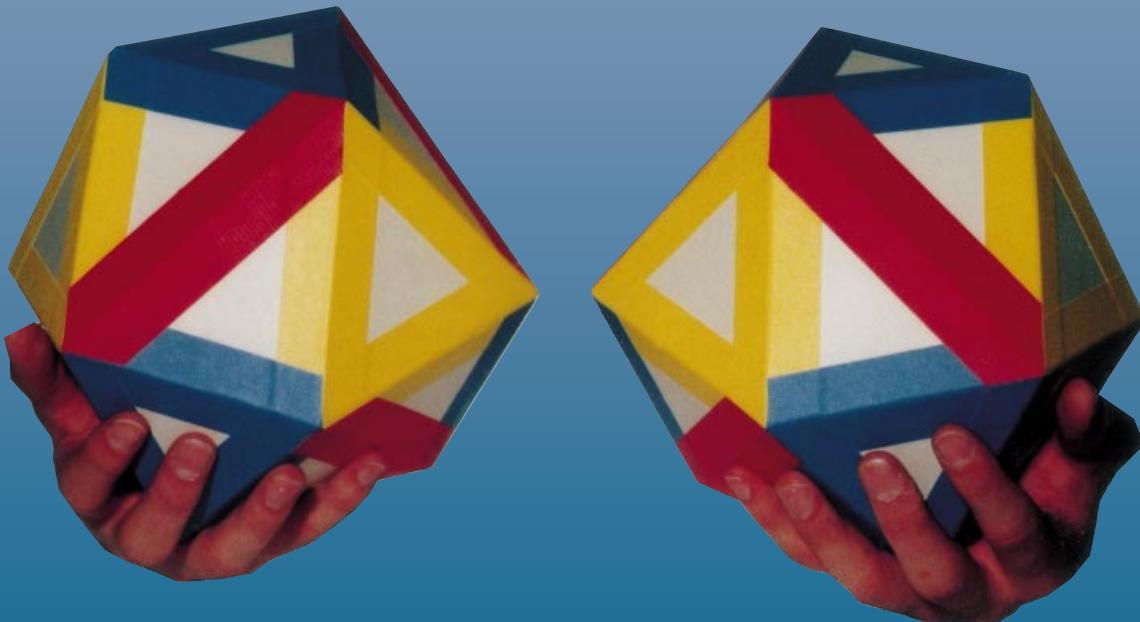


Vier gleiche Substituenten an den Ecken eines regulären Tetraeders ergeben eine hochsymmetrische, aber dennoch chirale Struktur, falls es sich bei diesen Substituenten um tripodale, flächengebundene Liganden handelt: Die resultierende Ikosaedergeometrie behält dabei die vollständige Drehsymmetrie des Tetraeders.



Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

T-Symmetrische Ikosaeder: eine neue Form von Chiralität bei Metallkomplexen**

Jürgen Sander, Kaspar Hegetschweiler,*
Bernd Morgenstern, Alice Keller, Walter Amrein,
Thomas Weyhermüller und Iris Müller

Professor Alan M. Sargeson zum 71. Geburtstag gewidmet

Die Herstellung chiraler Metallkomplexe war in den letzten 100 Jahren eine der großen Herausforderungen der präparativen Koordinationschemie. Bereits 1911 konnte Alfred Werner anhand der optischen Aktivität chiraler Co^{III} -Komplexe die oktaedrische Koordinationsgeometrie belegen.^[1] Seit dieser Pionierarbeit hat das Interesse für solche Verbindungen stetig zugenommen, da eine Reihe wichtiger Eigenschaften wie enantioselektive katalytische Aktivität, spezifische Bindung chiraler Gäste sowie optische Eigenschaften durch die Chiralität bedingt sind.^[2, 3] Weil eine einheitliche und reguläre Koordinationssphäre eines Metallkomplexes an sich nicht chiral ist, sind spezifische Strategien erforderlich, um die Symmetrieelemente zweiter Art aufzuheben und chirale Strukturen zu erhalten. Dies kann z.B. durch den Einsatz chiraler Liganden, durch die Verwendung heteroleptischer Komplexe oder durch die Substitution der einzähnigen Liganden L durch mehrzähnige Analoga erreicht werden.^[3] Die einzelnen Isomere eines solchen Komplexes können in übersichtlicher Weise dargestellt werden, in dem man diejenigen Spalten, Kanten oder Flächen des Koordinationspolyeders, die durch einen Liganden besetzt werden, durch eine spezielle „Einfärbung“ hervorhebt. Ein einzähniger Ligand entspricht dann einer eingefärbten Spalte,^[4] ein zweizähniger Ligand L-L einer eingefärbten Kante^[5] und ein

