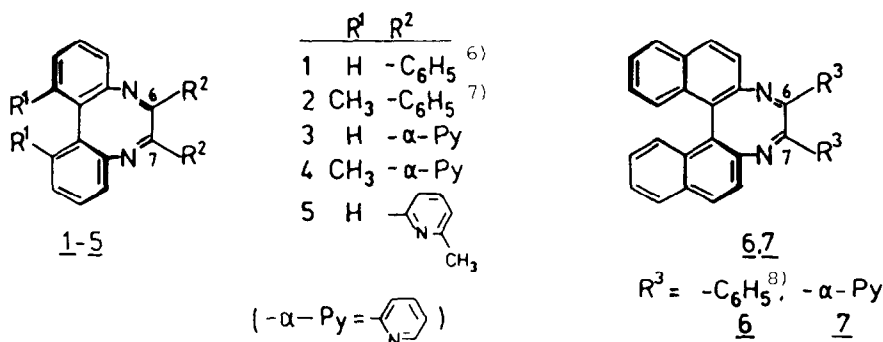


Helicale Komplexliganden -
 Kationselektivität, Cu¹⁺-Spezifität, chiroptische und Redox-Eigenschaften

F. Vögtle und R. Thomeßen
 E. Steckhan und K. Schumacher
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, West-Germany

Abstract. The optically active α -pyridyl-substituted diazocines 4 and 7 have been synthesized. They exhibit high rotation values and high optical stabilities. The helices 3 and 5 unexpectedly are highly Cu(I) selective chiral ligands. The CD spectra are strongly cation dependent. Cyclic voltammetry reveals strong differences between 4 and its methyl-substituted analogue 5 as to their Cu⁺ complexes.

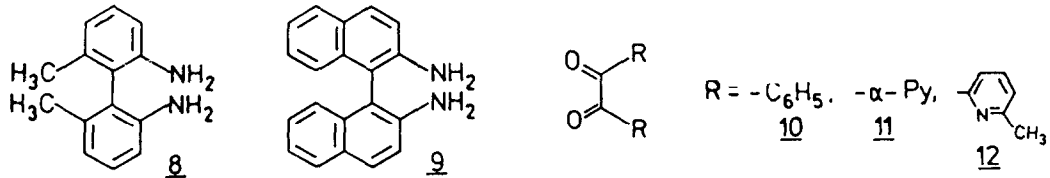
Niedermolekulare helical-chirale Verbindungen ¹⁾ sind zur Erzeugung cholesterischer Flüssigkristallphasen ^{2a,b)} von steigendem Interesse. Auch für Komplexierungs-chromatographische Racemattrennungen ³⁾ dürften Komplexe helicaler Liganden, die bisher kaum bekannt sind ⁴⁾, von Vorteil sein. Vor allem die möglich erscheinende gezielte Steuerung der Ganghöhe der molekularen Helix und damit auch der chiroptischen Eigenschaften durch Zusatz von Metallkationen scheint bisher nicht verwirklicht zu sein. Sie ist auch wegen der Analogie zu Temperatur- und Salz-abhängigen Windungsänderungen bei biochemischen Helices ⁵⁾ von Interesse. Solche Liganden können als molekulare Schalter aufgefaßt werden, die bei Variation der Elektrolyt-Konzentration ihre Helicität verändern.



Wir haben daher gut synthetisierbare niedermolekulare Helices gesucht und sie mit zur Komplexierung von Übergangsmetall-Kationen geeigneten Donorzentren versehen ⁴⁾. Das zweifach substituierte Dibenzodiazocin-Gerüst ^{6,9)} 1 erwies sich dabei wegen der einfachen Synthese und der hohen Racemisierungsbarrieren ¹⁰⁾ als vorteilhaft.

Die optisch aktiven Pyridyl-substituierten Diazocine 4 [glasig, Schmelzbereich 80-100°C, R_F = 0.74 (Ethanol); racemische Form: Schmp. 228°C] und 7 [R_F = 0.55 (Ethanol), Schmp. 164°C] wurden aus den annähernd enantiomerenreinen Aminen 8 ¹¹⁾ und 9 ⁸⁾ durch Umsetzung mit dem Pyridyl 11 erstmals dargestellt. Die hohe optische Stabilität des Tetraaryldiazocin-Rings ¹⁰⁾

erwies sich als günstig: Die Helices 4 und 7 zeigen erwartungsgemäß hohe Drehwerte: (+)-4: +1407, (-)-4: -1406, (+)-7: +1546, (-)-7: -1621 (jeweils in CHCl_3).



