

keine adäquate Vergleichsverbindung, da unterschiedliche Monoschichtstrukturen festgestellt wurden (ohne Bild).^[15]

Wir konnten zeigen, daß nicht nur die molekulare Chiralität auf einen chiralen supramolekularen Packungsmodus übertragen wird, sondern daß auch achirale coadsorbierte Lösungsmittelmoleküle die Chiralität der Monoschicht widerspiegeln.

Experimentelles

(*R*)-, (*S*)- und (*RS*)-**ISA** wurden aus den entsprechenden Enantiomeren bzw. aus dem Racemat von 2-Methyl-1-butanol hergestellt. (*R*)-2-Methyl-1-butanol wurde aus (*R*)-2-Methyl-1-buttersäure^[16] (*R*:*S*≈92:8 laut GC und Drehwert) unter Erhaltung der Konfiguration hergestellt, wie in Lit.^[17] beschrieben. (*S*)-2-Methyl-1-butanol wurde von der Firma Fluka bezogen (*S*:*R*≈99:1 laut GC). Die Enantiomerenverhältnisse von (*R*)- und (*S*)-**ISA** wurden als identisch mit denen der entsprechenden Ausgangsalkohole angenommen, da im Verlauf der Synthese keine Racemisierung nachgewiesen werden konnte. Über Einzelheiten der Herstellung und die spektroskopischen Daten wird an anderer Stelle berichtet.

Vor der STM-Aufnahme wurde die Verbindung mit einer Konzentration von etwa 5 mg mL⁻¹ in 1-Heptanol (Aldrich, 99%) gelöst. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf die Basisfläche einer Probe HOPG (ZYB-Grad, Advanced Ceramics Inc., Cleveland, OH) aufgetragen. Die Sondenspitze wurde in die Lösung getaucht und an die Flüssigkeit/Feststoff-Grenzfläche herangeführt. Die STM-Bilder wurden im Modus mit variablem Strom (konstante Höhe der Sondenspitze) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen. STM-Bilder, die bei niedrigen Gittervorspannungen erhalten wurden, zeigten zuverlässig die atomare Struktur von HOPG und lieferten so einen internen Kalibrierstandard für die Untersuchungen der Monoschichten. Zur Durchführung der STM-Experimente wurde ein Discoverer-Rastertunnelmikroskop (Topometrix Inc., Santa Barbara, CA) und ein externer Puls/Funktions-Generator (Model HP 8111A) verwendet. Die Sondenspitzen wurden aus Platin/Iridium(80/20)-Draht mit 0.2 mm Durchmesser in wäßriger 2 N KOH/6 N NaCN-Lösung elektrochemisch geätzt. Typischerweise wurden ein Tunnelstrom von 0.5–1 nA und eine Gittervorspannung von 0.2–1 V (Probe negativ) verwendet. Die STM-Bilder wurden bezüglich der Gerätedrift korrigiert.

Eingegangen am 15. August 1997 [Z 10823]

Stichwörter: Chiralität • Monoschichten • Rastertunnelmikroskopie

- [1] L. Pasteur, *C.R. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57–61.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930–933.
- [4] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwarz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [5] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [6] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419–424.
- [7] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2096–2099.
- [8] C. J. Eckhardt, N. M. Peachy, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [9] a) F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901; b) D. M. Walba, F. Stevens, N. A. Clark, D. C. Parks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 591–597.
- [10] a) P. Nassoy, M. Goldman, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460; b) I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leisorowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933–942.
- [11] P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveettill, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19636–19641.

- [12] P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, M. Rücker, S. Valiyaveettill, G. Moessner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2713–2715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2601–2603.
- [13] Positiv ist definiert als Drehung von der Normalen zur Orientierung der organisierten Struktur im Uhrzeigersinn. Die Normale kann auf die Graphitachse (θ) oder die Lamellenachse (φ) bezogen werden (Abb. 2).
- [14] Unsere Schlußfolgerungen basieren auf etwa 50 STM-Aufnahmen für jedes Enantiomer. Keines der erhaltenen STM-Bilder steht mit den im Text ausgeführten Ergebnissen im Widerspruch.
- [15] Diese Verbindung bildet zwei Typen von Monoschichtstrukturen. Einige Domänen sind vollkommen ungeordnet und enthalten ringartige Strukturen, einzelne kleine Lamellen usw. Andere Domänen sind aus Lamellen aufgebaut, aber die Lamellenbreite ($20 \pm 1 \text{ \AA}$) und der intralamellare Abstand zwischen zwei Kopfgruppen ($8.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$) sind viel kleiner als die Werte, die für **ISA**-Moleküle erhalten wurden. Der Winkel zwischen der Längsrichtung der ausgerichteten Alkoxyketten und der Lamellenachse beträgt ca. $43 \pm 2^\circ$. Es wurde keine Coabscheidung von Lösungsmittelmolekülen beobachtet. Diese großen Abweichungen sind vermutlich auf die Etherfunktion in der Alkoxykette und das Fehlen eines stereogenen Zentrums zurückzuführen. Bei **ISA** zwingen diese stereogenen Zentren wahrscheinlich aufgrund sterischer Hinderung die Seitenketten in eine gestreckte Konformation und in eine zur Lamellenachse nahezu senkrechte Orientierung.
- [16] K. Freudenberg, W. Lwowski, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 594, 76.
- [17] M. Hjalmarsson, H.-E. Höglberg, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1985**, 39, 793.

