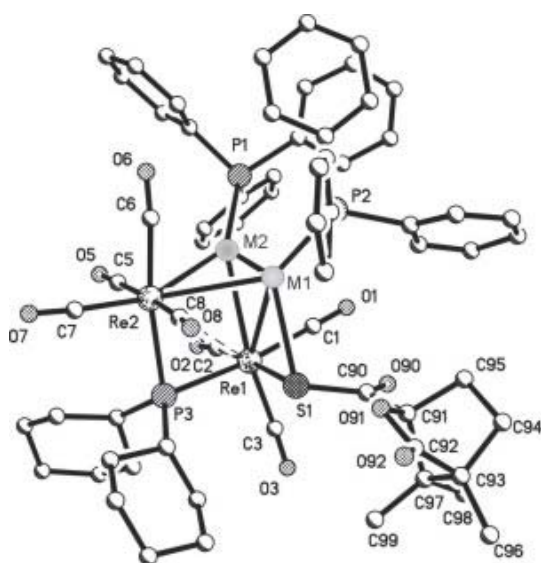


Synthese, Struktur und chiroptische Eigenschaften diastereomerer, gerüstchiraler Metallatetrahedrane mit Metallen der Gruppen 7 und 11

Die dargestellten Metallatetrahedrane können allesamt vom System $M^I M^{II} (M^I ER_3)(M^2 ER_3)$ ($\mu\text{-PCy}_2$)(CO) $_7$ (ax-L*) von C_1 -Symmetrie, wobei M^I und M^{II} ein Übergangsmetall der Gruppe 7, M^I und M^2 eines der Gruppe 11, E ein Element der Gruppe 15, R einen organischen Rest und L* einen chiralen organischen Liganden darstellen, abgeleitet werden.

Durch die C_1 -symmetrische Ligandensphäre des zentralen Metalltetraeders ergibt sich bei Einsatz eines chiralen organischen Liganden L* (Carboxylat bzw. Thiocarboxylat) die Bildung Diastereomerer.

Durch Wahl von (-)-Thiocamphanat als chirales Auxiliar gelang ihre diastereomerenreine Auftrennung für eine Vielzahl von Derivaten. Aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ging für $M^I = M^{II} = \text{Re}$, $M^2 = \text{Au}$, $M^1 = \text{Au}$, Ag, Cu; $M^2 = \text{Ag}$, $M^1 = \text{Ag}$, Cu neben ihrer konstitutionsisomerenreinen (bezüglich M^I und M^2) und diastereomerenreinen Darstellung



(bezüglich der Koordination von L* an Re1 oder Re2) auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration des chiralen Metallgerüsts hervor (siehe Abbildung: A-Konfiguration). Ihre chiroptischen Eigenschaften wurden CD-spektroskopisch untersucht, um einen Einfluss von Faktoren (M^I , M^2 , E, R, L*) auf den CD-Effekt festzustellen. Es gelang eine Rückführung derartiger Eigenschaften auf die Chromophore des Metalltetraeders sowie die Art des chiralen Ligand (Oxo- bzw. Thioligand). Grenzorbitalanalyse sowie

CD-Berechnungen mittels (TD)DFT-Rechnungen ließen ebenfalls eine Einflussnahme derartiger Faktoren auf ihre CD-Eigenschaften erkennen. Erstmals konnten für $M^I = \text{Re}$, $M^{II} = \text{Mn}$, $M^2 = \text{Au}$, $M^1 = \text{Ag}$, Cu sowie $M^2 = \text{Ag}$, $M^1 = \text{Cu}$ gerüstisomeren- sowie diastereomerenreine Metallatetrahedrane mit vier verschiedenen Metallatome synthetisiert werden. Ihre isomerenreine Struktur wurde eindeutig durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten (^1H -, ^{31}P -NMR, IR, CD) mit denjenigen o. g. Tetrahedrane mit drei verschiedenen Metallatomen abgeleitet.