Untersuchungen der Kationen-Selektivität der neuen helicalen α -Pyridyl-substituierten Liganden 4 und 7 - sowie der noch nicht in die Enantiomeren getrennten Diazocine 3 und 5 - ergeben überraschend, daß sie selektive Kupfer(I)-Komplexliganden eines strukturell neuen Typs sind: Mit Cu(I)-Salzen (CuCl in CH_3CN) wird in wäßrigem Ethanol als Lösungsmittel eine tiefviolette Farbe erhalten, die dem UV-Spektrum des Cu(I)-Komplexes entspricht ($\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$). Dabei zeigt sich, daß die Cu^+ -Komplexe der zudem leichter löslichen 2-Methylpyridin-Verbindung 5 beträchtlich stabiler sind als die der im Pyridinring nicht substituierten Liganden, welche an Luft rasch oxidieren. Dies legt eine tetraedrische Koordination des Cu^+ -Ions durch je zwei Pyridinringe zweier Diazocin-Moleküle nahe. Titrations ergaben eine 2:1- (Ligand : Cu^+)-Stöchiometrie für den Cu(I)-Komplex von 5.

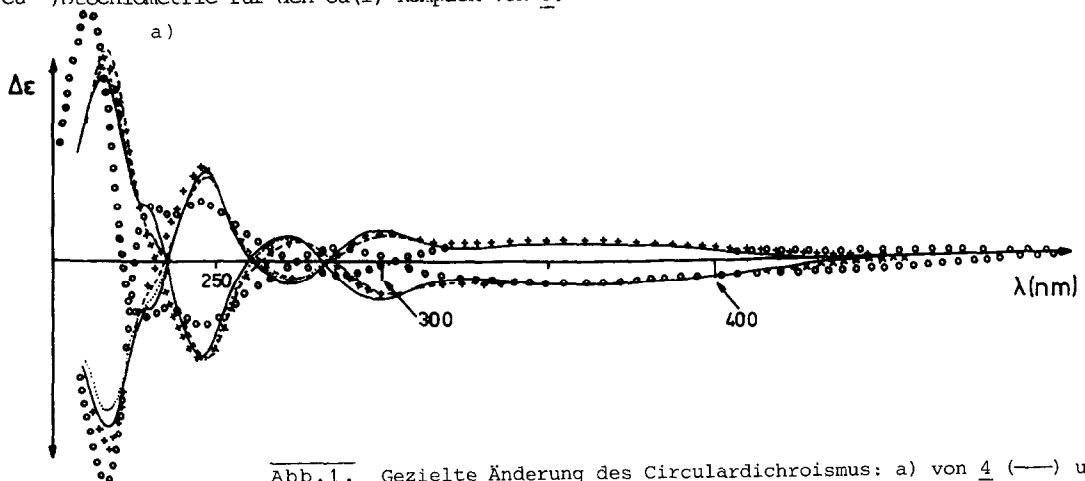
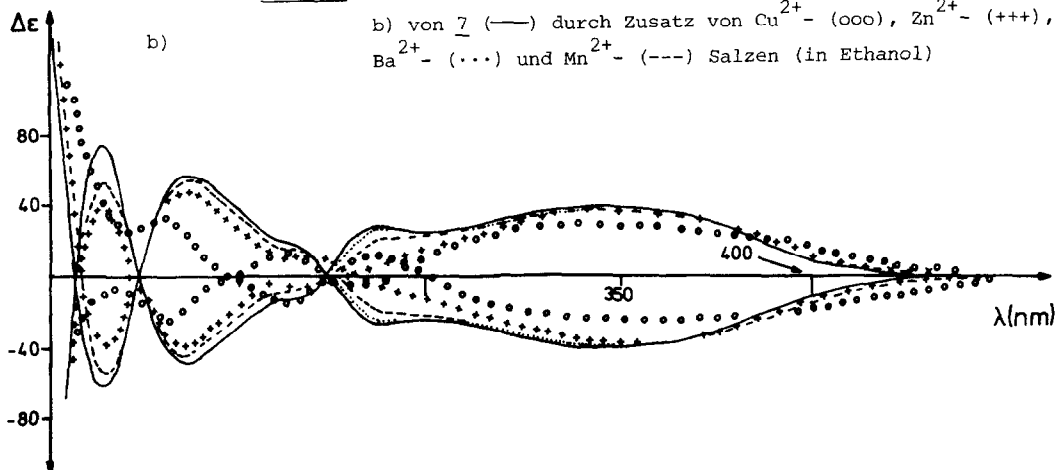


Abb. 1. Gezielte Änderung des Circular dichroismus: a) von 4 (—) und b) von 7 (—) durch Zusatz von Cu^{2+} (ooo), Zn^{2+} (+++), Ba^{2+} (...) und Mn^{2+} (---) Salzen (in Ethanol)



Außer mit Cu(I)-Ionen ¹²⁾ tritt Komplexbildung auch mit Alkalimetall- und anderen Nebengruppenmetall-Kationen ein, wie deutliche Veränderungen der Circular dichrogramme nach Salzzusatz zeigen (siehe Abb.1).