Ein dendritischer Makrocyclus als organisches High-spin-Polyradikal mit $S = 10$ -Grundzustand**

Andrzej Rajca,* Jirawat Wongsriratanakul, Suchada Rajca und Ronald Cerny

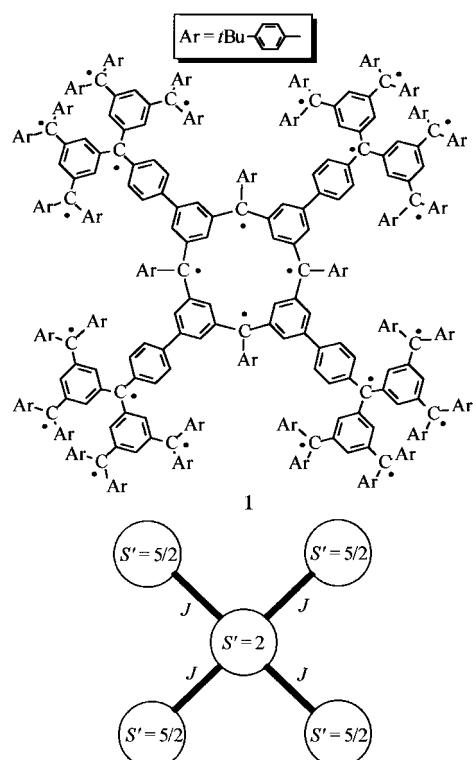
Organische Moleküle im High-spin-Zustand haben eine große Zahl ferromagnetisch gekoppelter ungepaarter Elektronen.^[1] Beim Design und bei der Synthese solcher Verbindungen besteht die Herausforderung darin, die starken, über die Bindungen erfolgenden (Through-bond-)Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilen des Moleküls aufrechtzuerhalten.^[1d, 2] Durch hocheffiziente Bildung ungepaarter Elektronen und/oder mehrere Möglichkeiten zur ferromagnetischen Kopplung wurden organische Verbindungen mit einer Spinquantenzahl $S > 5$ erhalten.^[3–6] Das organische Molekül mit der bisher höchsten Spinquantenzahl, ein Nonacarben mit $S = 9$, wurde 1993 von Iwamura und Mitarbeitern beschrieben.^[3]

Das Polyradikal **1** wurde als „organischer Spincluster“ konzipiert.^[6, 7] Da die ferromagnetische Kopplung über eine 1,3-Phenyleneinheit deutlich stärker als über eine 3,4'-Biphenyleneinheit erfolgt, können den ungepaarten Elektronen in

[*] Prof. A. Rajca, J. Wongsriratanakul, Dr. S. Rajca, Prof. R. Cerny
Department of Chemistry
University of Nebraska
Lincoln, NE 68588 (USA)
Fax: (+1) 402-472-9402
E-mail: arajca@unlinfo.unl.edu

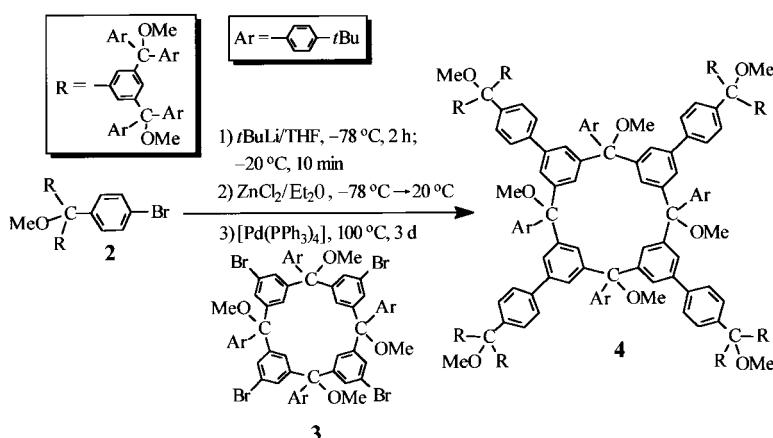
[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9510096) gefördert. Wir danken Dr. Richard Schoemaker für die NMR-Messungen und Frau Nissakorn Thongkon für Hilfe bei der Synthese.

