

Helicale Chiralität in pentakoordinierten Zink-Komplexen – selektiver Zugang zu beiden Pseudoenantiomeren mit nur einer Ligandenkonfiguration**

Michael Seitz, Sabine Stempfhuber, Manfred Zabel, Martin Schütz und Oliver Reiser*

Der gezielte Aufbau von Komplexen mit chiralen Metallzentren (chiral-at-metal complexes) ist eine wichtige Aufgabe mit potenziell großem Einfluss auf eine Reihe von Forschungsgebieten, z.B. supramolekulare Chemie, enantioselektive Katalyse oder molekulare Erkennung. Seit der ersten Trennung von Enantiomeren einer Koordinationsverbindung im Jahre 1911 durch Werner^[1] hat der Bereich der anorganischen Stereochemie, insbesondere in den letzten Jahren, eine rasante Entwicklung genommen. Dabei hat der Chiralitätstransfer von chiralen, nichtracemischen organischen Liganden auf Metallzentren mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien besonders große Aufmerksamkeit erhalten.^[2,3]

Prädeterminierte Chiralität tritt bei trigonal-bipyramidal koordinierten Metallzentren relativ selten auf und wird bevorzugt in Komplexen mit tripodalen Liganden beobachtet.^[4] Neben den hier beschriebenen Komplexen sind nur drei weitere Beispiele für Liganden mit linearer Topologie bekannt.^[4a-c] Die Synthese von chiralen Komplexen mit gegensätzlichen Konfigurationen gelang bis jetzt nur durch den

[*] Dr. M. Seitz, Prof. Dr. O. Reiser
 Institut für Organische Chemie
 Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31
 93053 Regensburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 941-943-4121
 E-mail: oliver.reiser@chemie.uni-regensburg.de
 S. Stempfhuber, Dr. M. Zabel
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31
 93053 Regensburg (Deutschland)
 Prof. Dr. M. Schütz^[†]
 Institut für Theoretische Chemie
 Universität Stuttgart
 Pfaffenwaldring 55
 70569 Stuttgart (Deutschland)

[†] Neue Adresse:
 Institut für Theoretische Chemie
 Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31
 93053 Regensburg (Deutschland)

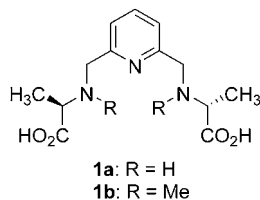
[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SP1118, RE-948-5/2 und SCHU1456/2), den Fonds der Chemischen Industrie und großzügige Chemikalienspenden der Degussa AG.



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

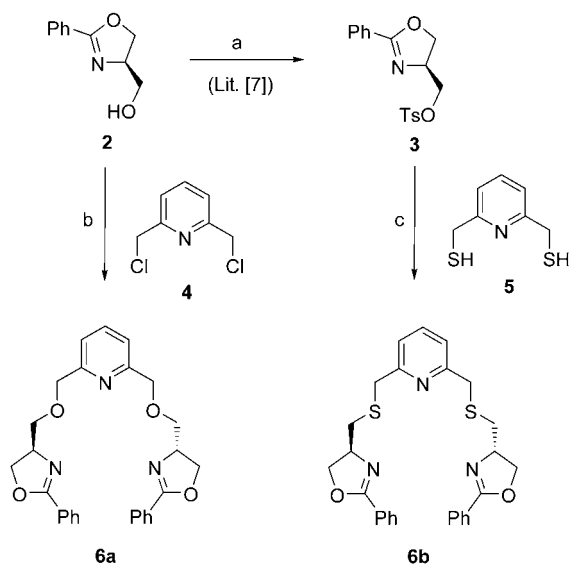
Einsatz von enantiomeren (trivial) oder diastereomeren^[4b] Liganden.

