
- [165] M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1574–1576.
- [166] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 732–736.
- [167] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8221–8230.