den vier dendritischen Zweigen und im makrocyclischen Ring Komponentenspins (S') zugeordnet werden.^[6] Ein solches ferromagnetisch gekoppeltes Spinpentamer mit $S' = 5/2, 5/2, 5/2, 5/2, 2$ sollte im $S = 12$ -Grundzustand vorliegen (Schema 1). Wir berichten hier über die Synthese des Polyradikals **1** sowie über die Untersuchung seiner magnetischen Eigenschaften.



Schema 1. Formel des organischen Polyradikals **1** (oben) sowie schematische Darstellung der Kopplung der Komponentenspins S' im Spinpentamer mit den Kopplungskonstanten J (unten).

Die Synthese von **4**, einem Vorläufer von **1**, erfolgte durch Anknüpfung der vier dendritischen Zweige **2** an den Makrocyclus **3**.^[6, 8] Ausgehend von einem Isomer von **3**, das eine vierzählige Symmetriearchse aufweist, wurde Verbindung **4** durch eine Negishi-Kupplung in 2% Ausbeute erhalten (Schema 2).^[9] Niedrig aufgelöste Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektren von **4** enthalten intensive Signalcluster bei m/z 7001 und 3485 mit ähnlichen Fragmentierungsmustern. Sowohl die Abstände zwischen den Signalen für die Fragment-Ionen als auch die Breite des Isotopenfensters sind im Bereich des Signals bei m/z 3485 ungefähr halb so groß wie im Bereich des Signals bei m/z 7001 (Abb. 1). Dies deutet darauf hin, daß die Peaks bei m/z 7001 und 3485 den einfach bzw. doppelt geladenen Ionen $[M - \text{OCH}_3]^+$ und $[M - 2\text{OCH}_3]^{2+}$ zugeordnet werden können. In den hochaufgelösten Spektren sind die gemessenen Isotopenintensitäten für die $[M - \text{OCH}_3]^+$ - und $[M - 2\text{OCH}_3]^{2+}$ -Ionen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (Abb. 1). Bei 348 K weist das COSY-¹H-NMR-Spektrum im Aren-Bereich zwei „Singulett“-Kreuzsignale sowie vier gut aufgelöste und vier überlappende „Quadruplett“-Kreuzsignale auf (Abb. 2).



Schema 2. Synthese von **4**, einer Vorstufe des Polyradikals **1**.

Die „Singulett“-Signale resultieren aus der Kopplung von Dublett- (16 Protonen) und Triplet-Resonanzen (8 Protonen, $J = 2$ Hz), die den acht 1,3,5-trisubstituierten Benzolringen der dendritischen Zweige zugeordnet werden können. Die „Quadruplett“-Signale lassen sich auf die Kopplung von vier Dublett-Resonanzen (8 Protonen) mit vier weiteren Dublett-Resonanzen (32 Protonen, $J = 9$ Hz) zurückführen, die den 1,4-disubstituierten Benzolringen zugeordnet werden können. Bei tiefem Feld treten zwei breite Singulett-Signale (4 und 8 Protonen) auf, die nicht zu Kreuzsignalen führen. Im Unter-