In unserem Beispiel ist zu diesem Zweck nur der Austausch von zwei achiralen Donoratomen in ansonsten isosteren Liganden notwendig. Dieses Phänomen wird unseres Wissen zum ersten Mal beobachtet; am ähnlichsten verhalten sich wohl noch Cobalt-Komplexe der Liganden **1**.^[5] Während



1a mit Co^{III} oktaedrische Komplexe mit Δ_2 -Konfiguration bildet, entsteht mit **1b** eine Mischung aus zwei Spezies, von denen eine als oktaedrisch und Δ_2 -konfiguriert identifiziert werden konnte.

Kürzlich berichteten wir über den neuen fünfzähligen Bis(oxazolin)-Liganden **6b** (Schema 1), dessen oktaedrische



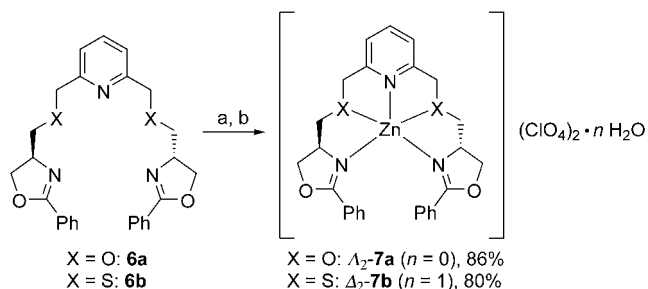
Scheme 1. Synthese der Liganden **6a** und **6b**. Reagentien und Bedingungen: a) **2** (1.0 Äquiv.), TsCl (1.1 Äquiv.), NEt₃ (2.2 Äquiv.), CHCl₃, 0 °C → RT, 20 h, 78%; b) **2** (2.2 Äquiv.), **4** (1.0 Äquiv.), NaH (2.3 Äquiv.), DMF, 0 °C → RT, 20 h, 88%; c) **3** (2.1 Äquiv.), **5** (1.0 Äquiv.), NaH (2.1 Äquiv.), DMF, 0 °C → RT, 20 h, 72%.

Co^{II}- und Ru^{II}-Komplexe ausschließlich Δ_2 -konfiguriert sind.^[6] Hier beschreiben wir trigonal-bipyramidale Zn^{II}-Komplexe mit den Liganden **6a**^[7] und **6b**, die sich lediglich im Heteroatom in benzylicher Stellung zum Pyridinring unterscheiden (O anstelle von S).

Die Liganden **6** konnten ausgehend vom Oxazolinderivat **2**^[8] modular aufgebaut werden. Nach Deprotonierung von **2** mit NaH und Abfangen des entstehenden Anions mit dem Pyridin-Dielektrophil **4**^[9] wurde **6a** in 88 % Ausbeute isoliert. Analog wurde das nach der Tosylierung von **2** resultierende

3^[6] mit dem Pyridin-Dinucleophil **5**^[6,10] zur Reaktion gebracht; so wurde **6b** in 72 % Ausbeute erhalten.

Die Zink-Komplexe^[11] wurden durch Mischen von äquimolaren Mengen an Zink(II)-perchlorat-Hexahydrat und dem jeweiligen Liganden **6** in THF bei Raumtemperatur synthetisiert (Schema 2). Die Komplexe **7** schieden sich dabei als Niederschlag ab. Durch Umkristallisation aus Acetonitril/Diethylether erhielt man farblose Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



Scheme 2. Reagentien und Bedingungen: a) Zn(ClO₄)₂·6 H₂O, THF, RT, 1 h; b) CH₃CN, Et₂O.

Die Strukturen weisen **7a** und **7b** im Kristall als penta-kkoordinierte Zink-Komplexe mit leicht verzerrter trigonal-bipyramidaler Geometrie aus (Abbildung 1, Tabelle 1). Jede einzelne Verbindung weist lediglich eine einzige Konfiguration am Metallzentrum auf, diese sind aber zueinander gegensätzlich: Δ_2 für **7a** und Δ_2 für **7b**.

