

Chirale Metallzentren

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)

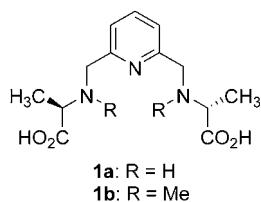
[†] Neue Adresse:
Institut für Theoretische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstraße 31
93053 Regensburg (Deutschland)

[**] 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.

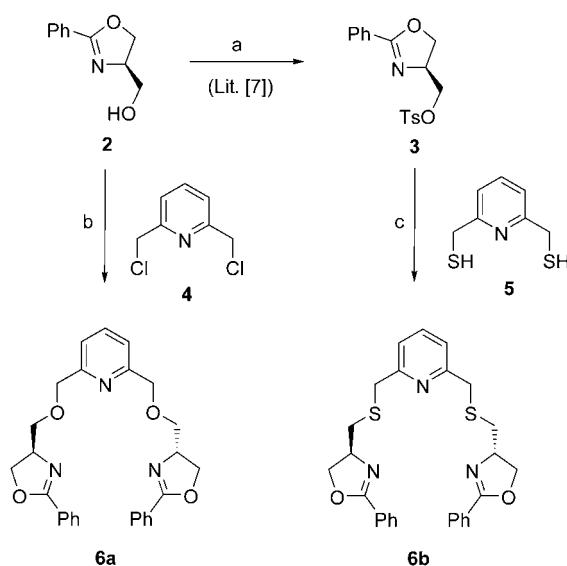
Einsatz von enantiomeren (trivial) oder diastereomeren^[4b] Liganden.

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 Λ_2 -konfiguriert identifiziert werden konnte.

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



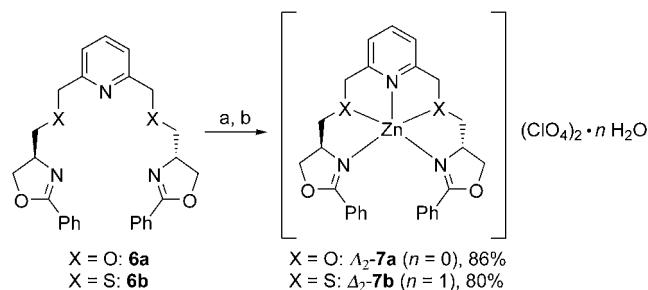
Schema 1. Synthese der Liganden **6a** und **6b**. Reagentien und Bedingungen: a) **2** (1.0 Äquiv.), TsCl (1.1 Äquiv.), NEt₃ (2.2 Äquiv.), CHCl₃, 0°C → RT, 20 h, 78%; b) **2** (2.2 Äquiv.), **4** (1.0 Äquiv.), NaH (2.3 Äquiv.), DMF, 0°C → RT, 20 h, 88%; c) **3** (2.1 Äquiv.), **5** (1.0 Äquiv.), NaH (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-bipyramidal Zn^{II}-Komplexe mit den Liganden **6a**^[7] und **6b**, die sich lediglich im Heteroatom in benzylierter 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 Auffangen 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.



Schema 2. Reagenzien 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 koordinierte 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 Λ_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

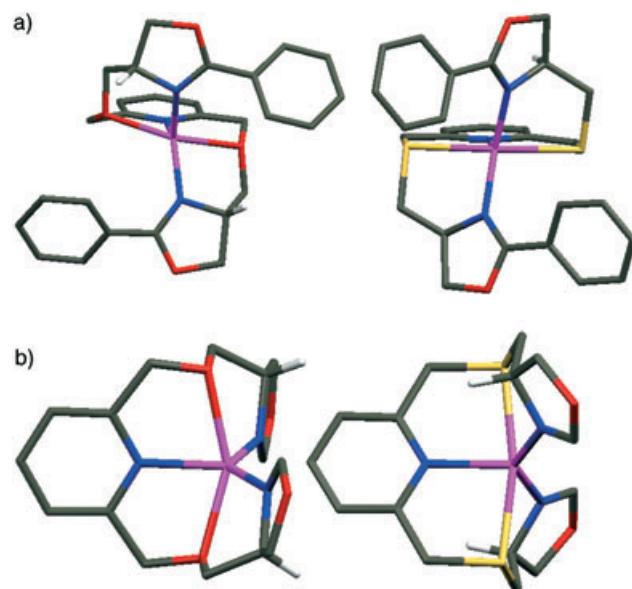


Abbildung 1. Strukturen der Kationen von Δ_2 -**7a** und Δ_2 -**7b** im Festkörper.^[16] Aus Gründen der Übersicht sind nur die Wasserstoffatome an den Stereozentren in den Oxazolinringen gezeigt. a) Vorderansicht; b) Aufsicht (ohne Phenylringe). C grau, H weiß, N blau, O rot, S gelb, Zn rosa.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Diederwinkel [°] der Kationen von $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$.^[a]