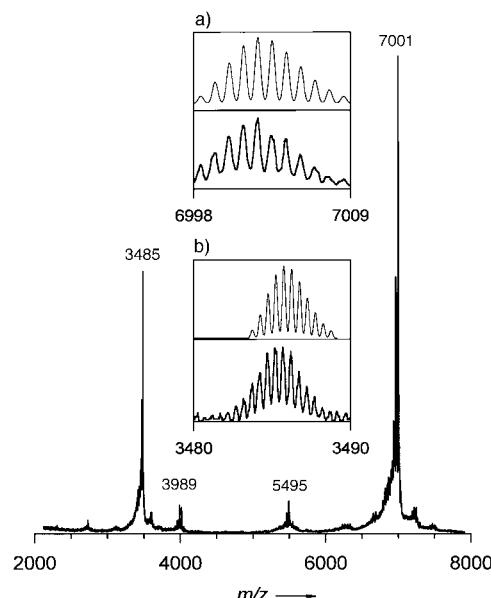


Abb. 1. Ausschnitt aus dem niedrig aufgelösten FAB-Massenspektrum des Polyethers **4**. Die Peaks bei m/z 7001 und 3485 können den $[M - \text{OCH}_3]^+$ - bzw. $[M - 2\text{OCH}_3]^{2+}$ -Cluster-Ionen zugeordnet werden. Ihre Hauptfragmentierungsmuster deuten auf die schrittweise Abspaltung von OCH_3 -Fragmenten hin. Die Cluster mit geringer Intensität bei m/z 5495 und 3989 werden entweder durch Verunreinigungen hervorgerufen oder entsprechen Fragment-Ionen mit drei bzw. zwei dendritischen Zweigen. Einschübe: Hochaufgelöstes experimentelles Massenspektrum (jeweils unterer Teil) für die $[M - \text{OCH}_3]^+$ - (a) und $[M - 2\text{OCH}_3]^{2+}$ -Cluster-Ionen (b) sowie das entsprechende, unter der Annahme natürlicher Isotopenverteilung berechnete Spektrum (jeweils oberer Teil) für Verbindungen der Summenformel $\text{C}_{503}\text{H}_{589}\text{O}_{23}$ (a) bzw. $\text{C}_{502}\text{H}_{586}\text{O}_{22}$ (b). Die intensivsten Isotopenpeaks der $[M - \text{OCH}_3]^+$ - und $[M - 2\text{OCH}_3]^{2+}$ -Cluster-Ionen entsprechen m/z 7002.5 bzw. 3485.8. Die Intensität des dreifach geladenen $[M - 3\text{OCH}_3]^{3+}$ -Peaks ist vernachlässigbar gering.

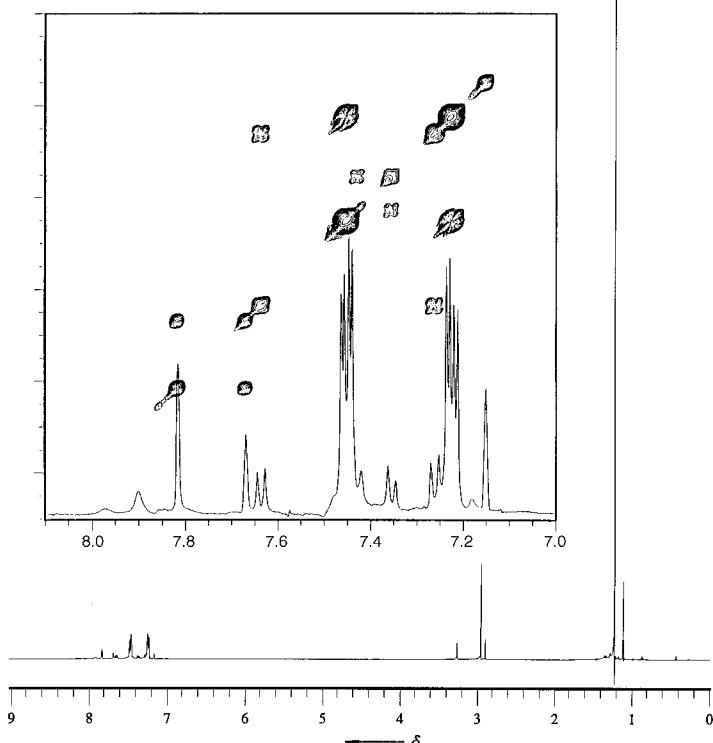
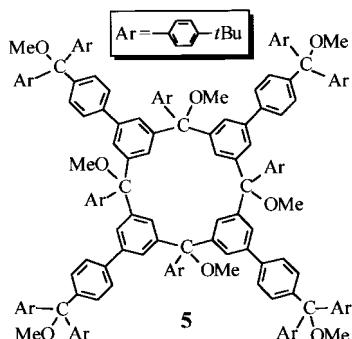


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) des Polyethers **4** bei 348 K mit exponentieller (-1.2 Hz) und Gauß-Multiplikation (0.9 Hz). Einschub: COSY- ^1H - ^1H -NMR-Spektrum im Bereich der Arensresonanz.

schied hierzu werden für die weniger raumfüllende Verbindung **5** vergleichbare Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen erhalten, die bei Raumtemperatur Kreuzsignale im COSY-Spektrum liefern. Daher können diese beiden Resonanzen bei tiefem Feld den vier 1,3,5-trisubstituierten Benzolringen am Calix[4]aren-Gerüst zugeordnet werden (Abb. 2). Im Bereich der MeO- und *t*Bu-Resonanzen werden bei 293 K je drei Signale (Intensität = 1:1:4 bzw. 4:4:1) aufgelöst. Die vierzählige Symmetrie von **4** wird außerdem durch die ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 348 K bestätigt.