Diese bemerkenswerte Umkehrung der helicalen Anordnung um das Metallzentrum ist nicht einfach zu erklären. Die Abstände N_{Pyridin}-Zn und N_{Oxazolin}-Zn sind für beide Komplexe

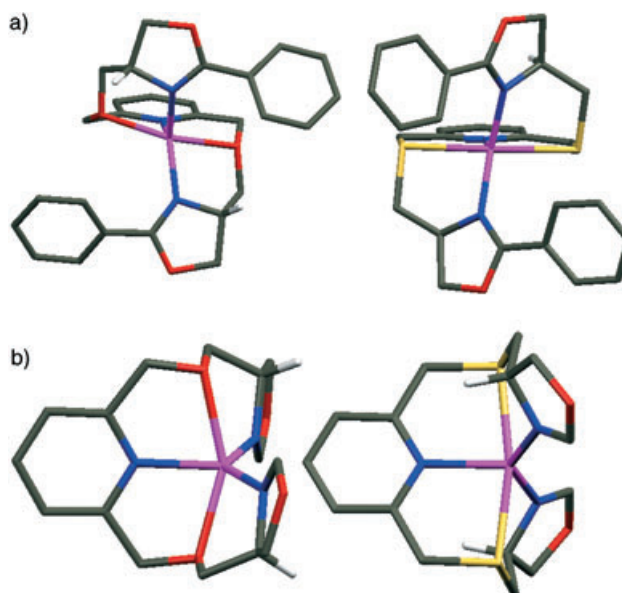


Abbildung 1. Strukturen der Kationen von Δ_2 -7a und Δ_2 -7b im Festkörper.^[16] Aus Gründen der Übersicht sind nur die Wasserstoffatome an den Stereozentren in den Oxazolinringen gezeigt. a) Vorderansicht; b) Aufsicht (ohne Phenylringe). C grau, H weiß, N blau, O rot, S gelb, Zn rosa.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Diederwinkel [°] der Kationen von Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b**.^[a]

	Δ_2 - 7a (X=O)	Δ_2 - 7b (X=S)
N _{py} -Zn	2.031	2.096
N _{ox1} -Zn	1.961	1.981
N _{ox2} -Zn	1.953	1.981
X ₁ -Zn	2.220	2.530
X ₂ -Zn	2.275	2.530
N _{py} -Zn-N _{ox1}	113.74	110.12
N _{py} -Zn-N _{ox2}	116.44	110.12
N _{py} -Zn-X ₁	76.93	84.43
N _{py} -Zn-X ₂	76.07	84.43
N _{ox1} -Zn-N _{ox2}	129.62	139.76
N _{ox1} -Zn-X ₁	115.31	83.84
N _{ox1} -Zn-X ₂	80.43	100.02
N _{ox2} -Zn-X ₁	80.64	100.02
N _{ox2} -Zn-X ₂	107.30	83.84
X ₁ -Zn-X ₂	152.56	168.86
-CH ₂ -X ₁ -CH ₂ -	112.87	104.19
-CH ₂ -X ₂ -CH ₂ -	113.51	104.19
N _{py} -CH-CH ₂ -X ₁	24.92	-3.77
N _{py} -CH-CH ₂ -X ₂	22.88	-3.77

[a] Indizes: Py = Pyridin, Ox = Oxazolin.

etwa gleich, während die Abstände Zn-O (2.22 und 2.27 Å) und Zn-S (2.53 Å) im normalen Bereich liegen. Der größte Unterschied besteht darin, dass die Sauerstoffatome stärker zum Pyridinring hin abgewinkelt sind als die Schwefelatome (O-Zn-O = 153° und S-Zn-S = 169°). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die benzyliche C-O-Bindung (1.44 Å) kürzer ist als die entsprechende C-S-Bindung (1.81 Å).

