

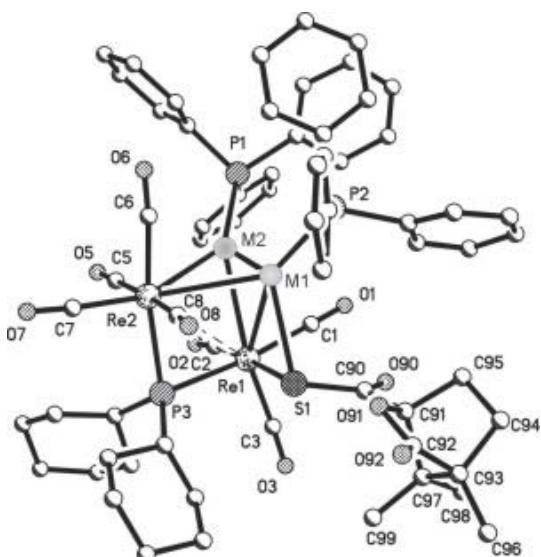
## Synthese, Struktur und chiroptische Eigenschaften diastereomerer, gerüstchiraler Metallatetrahedrane mit Metallen der Gruppen 7 und 11

Die dargestellten Metallatetrahedrane können allesamt vom System  $M^I M^{II} (M^I ER_3)(M^2 ER_3)$  ( $\mu$ -PCy<sub>2</sub>)(CO)<sub>7</sub>(ax-L\*) von C<sub>1</sub>-Symmetrie, wobei M<sup>I</sup> und M<sup>II</sup> ein Übergangsmetall der Gruppe 7, M<sup>I</sup> und M<sup>2</sup> 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<sub>1</sub>-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<sup>I</sup> = M<sup>II</sup> = Re, M<sup>2</sup> = Au, M<sup>I</sup> = Au, Ag, Cu; M<sup>2</sup> = Ag, M<sup>I</sup> = Ag, Cu neben ihrer konstitutionsisomerenreinen (bezüglich M<sup>I</sup> und M<sup>2</sup>) und diastereomerenreinen Darstellung

(bezüglich der Koordination von L\* an Re1 oder Re2) auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration des chiralen Metallgerüstes hervor (siehe Abbildung: A-Konfiguration). Ihre chiroptischen Eigenschaften wurden CD-spektroskopisch untersucht, um einen Einfluss von Faktoren (M<sup>I</sup>, M<sup>2</sup>, 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<sup>I</sup> = Re, M<sup>II</sup> = Mn, M<sup>2</sup> = Au, M<sup>I</sup> = Ag, Cu sowie M<sup>2</sup> = Ag, M<sup>I</sup> = Cu gerüstisomeren- sowie diastereomerenreine Metallatetrahedrane mit vier verschiedenen Metallatome synthetisiert werden. Ihre isomerenreine Struktur wurde eindeutig durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-NMR, IR, CD) mit denjenigen o. g. Tetrahedrane mit drei verschiedenen Metallatomen abgeleitet.