Bei der Umsetzung von **4** (1–2 mg) mit Na/K-Legierung in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (80 μL) wurde die Lösung zunächst kurz blau und dann tief violett-rot.^[6] Nach 5 d bei 283 K wurde die Reaktionsmischung in ein 5-mm-Quarzröhrrchen filtriert. Bei 167–170 K wurde Iod in kleinen Portionen zugegeben, bis die Farbe der Mischung von Blau über Grün nach Rotbraun

wechselte.^[6] Die Magnetisierung M von **1** wurde als Funktion der Magnetfeldstärke H (0–5.0 T) und der Temperatur T (1.8–160 K) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gemessen. Die bei $H=0.5 \text{ T}$ erhaltenen Werte wurden in der Form MT gegen T aufgetragen und dann numerisch einem Modell angepaßt, das auf der Annahme eines Spinpentamers beruht, bei dem vier Spinträger ($S=5/2$) ferromagnetisch mit einem Spinträger ($S=2$) gekoppelt sind. Die Energieniveaus für den Hamilton-Operator nach Heisenberg wurden durch eine Vektorientkopplungstechnik erhalten, und die Beziehungen für die Magnetisierung (unter Berücksichtigung von Sättigungseffekten) wurden aus bekannten Gleichungen abgeleitet.^[6, 10, 11] Für die numerischen Anpassungen wurden die folgenden variablen Parameter eingesetzt: J/k_B (Spinkopplungskonstante in Kelvin), N (Mole Polyyradikal) und gegebenenfalls M_{dia} (Korrektur für den Restdiamagnetismus). Der Wert $J/k_B=7 \pm 1 \text{ K}$, der einer paarweisen ferromagnetischen Kopplung eines Spinträgers mit $S=5/2$ und eines Spinträgers mit $S=2$ über eine 3,4'-Biphenylengruppe entspricht, wurde an drei Proben von **1** gemessen (Abb. 3). Für ein vergleichbares Triradikal, bei dem drei „colineare“ Spinsysteme mit $S=1/2$ über 3,4'-Biphenylengruppen gekoppelt sind, wurde ein Wert von $90 \pm 20 \text{ K}$ für J/k_B erhalten.^[6] Die Skalierung des J/k_B -Wertes von **1** mit dem Anteil der Spinträger mit $S=5/2$ und $S=2$, die den 3,4'-Biphenylengruppen benachbart sind, liefert $J/k_B=70 \pm 10 \text{ K}$, was gut mit dem oben erwähnten Wert von $90 \pm 20 \text{ K}$ übereinstimmt.^[12]

Die Magnetisierungsdaten von **1** in Lösung (0.003 M) bei $T=1.8, 3, 5$ und 10 K wurden an eine Brillouin-Funktion (M gegen H/T) mit zwei variablen Parametern, dem Spin S und der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} , angepaßt.^[13] Die Werte von S (≈ 10) sinken bei der tiefsten Temperatur etwas ab (z. B. ist S bei 1.8 K um 0.08 kleiner als bei 5 K, was im Bereich der doppelten Standardabweichung liegt). Solche Änderungen von S beruhen vermutlich auf sehr schwachen intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen, die mit einem mittleren Feldparameter θ beschrieben werden können. Die Anpassung an eine modifizierte Brillouin-Funktion (M gegen $H/(T-\theta)$ mit $\theta=-0.03 \text{ K}$)^[14] liefert $S=10.0$ bei 1.8, 3 und 5 K und $S=9.8$ bei 10 K (Abb. 3). Für verdünntere Lösungen von **1** (0.002 M) erhält man $\theta=0.00 \text{ K}$, d. h., daß in diesem Fall die Anpassung an eine Brillouin-Funktion (M gegen H/T) identische Werte von $S=9.8$ für den Bereich von 1.8–5 K ergibt.^[15] Läßt man eine Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (0.003 M) vor der Messung 0.5 h bei Raumtemperatur stehen, ergeben die Magnetisierungsdaten (M gegen H) einen deutlich niedrigeren Spin mit $S=2–3$. Das magnetische Verhalten folgt nicht mehr einer Brillouin-Funktion, was für eine Mischung von Polyyradikalen mit sehr unterschiedlichen S -Werten auch nicht zu erwarten ist.^[1d]

Der Wert von $S=10$ ist ein neuer Rekord für die Spinquantenzahl eines organischen Moleküls. Allerdings ist $S=10$ für **1** deutlich geringer als der theoretisch zu erwartende Wert von $S=12$ für 24 ferromagnetisch gekoppelte ungepaarte Elektronen. Diese Abweichung wird auf kleine Defektbereiche zurückgeführt, die auftreten, wenn die Ausbeute bei der Bildung ungepaarter Elektronen unter 100 % liegt oder wenn bei der Synthese von Polyether **4** Verunreinigungen entstanden sind.^[1d] Der Einfluß von Defekten auf