Um einen Eindruck von den Energieunterschieden zwischen bestimmten helicalen Anordnungen der Liganden **6a** und **6b** in den Zink-Komplexen zu bekommen, wurden Ab-initio-Rechnungen auf der Basis der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) durchgeführt. Ausgehend von den Festkörperstrukturen wurden die Energien für die beiden Komplexkationen Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** sowie die zugehörigen Pseudoenantiomere Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** minimiert.^[12] Die optimierten Strukturen spiegeln die experimentell bestimmten Strukturen von Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** gut wider. Ebenso befinden sich alle Abstände und Bindungswinkel für die Pseudoenantiomere Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** im normalen Bereich und sind darüber hinaus denen der entsprechenden Gegenstücke sehr ähnlich.^[11]

Zwei sterische Wechselwirkungen werden beobachtet, die sich gegensätzlich auf Δ_2 - und Δ_2 -Konfiguration auswirken. In der Δ_2 -Konfiguration nehmen die Phenylsubstituenten der Oxazolinringe eine Position ein, die sie sehr nahe an das Pyridin-Gerüst bringen. Dies macht sich in einem sehr kleinen Abstand zwischen den *ortho*-Kohlenstoffatomen und den Heteroatomen X bemerkbar. Diese Wechselwirkung ist besonders ungünstig für Δ_2 -**7b** (Abbildung 2a). Hier wären die C-S-Abstände 3.13 und 3.26 Å (Summe der Van-der-Waals-Radien von C und S: 3.50 Å), weshalb Δ_2 -**7b** mit einem C-S-Abstand von 3.43 Å bevorzugt ist. Die gleiche Tendenz wird für **7a** beobachtet (C-O-Abstände: Δ_2 -**7a**: 3.01 und 3.19 Å; Δ_2 -**7a**: 3.77 Å), aber wegen des kleineren Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (Summe der Van-der-

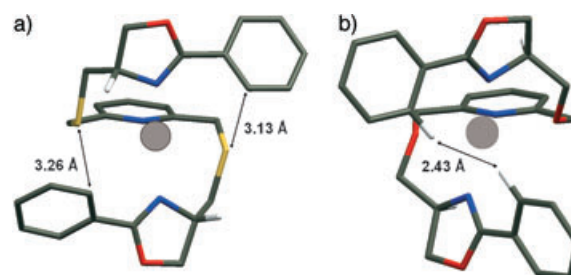


Abbildung 2: Berechnete Strukturen der Kationen von Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b**. C grau, H weiß, N blau, O rot, S gelb, Zn hellgraue Kugel.

Waals-Radien von C und O: 3.22 Å) ist dies für Δ_2 -**7a** noch akzeptabel.

Das zweite relevante sterische Merkmal ist der Abstand der beiden Phenylringe voneinander (Abbildung 2b). In der Δ_2 -Konfiguration sind sie einander besonders nahe: Hier betragen die kürzesten Abstände zwischen *ortho*-Wasserstoffatomen der beiden Ringe 2.43 Å für Δ_2 -**7a** und 2.46 Å für Δ_2 -**7b** (Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Wasserstoffatome: 2.40 Å). Demgegenüber sind die Phenylringe in der Δ_2 -Konfiguration weit voneinander entfernt. Diese Wechselwirkung scheint in Δ_2 -**7a** besonders ungünstig zu sein, weshalb ausschließlich Δ_2 -**7a** gebildet wird. In Übereinstimmung mit dieser Analyse sagen die Rechnungen voraus, dass die Energien für die experimentell gefundenen Strukturen Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** um 2–4 kcal mol⁻¹ (**7a**, X=O) bzw. 6–8 kcal mol⁻¹ (**7b**, X=S) günstiger sind als diejenigen ihrer Pseudoenantiomere Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b**.

Bemerkenswerterweise weisen die Δ_2 -Konfigurationen perfekte C₂-Punktgruppensymmetrie auf, während diese für die Δ_2 -Konfigurationen zu C₁ erniedrigt wird. Die Ab-initio-Rechnungen und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen stimmen in diesem Befund vollständig überein.

Für die Δ_2 -Spezies existieren somit jeweils zwei isometrische Versionen auf den zugehörigen Potentialflächen. Die hier relevanten Teile der Potentialflächen entsprechen ihrerseits der molekularen Symmetriegruppe C₂(M).^[13] Die Δ_2 -Konfigurationen mit C₂-Punktgruppensymmetrie sind höchstwahrscheinlich Sattelpunkte (Übergangszustände) auf den Umwandlungswegen zwischen den entsprechenden beiden isometrischen C₁-Versionen. Deshalb spalten die Schwingungsgrundzustände für die Δ_2 -Konfigurationen auf.