dreizähniger, C_3 -symmetrischer Tripodligand L-L-L einer eingefärbten Dreiecksfläche. Bei Verwendung zwei- oder dreizähniger Liganden sind mögliche Isomere durch diejenigen Konfigurationen gegeben, bei denen sich die entsprechenden Kanten oder Flächen in keiner Spitze berühren. Für Koordinationszahlen bis zu 8 ist diese Fragestellung trivial; es gibt jeweils nur eine kleine Zahl verschiedener Möglichkeiten. Ein prominentes Beispiel sind die oktaedrischen, D_3 -symmetrischen Tris-Chelate $[\text{M}(\text{L-L})_3]$. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob auch chirale und gleichzeitig *isometrische* Strukturen erhalten werden können. Solche Komplexe wären insofern einmalig, als sie optische Aktivität ergeben könnten, ohne in einem externen elektrischen oder magnetischen Feld eine Vorzugsrichtung einzunehmen. Isometrische chirale Strukturen bedingen die Punktsymmetrie T , O oder I , und entsprechende Polyeder erfordern mindestens 12, 24 bzw. 60 Ecken.^[6] Die beiden letzten Möglichkeiten kommen für ein Koordinationspolyeder aufgrund der hohen Zahl von Ligandatomen nicht in Frage, Metallkomplexe mit einer Koordinationszahl von 12 und Ikosaedergeometrie sind jedoch bekannt.^[7, 8] Da die chirale Punktgruppe T eine Untergruppe der Ikosaederguppe I_h ist, müsste es möglich sein, ausgehend von der Ikosaedersymmetrie durch eine geeignete Symmetrierniedrigung die chirale T -Symmetrie zu erhalten. Wir haben mögliche Lösungen ausgiebig untersucht^[9] und konnten zeigen, dass für eine „ikosaedrische“ $[\text{M}(\text{L-L})_6]$ -Struktur insgesamt fünf Isomere mit T_{h}^- , D_{3d}^- , D_{3}^- , D_2^- bzw. C_2^- -Symmetrie möglich sind.^[10] Zwei, das T_{h}^- - und das D_3^- -Isomer, wurden in einer Reihe von Komplexen beobachtet, in denen Liganden mit genügend kleinem Bisswinkel (z.B. NO_3^-) verwendet wurden.^[7, 8] Es kann somit nicht gelingen, durch Verwendung zweizähniger Liganden (d.h. durch das Einfärben von Kanten) eine chirale und zugleich isometrische Struktur zu erhalten. Dies ist jedoch möglich, wenn man vier ausgewählte Dreiecksseiten des Ikosaeders einfärbt. Unter der Bedingung, dass diese Dreiecke sich in keiner Ecke berühren dürfen, gibt es genau eine Lösung, die chiral ist und dennoch die volle Drehsymmetrie des Tetraeders beibehält (Abbildung 1).

Um solche Komplexe präparativ zugänglich zu machen, haben wir eine Reihe substituierter Cyclohexan-1,3,5-triole als mögliche Tripodliganden für Ba^{2+} untersucht. Bei Verwendung des unsubstituierten Liganden 1,3,5-Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inosit (taci) wird jedoch H_2O in die Koordinationssphäre eingebaut, und es entsteht $[\text{Ba}(\text{taci})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$.^[11] Wir haben deshalb lipophilere Derivate wie die Tris(benzylamino)- und die Tris[benzyl(methyl)amino]-Verbindung tbci bzw. tbmci getestet, welche auch in einem nichtwässrigen Medium eingesetzt werden können (Abbildung 1d). tbmci erwies sich mit seinen insgesamt sechs Alkylgruppen jedoch als zu sperrig. Das Massenspektrum zeigte nur die Bildung des 1:2-Komplexes $[\text{Ba}(\text{tbmci})_2]^{2+}$. Hingegen konnte bei Verwendung des Trialkylderivats tbci massenspektrometrisch die Bildung des 1:4-Komplexes $[\text{Ba}(\text{tbci})_4]^{2+}$ nachgewiesen werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten belegen, dass die vier Ligandeneinheiten untereinander symmetriekivalent sind und zudem innerhalb jedes Liganden die lokale C_3 -Symmetrie erhalten bleibt. Unter Annahme eines vernünftigen Potentials