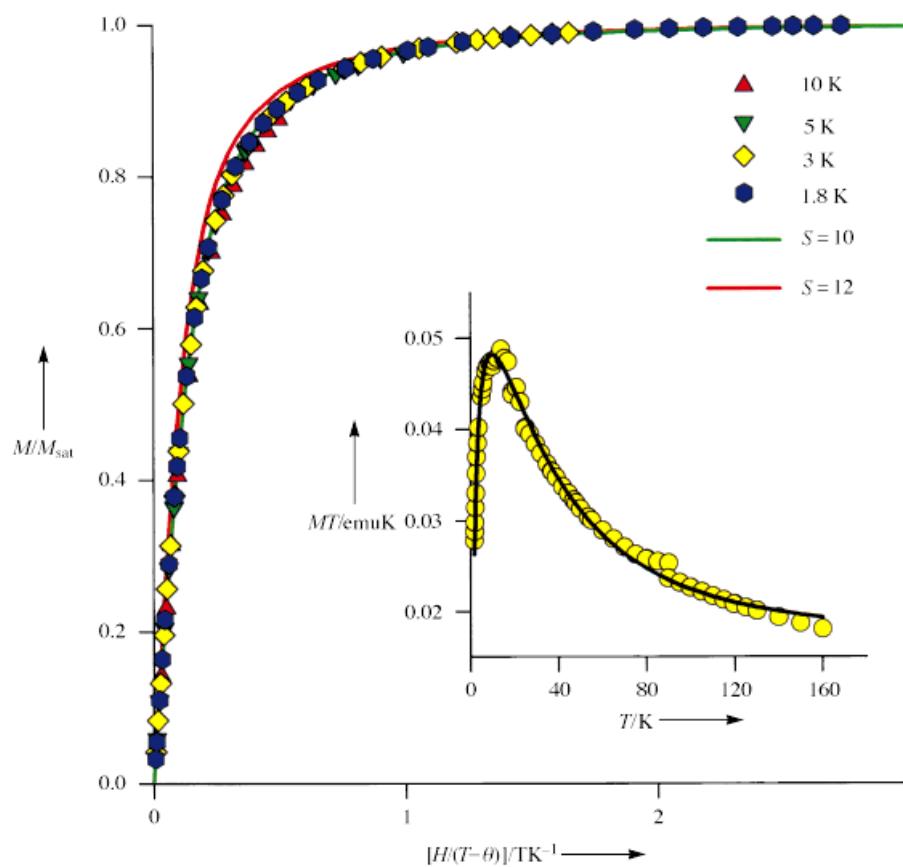


Abb. 3. Superconducting-quantum-interference-device (SQUID)-Magnetometrie ($H = 0$ – 5.0 T) am Polyyradikal **1** in $[D_8]THF$, $\theta = -0.03$ K. Die Meßwerte bei verschiedenen Temperaturen sind durch Symbole, die Brillouin-Funktionen als Linien dargestellt. Die Anpassungsparameter für $T = 1.8$, 3, 5 und 10 K sind $S = 10.0$, 10.0, 10.0 bzw. 9.8 und $M_{\text{sat}} \times 10^2 = 2.01$, 2.01, 2.00 bzw. 1.96 emu, die Parameterabhängigkeit beträgt 0.26, 0.34, 0.49 bzw. 0.72. Kleines Bild: Auftragung von MT gegen T bei $H = 0.5$ T. Die Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die Linie gibt die numerische Anpassung an ein Spinpentamer-Modell wieder. Die Anpassungsparameter (und ihre Parameterabhängigkeit) betragen $J/k_B = 6.6$ K (0.73), $N = 1.33 \times 10^{-7}$ mol (0.62) und $M_{\text{dia}} = 1.3 \times 10^{-5}$ emu (0.52). Für alle experimentellen Daten wurden Punkt-zu-Punkt-Korrekturen sowie numerische Korrekturen ($M_{\text{dia}} = 1.3 \times 10^{-5}$ emu) zur Berücksichtigung des Diamagnetismus durchgeführt.