Die Eigenschaften von **7a** und **7b** in Lösung wurden anhand des nicht umkristallisierten Rohprodukts der Komplexsynthese mithilfe von NMR- und CD-Spektroskopie untersucht. Die ¹H- und die ¹³C-NMR-Spektren^[11] in CD₃CN zeigen für beide Komplexe jeweils nur eine einzige Spezies. Die Signale der Komplexe sind gegenüber denjenigen der freien Liganden erwartungsgemäß tieffeldverschoben. Besonders deutlich zeigen die ¹³C-NMR-Spektren die C₂-Symmetrie beider Komplexe wie auch die Koordination der Liganden über alle fünf Donorfunktionen, was aus den starken Verschiebungen der Signale für die quartären Oxazolin-Kohlenstoffatome zu höheren δ -Werten geschlossen werden kann (**6a**→**7a**: 164.9 nach 175.4 ppm; **6b**→**7b**: 164.6 nach 172.7 ppm). Daher müssen beide Spezies entweder Δ_2 - oder Δ_2 -konfiguriert sein.

Eine CD-spektroskopische Untersuchung der Komplexe in CH_3CN -Lösung zeigte quasispiegelbildliche $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge (Abbildung 3), was auf ein quasisenantiomeres Verhältnis der beiden Zink-Komplexe zueinander hindeutet. Die

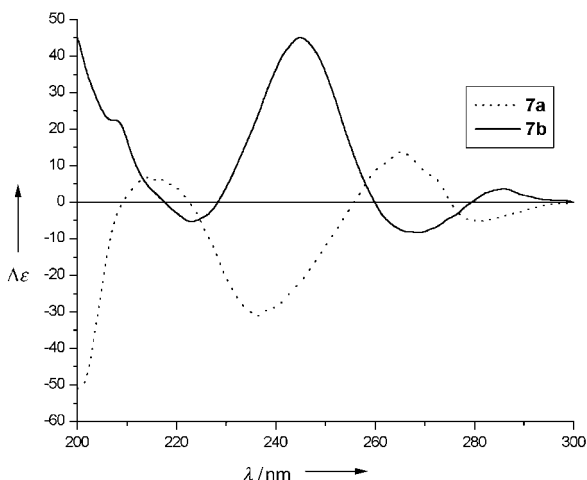


Abbildung 3. CD-Spektren der Komplexe $A_2\text{-}7a$ und $A_2\text{-}7b$ in CH_3CN .

Anwendung der von Palmer et al.^[14] aufgestellten Sektor-Regeln für C_2 -symmetrische Pyridinderivate sagt für **7a** die A_2 -Konfiguration und für **7b** die A_2 -Konfiguration um das Zinkatom voraus, was vollständig mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen übereinstimmt.

Wir haben mit **6** ein neues Ligandensystem eingeführt, das die Chiralität von fünfzähligen Bis(oxazolin)-Liganden sowohl im festen Zustand als auch in Lösung vollständig stereoselektiv auf ein trigonal-bipyramidal koordiniertes Metallzentrum überträgt. Zum ersten Mal konnten damit zwei gegensätzliche, pseudoenantiomere Konfigurationen mit einem Ligandentyp realisiert werden, d.h. **6a** und **6b** sind stereochemisch identisch und unterscheiden sich nur in zwei Atomen.

Eingegangen am 1. Juni 2004,
veränderte Fassung am 15. September 2004

Stichwörter: Bis(oxazolin)-Liganden · Chirale Metallzentren · Helicale Chiralität · Koordinationschemie · Zink