[*] Prof. Dr. K. Hegetschweiler, Dr. J. Sander,
Dipl.-Chem. B. Morgenstern
Universität des Saarlandes, Anorganische Chemie
Postfach 15 11 50, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-2663
E-mail: hegetschweiler@mx.uni-saarland.de
Dipl.-Math. A. Keller
Universität des Saarlandes, Mathematik
Postfach 15 11 50, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Dr. W. Amrein
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
8092 Zürich (Schweiz)
Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 10 13 65, 45413 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Dr. I. Müller
Institut für Analytische Chemie
Postfach 10 21 48, 44721 Bochum (Deutschland)

[**] Metallkomplexe von Polyalkoholen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. Ernst-Ulrich Gekeler (Saarbrücken), Herrn Prof. Dr. William S. Sheldrick (Bochum), Herrn Dr. Peter Osvath (Melbourne) und Herrn George W. Hart (Northport, NY; <http://www.georgehart.com>) danken wir für wertvolle Hinweise und Diskussionen. – 6. Mitteilung: B. Morgenstern, J. Sander, V. Huch, K. Hegetschweiler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5307–5310.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

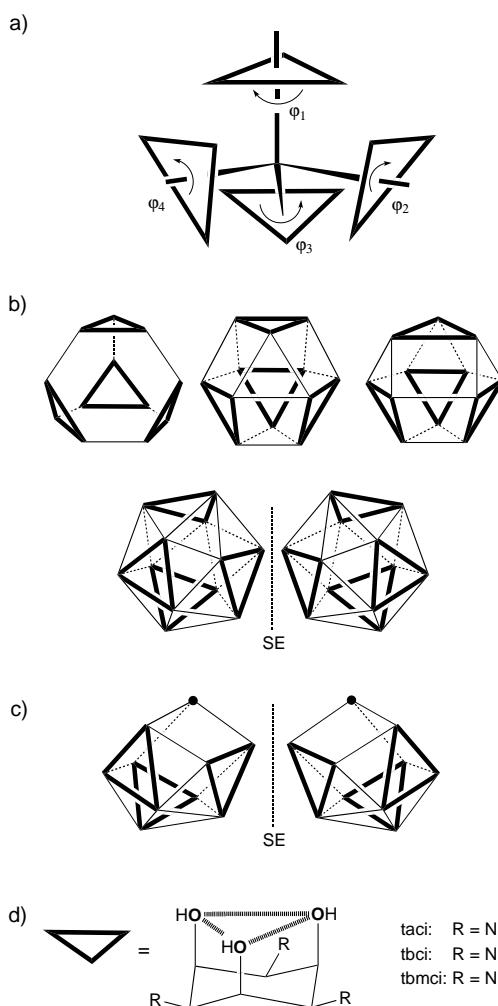


Abbildung 1. Die Koordinationszahlen 10 und 12: Vier dreizähnige Tripodliganden werden so um ein Metallzentrum angeordnet, dass ihre Schwerpunkte auf den Spitzen eines regulären Tetraeders zu liegen kommen (a). In Abhängigkeit der Drehwinkel $\varphi_1 - \varphi_4$ erhält man unterschiedliche Koordinationspolyeder. Dabei gibt es für jedes Polyeder nur eine Zweifarbenlösung, und nur das eingefärbte Ikosaeder ist chiral (b; SE = Spiegelebene). Wenn das oberste gleichseitige Dreieck zu einem Punkt (H₂O-Ligand) kollabiert, erhält man das chirale, C_3 -symmetrische Koordinationspolyeder des Sr-Komplexes (c). Unter (d) sind die Formeln der verwendeten Liganden aufgeführt.

mit Anziehung zwischen dem zentralen Kation und den Liganden sowie Abstoßung zwischen den Sauerstoffdonoren gilt ohne Einschränkung, dass die vier Schwerpunkte der Ligandmoleküle auf den Ecken eines Tetraeders zu liegen kommen. Durch Rotation der Liganden um die dreizähligen Achsen kann eine ganze Reihe wohlbekannter Polyeder erhalten werden: das abgestumpfte Tetraeder, das Kuboktaeder, das Antikuboktaeder und das Ikosaeder (Abbildung 1 b). Dabei entspricht das Ikosaeder einem Energienminimum.^[7] Eine Kristallstrukturanalyse ergab in der Tat ein leicht verzerrtes Ikosaeder für die BaO₁₂-Sphäre von [Ba(tbc)₄]²⁺ (Abbildung 2).^[12]