den Gesamtspin ist von ihrer Lokalisation im Molekül abhängig. Ein Defekt an den 4-biphenylsubstituierten Triarylmethyl-Spinträgern und/oder zwei Defekte im Makrocyclus würden die Spinkopplung aufheben und den Gesamtspin des Polyyradikals drastisch senken. Allerdings würden Defekte an den äußeren Triarylmethyl-Spinträgern den Gesamtspin nur in Inkrementen von $S = 1/2$ herabsetzen. Die Orte, an denen ein einzelner Defekt die Spinkopplung aufheben kann, werden als „defektanfällige“ Stellen bezeichnet.^[6] In Verbindung **1** sind diese Stellen mit stabilisierenden 4-Biphenylgruppen substituiert. Außerdem sind in **1** nur vier von 24 Stellen defektanfällig, was im Vergleich zu typischen Dendrimeren (50 %) oder linearen Polymeren (92 % bei einer Kette mit 24 Spinträgern) wenig ist. Mit einem einfachen Perkolationsmodell können die Defekte in **1** quantifiziert werden.^[6] Unter der Annahme derselben Wahrscheinlichkeit p für das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons an jeder Triarylmethylgruppe (100 p % Ausbeute pro Spinträger) lautet die Näherungsformel für den mittleren Spin $\langle S \rangle = 12p/(9 - 8p)$. Sowohl die Gleichsetzung $\langle S \rangle = S$ als auch die explizite Anpassung der Magnetisierungsdaten unter Verwendung einer Verteilung von Brillouin-Funktionen liefert $p = 0.98$, was einer Ausbeute an ungepaarten Elektronen pro Spinträger von 98 % entspricht. Ein sorgfältiger Entwurf des Polyyradikals sowie sehr hohe chemische Ausbeuten sind die Voraussetzungen dafür, daß starke Through-bond-Wechselwirkungen wie die ferromagnetische Spinkopplung zwischen verschiedenen Stellen des Moleküls aufrechterhalten werden.

In High-spin-Komplexen, die ein Übergangsmetall- oder ein Lanthanoidatom enthalten, kann S aufgrund der Quasi-Entartung von räumlich orthogonalen 3d- bzw. 4f-Orbitalen maximal die Werte 5/2 oder 7/2 annehmen. Bei organischen High-spin-Polyyradikalen werden solche Einschränkungen durch die unbegrenzte topologische Quasi-Entartung nicht-bindender Molekülorbitale aufgehoben. Wenn die Spinkopplung auch trotz des Vorhandenseins kleiner Defektbereiche aufrechterhalten werden kann, sollte es möglich sein, mit „organischen Spinclustern“ die gegenwärtigen Rekordwerte für S deutlich zu übertreffen. Wir synthetisieren zur Zeit höhere Homologe von **1**, bei denen die dendritischen Zweige durch Makrocyclen ersetzt werden. Dieser Ansatz sollte nicht nur zu einer größeren Zahl ungepaarter Elektronen im Polyyradikal führen, sondern auch dessen Toleranz gegenüber Defekten erhöhen.

Eingegangen am 20. Oktober 1997 [Z 11053]

Stichwörter: Dendrimere • Magnetische Eigenschaften • Makrocyclen • Polyyradikale

[1] a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179; b) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 88; c) H. Iwamura, N. Koga, *ibid.* **1993**, 26, 346; d) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871; e) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; f) K. Yoshizawa, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 403.

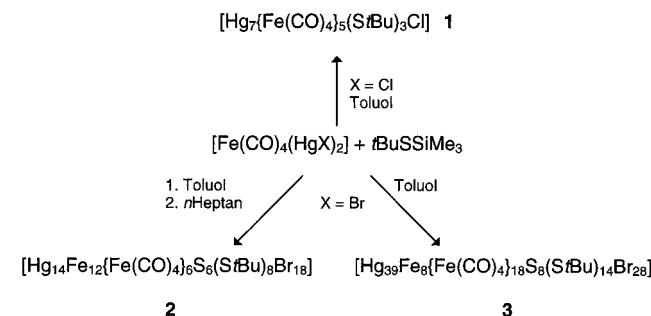
[2] a) A. Rajca, S. Rajca, R. Padmakumar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2091; b) A. Rajca, S. Rajca, S. R. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 806.