Abgesehen von der damit bewirkten Steuerung der chiroptischen Eigenschaften durch die Wahl des komplexierenden Kations sind die neuen chiralen Komplexliganden als schwerlösliche π -Aczeptoren ¹³⁾, z.B. in Form von Säulenmaterial für Enantiomerentrennungen analog der TAPA-Methode ¹³⁾ von Interesse.

Im cyclischen Voltammogramm (Abb.2) zeigen die Liganden 1, 4 und 5 je zwei chemisch vollständig irreversible Oxidationspeaks bei +1300 (1), +1365 (4) und +1370 (5) mV sowie bei +1700 (Schulter, 1), +1575 (4) und +1525 (5) mV. Die erste Oxidationsstufe ist für alle drei Liganden sehr ähnlich und sollte dem Übergang des Dibenzodiazocin-Systems in das Radikalkation entsprechen, da das isolierte Biphenyl-Gerüst um 100 bis 180 mV schwerer zu oxidieren ist ¹⁴⁾.

Der im Vergleich zu 4 und 5 um ca. 70 mV zu negativen Werten verschobene erste Oxidationspeak des Liganden 1 könnte auf die bessere Stabilisierung der positiven Ladung durch die Phenylringe in 6- und 7-Position des Diazocin-Gerüsts im Vergleich zu den Pyridinresten hervorgerufen sein. Die zweite Oxidationsstufe sollte dem Übergang in das Dikation des Dibenzodiazocin-Gerüsts entsprechen.

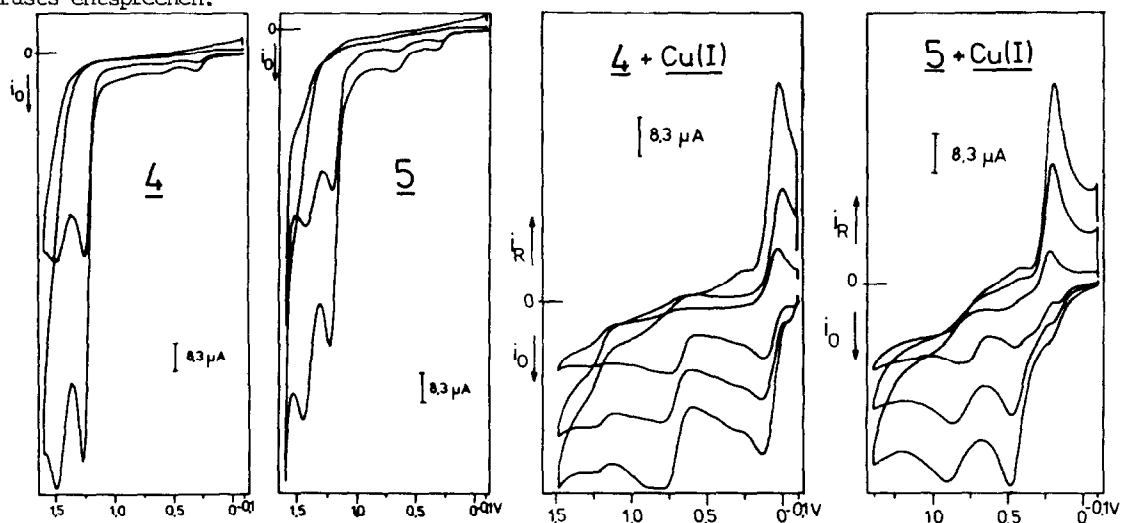


Abb.2. Cyclische Voltammogramme der Dibenzodiazocine 4, 5 und deren Komplexe mit $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ in CH_3CN unter N_2 -Atmosphäre. Konzentration ca. 5×10^{-3} mol/l in CH_3CN (0,2M TBAP). Referenzelektrode Ag/AgNO_3 (0,1M in CH_3CN). Potentialvorschubgeschwindigkeiten: 10 und 40 mV/s bzw. 10, 40 und 90 mV/s.