[Ba(tbc)₄]Br₂·2.5MeOH kristallisiert als Racemat, wobei die beiden Enantiomere über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen. Die zwölf peripheren Benzylreste hüllen das zentrale BaO₁₂-Ikosaeder völlig ein. Dadurch

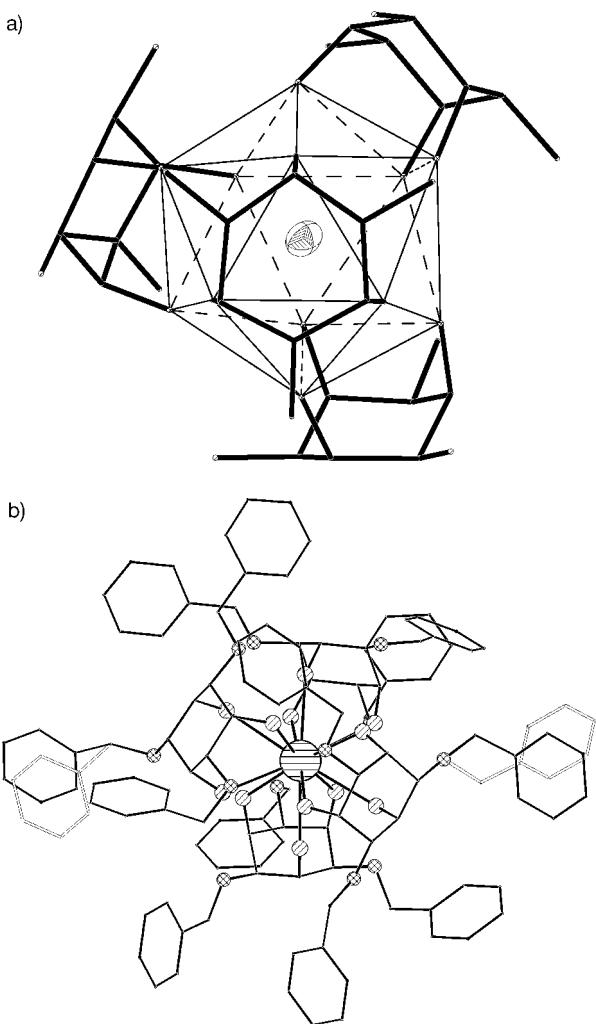


Abbildung 2. Die Struktur von [Ba(tbc)₄]²⁺ im Kristall. a) Die BaO₁₂-Sphäre. b) Kugel-Stab-Modell für das gesamte Kation, wobei die Fehlordnung der Phenylgruppen durch unterschiedliche Darstellung der Bindungen angedeutet ist. (Ba-O-Bindungslängen: 276(1)–291(1) pm, Mittelwert: 284 ± 5 pm; O-O-Abstände zwischen benachbarten Sauerstoffatomen: 285(2)–340(2) pm, Mittelwert: 300 ± 12 pm.)

erhält das Kation als Gesamtes eine lipophile Haut. Die Benzylgruppen sind unsymmetrisch angeordnet, und die Geometrie des BaO₁₂-Ikosaeders weicht etwas von der Tetraedersymmetrie ab. Gemäß der NMR-Daten sind jedoch in Lösung sowohl die Ba-O-Bindungen als auch die vier Ligandeneinheiten symmetriäquivalent, und wir erklären die Abweichung von der *T*-Symmetrie im Kristall als Packungseffekt.

In der *T*-symmetrischen Koordinationssphäre treten drei Sorten von Dreiecken auf: a) vier gleichseitige Dreiecke, die durch die Donoratome der einzelnen tbc-Liganden beschrieben werden, b) zwölf schiefwinklige Dreiecke, bei denen eine Seite durch zwei Sauerstoffatome eines Liganden und die zusätzliche Spitze durch ein Sauerstoffatom eines weiteren Liganden definiert werden, und c) vier weitere gleichseitige Dreiecke, bei denen jede Ecke einem anderen Liganden angehört. Dreiecke vom Typ a und c liegen einander jeweils gegenüber. Beide sind vollständig durch Dreiecke vom Typ b umgeben. Die vier dreizähligen Drehachsen gehen durch die

Mittelpunkte der Typ-a- und Typ-c-Dreiecke, die drei zweizähliges durch die Kantenmitten der benachbarten Typ-b-Dreiecke.