	$\Delta_2\text{-7a}$ ($X=O$)	$\Delta_2\text{-7b}$ ($X=S$)
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 Komplexbekationen $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$ sowie die zugehörigen Pseudoenantiomere $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$ minimiert.^[12] Die optimierten Strukturen spiegeln die experimentell bestimmten Strukturen von $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$ gut wider. Ebenso befinden sich alle Abstände und Bindungswinkel für die Pseudoenantiomere $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$ 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 $\Delta_2\text{-7b}$ (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 $\Delta_2\text{-7b}$ mit einem C-S-Abstand von 3.43 Å bevorzugt ist. Die gleiche Tendenz wird für **7a** beobachtet (C-O-Abstände: $\Delta_2\text{-7a}$: 3.01 und 3.19 Å; $\Delta_2\text{-7b}$: 3.77 Å), aber wegen des kleineren Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (Summe der Van-

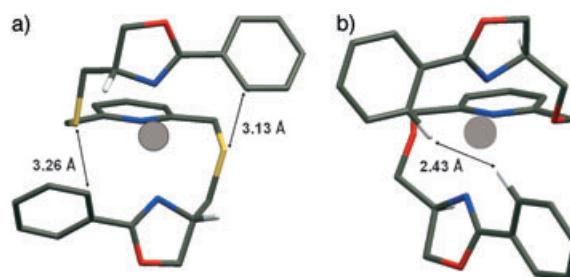


Abbildung 2: Berechnete Strukturen der Kationen von $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$. C grau, H weiß, N blau, O rot, S gelb, Zn hellgraue Kugel.

Waals-Radien von C und O: 3.22 Å) ist dies für $\Delta_2\text{-7a}$ 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 $\Delta_2\text{-7a}$ und 2.46 Å für $\Delta_2\text{-7b}$ (Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Wasserstoffatome: 2.40 Å). Demgegenüber sind die Phenylringe in der A_2 -Konfiguration weit voneinander entfernt. Diese Wechselwirkung scheint in $\Delta_2\text{-7a}$ besonders ungünstig zu sein, weshalb ausschließlich $\Delta_2\text{-7a}$ gebildet wird. In Übereinstimmung mit dieser Analyse sagen die Rechnungen voraus, dass die Energien für die experimentell gefundenen Strukturen $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$ um 2–4 kcal mol⁻¹ (**7a**, X = O) bzw. 6–8 kcal mol⁻¹ (**7b**, X = S) günstiger sind als diejenigen ihrer Pseudoenantiomere $\Delta_2\text{-7a}$ und $\Delta_2\text{-7b}$.

Bemerkenswerterweise weisen die Δ_2 -Konfigurationen perfekte C_2 -Punktgruppensymmetrie auf, während diese für die A_2 -Konfigurationen zu C_1 erniedrigt wird. Die Ab-initio-Rechnungen und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse 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 $C_2(M)$.^[13] Die Δ_2 -Konfigurationen mit C_2 -Punktgruppensymmetrie sind höchstwahrscheinlich Sattelpunkte (Übergangszustände) auf den Umwandlungswegen zwischen den entsprechenden beiden isometrischen C_1 -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 Komplexbekationen 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 C_2 -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 A_2 -konfiguriert sein.

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

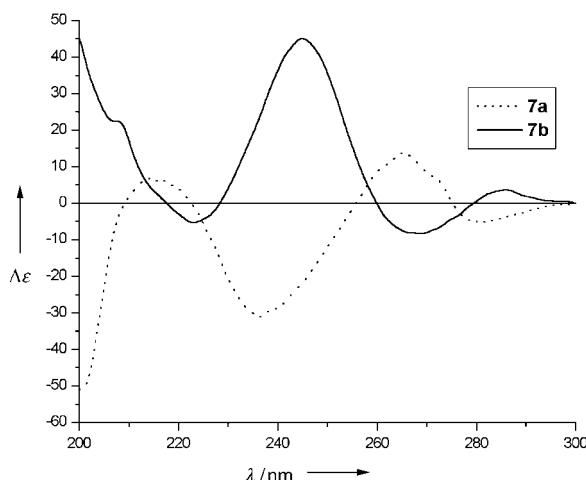


Abbildung 3. CD-Spektren der Komplexe $A_2\text{-}7\text{a}$ und $A_2\text{-}7\text{b}$ in CH_3CN .

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 Δ_2 -Konfiguration um das Zinkatom voraus, was vollständig mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen übereinstimmt.

Wir haben mit **6** ein neues Ligandsystem 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. Knoferl, 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. Dickins, 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. Abuafarag, 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. Hugi-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. McKenna, *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 Dichteanpassungsnäherung für alle auftretenden Zweielektronenintegrale verwendet (DF-LMP2).^[15a] Bei diesen Rechnungen wurde die SVP-AO-Basis von Schäfer et al.^[15b] zusammen mit den Anpassungsbasisätzen 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 $A_2\text{-}7\text{a}$ und $\Delta_2\text{-}7\text{a}$ 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 Anpassungsbasisätze 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).