Der Kupfer(I)-Komplex von 4 zeigt Oxidationspeaks bei +115 mV, +875 mV sowie im Anstieg des Grundelektrolyten bei +1650 mV. Die entsprechenden Oxidationspotentiale für den Kupfer(I)-Komplex von 5 liegen bei +445 mV, +975 mV und +1650 mV. Man beobachtet jeweils einen Reduktionspeak bei +40 mV (4) und 220 mV (5). Die Peaks bei +115 mV (Ox) und +40 mV (Red) für den Komplex mit 4 sowie bei +445 mV (Ox) und +220 mV (Red) für den Komplex mit 5 können dem Cu(II)/Cu(I)-Paar zugeordnet werden. Im Falle von 4 beträgt die Peakpotentialdifferenz 75 mV und weicht da-

mit nur wenig von dem für elektrochemisch reversible Systeme charakteristischen Wert von 59 mV ab. Die große Potentialdifferenz bei 5 von 220 mV deutet dagegen auf eine starke Strukturveränderung des Komplexes beim Übergang Cu(I)/Cu(II) hin. Das sehr positive Oxidationspotential von +445 mV zeigt deutlich die höhere Stabilität des Kupfer(I)-Komplexes mit 5 als Ligand an, die wahrscheinlich auf der durch die Methylgruppe hervorgerufenen erhöhten Elektrodendichte des Pyridinsystems beruht. Die Peakströme für die erste Oxidationsstufe sind in beiden Fällen diffusionskontrolliert.

Da die Struktur der beschriebenen Diazocine durch Variation der Donorzentrenhaltigen Substituenten in 6,7-Stellung ebenso wie im Biphenyl-Gerüst in weiten Grenzen variiert werden kann, bieten sich hiermit neue Möglichkeiten zur maßgeschneiderten Kombination von Helicität und Komplexierung - mit dem Ziel praktischer Problemlösungen in den oben genannten Anwendungsbereichen.

-
- 1) *K.Meurer, F.Vögtle, A.Mannschreck, G.Stühler, H.Puff, A.Roloff, J.Org.Chem.* 49, 3484 (1984).- *A.Aigner, F.Vögtle, S.Franken, H.Puff, Chem.Ber.* 118 (1985), im Druck.
 - 2) a) *G.Gottarelli, M.Hibert, B.Samoni, G.Solladié, G.P.Spada, R.Zimmermann, J.Am.Chem.Soc.* 105, 7318 (1983).- b) *G.Solladié, R.Zimmermann, Angew.Chem.* 96, 335 (1984); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 23, 348 (1984).
 - 3) *V.Schurig, W.Bürkle, J.Am.Chem.Soc.* 104, 7573 (1982).
 - 4) Lediglich die schwache Komplexierung von speziellen optisch aktiven Kronenverbindungen mit Alkalimetall-Ionen wurde vereinzelt untersucht: a) *E.B.Kyba, K.Koga, L.R.Sousa, M.G.Stiegel, D.J.Cram, J.Am.Chem.Soc.* 95, 2962 (1973); b) *M.Nakazaki, K.Yamamoto, T.Ikeda, T.Kit-suki, Y.Okamoto, J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 1983, 787.
 - 5) *K.Meurer, F.Vögtle, Top.Curr.Chem.* 1985, im Druck.
 - 6) *E.Tüber, Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 25, 3287 (1892).
 - 7) *M.Hall, I.M.Insole, J.Chem.Soc.* 1964, 2326.
 - 8) *R.Kuhn, P.Goldfinger, Liebigs Ann.Chem.* 470, 183 (1929).
 - 9) Die Röntgenstrukturanalyse des Dibenzodiazocins selbst ergab eine twistartige helicale Anordnung des ungesättigten Achtrings: *C.J.Finder, M.G.Newton, N.L.Allinger, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1929.
 - 10) *N.L.Allinger, W.Sakrybalo, M.A.DaRooge, J.Org.Chem.* 28, 3007 (1963).- Die thermische Eliminierung von Benzonitril begrenzt die Minimumenergie für die Racemisierung auf 48 kcal/mol.
 - 11) *S.Meisenheimer, M.Höring, Ber.Dtsch.Chem.Ges.* 60, 1425 (1927).
 - 12) Vgl. hierzu *C.O.Dietrich-Buchecker, J.P.Sauvage, J.Am.Chem.Soc.* 106, 3043 (1984).
 - 13) Vgl. TAPA: *M.S.Newman, D.Lednicer, J.Am.Chem.Soc.* 78, 4765 (1956).- *K.Meurer, F.Lupperts, F.Vögtle, Chem.Ber.*, im Druck.
 - 14) *H.Lund, Acta Chem.Scand.* 11, 1323 (1957).

(Received in Germany 22 February 1985)