- [1] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1887–1898.
- [2] Übersichten: a) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 302–322; ; b) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1248–1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194–1208.
- [3] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) C. Hamann, A. von Zelewsky, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Dalton Trans.* **2004**, 402–406; b) H. Brunner, F. Henning, M. Weber, M. Zabel, D. Carmona, F. J. Lahoz, *Synthesis* **2003**, 7, 1091–1099; c) I. J. Munslow, A. J. Clarke, R. J. Deeth, I. Westmoreland, P. Scott, *Chem. Commun.* **2002**, 1868–1869; d) G. Muller, J. P. Riehl, K. J. Schenk, G. Hopfgartner, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3101–3110; e) G. Muller, J.-C. G. Bünzli, J. P. Riehl, D. Suhr, A. von Zelewsky, H. Mürner, *Chem. Commun.* **2002**, 1522–1523; f) D.-R. Ahn, T. W. Kim, J.-I. Hong, *J. Org. Chem.*

2001, 66, 5008–5011; g) S. Fraysse, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *New J. Chem.* **2001**, 5, 1374–1375; h) R. S. Dickens, J. A. K. Howard, C. L. Maupin, J. M. Moloney, D. Parker, J. P. Riehl, G. Siligardi, J. A. G. Williams, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1095–1105.

- [4] a) C. J. Sanders, P. N. O'Shaughnessy, P. Scott, *Polyhedron* **2003**, 22, 1617–1625; b) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, H. Stoeckli-Evans, A. Neels, G. Bernardinelli, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3575–3585; c) L. Casella, M. E. Silver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1409–1418; d) Y.-H. Chiu, O. dos Santos, J. W. Canary, *Tetrahedron* **1999**, 55, 12069–12078; e) A. Abufarag, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3279–3284; f) J. W. Canary, C. S. Allen, J. M. Castagnetto, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8484–8485; g) W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6142–6148.
- [5] K. Bernauer, H. Stoeckli-Evans, D. Hugli-Cleary, H. J. Hilgers, H. Abd-el-Khalek, J. Porret, J.-J. Sauvain, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2327–2339.
- [6] M. Seitz, A. Kaiser, D. R. Powell, A. S. Borovik, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 737–741.
- [7] M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11426–11427.
- [8] A. I. Meyers, W. Schmidt, M. J. McKennon, *Synthesis*, **1993**, 250–262.
- [9] E. V. Dehmlow, J. Vor der Brüggen, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 502–503.
- [10] B. Nock, H.-J. Pietsch, F. Tisato, T. Maina, P. Leibnitz, H. Spies, E. Chiotellis, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 304, 26–32.
- [11] Siehe Hintergrundinformationen.
- [12] Die Ab-initio-Energieminimierungen wurden mit einem neuen analytischen lokalen MP2-Gradientenprogramm durchgeführt, das die Dichteanpassungsnaheung für alle auftretenden Zweielektronenintegrale verwendet (DF-LMP2).^[15a] Bei diesen Rechnungen wurde die SVP-AO-Basis von Schäfer et al.^[15b] zusammen mit den Anpassungsbasissätzen SVP/MP2FIT (für die LMP2) und TZVP/MP2FIT^[15c] (für die Hartree-Fock-spezifische Komponente des Energiegradienten^[15a]) benutzt. Für Zink wurde ein quasirelativistisches energieadaptiertes Pseudopotential auf der Grundlage eines Ne-ähnlichen Zn^{20+} -Rumpfs mit der zugehörigen 6s5p3d-AO-Basis^[15d] verwendet. Für die jeweiligen Minimumstrukturen von $A_2\text{-}7a$ und $A_2\text{-}7b$ wurden zusätzlich Einzelenergierechnungen mit der größeren TZVP-AO-Basis von Schäfer et al.^[15c] durchgeführt. Die Basis am Zn-Atom wurde bei diesen Rechnungen um einen Satz von f-Funktionen mit dem Exponent 3.22 erweitert. Als Anpassungs-basissätze dienten TZVP-MP2FIT und TZVPP-MP2FIT^[15c].
- [13] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research, Ottawa, **1998**.
- [14] R. B. Dyer, R. A. Palmer, R. G. Ghirardelli, J. S. Bradshaw, B. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4780–4786.
- [15] a) M. Schütz, H.-J. Werner, R. Lindh, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 737; b) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571; c) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 14; d) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866; e) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [16] CCDC-236253 und CCDC-236254 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).