Die hohe Koordinationszahl von 12 in $[\text{Ba}(\text{tbc})_4]^{2+}$ ist eine Folge des großen Ionenradius von Ba^{2+} . Mit Sr^{2+} und Mg^{2+} entstehen $[\text{Sr}(\text{tbc})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ und $[\text{Mg}(\text{tbc})_2]^{2+}$ mit entsprechenden Koordinationszahlen von 10 und 6.^[13] Die Koordinationssphäre des Sr-Komplexes kann dabei leicht von denjenigen des Ba-Komplexes abgeleitet werden, indem man eines der vier gleichseitigen Dreiecke des MO_{12} -Ikosaeders zu einem Punkt kollabieren lässt. Dieser Punkt wird im Sr-Komplex durch das Sauerstoffatom eines Wasserliganden eingenommen. Das idealisierte SrO_{10} -Polyeder ist chiral und C_3 -symmetrisch (Abbildung 1c). Dabei ergeben zehn Dreiecke eine offene arachno-Struktur. Diese wird durch drei Viereckseiten (Rhomben) abgeschlossen, wobei das Sauerstoffatom des Wasserliganden die gemeinsame Spitze bildet. Soweit wir wissen, war eine solche C_3 -Geometrie für die Koordinationszahl 10 bislang unbekannt. Der Mg-Komplex weist die übliche trigonal-antiprismatisch verzerrte Oktaedergeometrie auf.

Moleküle mit chiraler T-Symmetrie sind vergleichsweise selten, und bislang wurden nur wenige Metallkomplexe mit dieser Symmetrie beschrieben. Bei den bekannten Beispielen handelt es sich jeweils um mehrkernige Aggregate.^[14] Ein einkerniger Komplex mit T-Geometrie war unseres Wissens bislang unbekannt. Die Struktur von $[\text{Ba}(\text{tbc})_4]^{2+}$ ist zudem eine Besonderheit, da hier ein Komplex mit der Koordinationszahl 12 realisiert wird, wobei ausschließlich sechsgliedrige Chelatringe gebildet werden. Die leichte Bildung dieses Komplexes in nichtwässrigem Medium könnte darauf hindeuten, dass symmetrisch substituierte, lipophile Derivate von cis-Cyclohexan-1,3,5-triol bei Verwendung genügend großer Kationen interessante Bausteine für solche Komplexe sind.

Experimentelles

tbc ^[15] wurde durch Umsetzung von taci ^[11] mit Benzaldehyd im Überschuss in MeOH und anschließende NaBH_4 -Reduktion erhalten. tbmci stellte man aus tbc durch Eschweiler-Clarke-Methylierung mit Formaldehyd und Ameisensäure her. Beide Liganden wurden ^1H - und ^{13}C -NMRspektroskopisch sowie durch Positiv-Ionen-Fast-Atom-Bombardement(FAB $^+$)-MS charakterisiert und gaben korrekte C,H,N-Analysen (siehe Hintergrundinformationen).

$[\text{Ba}(\text{tbc})_4]\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$: Eine Lösung von $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (41 mg) in MeOH (5 mL) wurde zu einer Suspension von tbc (220 mg) in MeOH (5 mL) getropft. Man erhielt eine zunächst klare Lösung, aus der sich innerhalb einiger Minuten farblose Kristalle abschieden. Ausbeute: 61% (luftgetrocknetes Produkt). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{110}\text{H}_{140}\text{BaBr}_2\text{N}_{12}\text{O}_{14}$ (2151.57): C 61.41, H 6.56, N 7.81; gef.: C 61.48, H 6.66, N 7.65; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.15$ (3H), 3.70 (6H), 3.80 (3H), 7.23–7.36 (15H); ^{13}C -NMR: $\delta = 50.7$, 58.4, 66.7, 125.9, 127.1, 128.5, 140.0; MS (FAB $^+$, 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z (%): 2007.8 (55) $[\text{Ba}(\text{tbc})_4\text{Br}]^+$, 2005.8 (45) $[\text{Ba}(\text{tbc})_4\text{Br} - \text{H}_2]^+$, 1926.3 (7) $[\text{Ba}(\text{tbc})_4 - \text{H}]^+$.

Eingegangen am 15. Juni 2001 [Z17289]

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1899**, *21*, 145–158; A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1887–1898.
- [2] a) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517–547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–526; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.

- [3] a) U. Knoferl, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322; b) A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**; c) R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6104–6113; d) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5097–5102; e) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1636–1643.
- [4] Eine Analyse für ein Zweifarben-Ikosaeder $[\text{MA}_x\text{B}_{12-x}]$ mit zwei Sorten einzähniger Liganden wurde beschrieben: B. K. Teo, H. Zhang, Y. Kean, H. Dang, X. Shi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2929–2941.
- [5] S. V. Jablan, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 173–176.
- [6] D. Steinborn, *Symmetrie und Struktur in der Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [7] M. C. Fava, D. L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 309–367.
- [8] Eine Suche in der Cambridge Structural Database ergab 31 verschiedene Hexanitratokomplexe mit zweizähnig koordinierenden NO_3^- -Liganden. Eine Zusammenstellung findet man in der Hintergrundinformation.
- [9] Eine Herleitung, basierend auf geometrischen und gruppentheoretischen Überlegungen, sowie eine Abbildung der fünf Isomere finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [10] Drei der möglichen fünf Isomere (T_h , D_3 , D_{3d}) werden in Lit. [7] diskutiert. In Lit. [5] wird die Gesamtzahl fälschlicherweise mit sechs angegeben, allerdings ohne die Geometrie der einzelnen Isomere zu diskutieren.
- [11] K. Hegetschweiler, R. D. Hancock, M. Ghisletta, T. Kradolfer, V. Gramlich, H. W. Schmalz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5273.
- [12] Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ba}(\text{tbc})_4]\text{Br}_2 \cdot 2.5\text{MeOH}$ verwittern rasch an der Luft. Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.30 \times 0.18 \times 0.12$ mm wurde deshalb unmittelbar nach der Entnahme aus der Mutterlauge in Perfluorpolyether gegeben und abgekühlt. Die Datensammlung erfolgte bei 100(2) K auf einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm): Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1910.1(5)$, $b = 2650.1(6)$, $c = 2050.1(5)$ pm, $\beta = 95.39(3)^\circ$, $Z = 4$, $V = 10332(4) \times 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.393$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 1.228$ mm $^{-1}$, Graphitmonochromator, numerische Absorptionskorrektur ($T_{\min} = 0.644$, $T_{\max} = 0.862$), $2\theta_{\max} = 42.0^\circ$. 32396 gemessene Reflexe, davon 11083 unabhängige zur Verfeinerung von 576 Parametern verwendet, Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-97). Ba-, O- und N-Atome wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode). Alle übrigen Nichtwasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Für die Beschreibung der Phenylgruppen wurde ein starres Modell mit einer festen C-C-Bindungslänge von 1.39 Å und festen C-C-C-Winkel von 120° verwendet. Dabei wurde eine Fehlordnung beobachtet, die teilweise durch ein Splitmodell beschrieben werden konnte. Die H(C)-Wasserstoffatome wurden berechnet (riding model). $R = 0.112$ ($F^2 > 2\sigma(F^2)$), $wR_2 = 0.267$ (alle Daten). Max./min. Restelektronendichte +1.11/−1.18 e Å $^{-3}$.^[16]
- [13] $[\text{Sr}(\text{tbc})_3(\text{OH})_2]\text{Br}_2 \cdot 4\text{MeOH}$ und $[\text{Mg}(\text{tbc})_2]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH}$ wurden entsprechend der Vorschrift zur Synthese des Ba-Komplexes hergestellt. Analytische Daten, Angaben zur Kristallstrukturanalyse^[16] sowie Abbildungen der Molekülstruktur der beiden Komplexe sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [14] a) A. Zimmer, D. Kuppert, T. Weyhermüller, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 917–931; b) A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 161–164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 157–160; c) R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–315; d) R. G. Raptis, I. P. Georgakaki, D. C. R. Hockless, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1751–1753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1632–1634.
- [15] J. Sander, V. Huch, M. Veith, K. Hegetschweiler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2001**, *216*, 105–107.
- [16] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-164898–164900 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).