- [3] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872.
- [4] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484; K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *ibid.* **1995**, *117*, 5550; K. Matsuda, N. Nakamura, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 259.
- [5] A. Rajca, K. Lu, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10335.
- [6] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11674.
- [7] A. Rajca, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8121.
- [8] Calix[4]aren **3** wurde in Anlehnung an die Vorschriften in Lit.^[2, 5] erhalten.
- [9] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821; E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340; E. Negishi, T. Takahashi, A. O. King, *Org. Synth.* **1988**, *66*, 67; M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4171.
- [10] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 441; P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1926**, *112*, 661; W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619.
- [11] E. Belorizky, P. H. Fries, *J. Chim. Phys.* **1993**, *90*, 1077.
- [12] K. Itoh, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 1251; S. J. Jacobs, D. A. Schultz, R. Jain, J. Novak, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1744.
- [13] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**.
- [14] Werte für $|\theta|$ deutlich unter 0.1 K sind sehr klein und können in Anbetracht des Temperaturbereichs und des experimentellen Fehlers vernachlässigt werden.
- [15] Die Brillouin-Funktionsanalyse der Magnetisierungsdaten (M in Abhängigkeit von H) bei 1.8, 3, 5 und 10 K, die unter Verwendung derselben Werte für J/k_B und N wie bei der Auftragung von MT gegen T erhalten wurden (siehe Abb. 3), liefert sehr gute Näherungen mit $S = 12.0$ und $M_{\text{sat}} = 0.0179$ emu im Bereich von 1.8–5 K; bei 10 K beträgt $S = 11.7$ und $M_{\text{sat}} = 0.0177$ emu. Die vergleichsweise geringeren Werte von S und M_{sat} bei 10 K, sowohl für die experimentellen als auch für die Referenzdaten der Auftragung von M gegen H , weisen auf die nicht vernachlässigbare Besetzung angeregter Zustände mit niedrigerem Spin bei $T > 5$ K hin.

[$\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SR})_{36}(\text{L})_4$]-Clustern (R = organische Gruppen, L = H_2O , DMF).^[5] Die Verbindung $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ konnte durch Umsetzen von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ mit PhSeSiMe_3 erhalten werden. Die Herstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ wurde bereits 1928 von Hock und Stuhlmann^[6] beschrieben. Vor kurzem gelang es, durch Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgOAc})_2]$ mit $t\text{BuP}(\text{SiMe}_3)_2$ den phosphinidenverbrückten Quecksilbercluster $[(\text{HgPtBu})_4]_3$ zu synthetisieren,^[7] der durch Umsetzungen von HgCl_2 mit silylierten Phosphanen bisher nicht zugänglich war.

Hier berichten wir über Reaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit dem silylierten Schwefel-derivat $t\text{BuSSiMe}_3$. Es wurden erst wenige metallreiche, chalcogenverbrückte Quecksilberkomplexe beschrieben, z.B. die adamantanartig aufgebauten Verbindungen $[\text{Hg}_4(\text{SPh})_6(\text{PPh}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Hg}_4(\text{SPh})_5(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_4](\text{PPh}_3)_2$ ^[8] sowie der Komplex $[\text{Hg}_4(\text{StBu})_4(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{py})_2]$.^[9] Von Clegg, Sola und Mitarbeitern wurde die Verbindung $[\text{Hg}_7(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{12}\text{Br}_2]$ isoliert und röntgenographisch charakterisiert.^[10]

Suspendiert man $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgX})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Toluol, so erhält man nach Zugeben von $t\text{BuSSiMe}_3$ in einigen Tagen gelbe bis rote Lösungen. Aus diesen kann man direkt oder nach Überschichten mit *n*-Heptan Kristalle der Eisen-Quecksilber-Cluster **1–3** züchten, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden (Schema 1).^[11]



Schema 1. Synthese der Eisen-Quecksilber-Cluster **1–3**.

Neue Eisen-Quecksilber-Cluster: $[\text{Hg}_7\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_5(\text{StBu})_3\text{Cl}]$, $[\text{Hg}_{14}\text{Fe}_{12}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_6\text{S}_6(\text{StBu})_8\text{Br}_{18}]$ und $[\text{Hg}_{39}\text{Fe}_8\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_{18}\text{S}_8(\text{StBu})_{14}\text{Br}_{28}]^{**}$

Dieter Fenske* und Marco Bettenhausen

Umsetzungen von Salzen der Münzmetalle mit Phosphanen und silylierten Chalcogenverbindungen führten bereits zu vielen neuen Produkten.^[1] Beispielsweise konnten durch Reaktionen von PR_3 -Komplexen (R = organische Gruppe) der Kupfer- und Silberhalogenide mit silylierten Derivaten des Selens und Tellurs Cu-Se-Cluster wie $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$ ^[2] bzw. viele Ag-Te-Cluster wie $[\text{Ag}_{48}(n\text{BuTe})_{24}\text{Te}_{12}(\text{PET}_3)_{14}]$ ^[3] hergestellt und charakterisiert werden. Erst kürzlich gelangen so auch die Synthesen von $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ sowie deren Strukturbestimmungen.^[4] Diese Verbindungen ähneln strukturell den bereits beschriebenen

Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ mit $t\text{BuSSiMe}_3$ führt zu einer gelben Lösung, aus der in drei Tagen orangefarbene Nadeln von **1** kristallisieren (Abb. 1). Der Cluster **1** besteht aus einem Hg_3Fe_2 - ($\text{Hg}_5\text{-Fe}_4\text{-Hg}_6\text{-Fe}_5\text{-Hg}_7$) und einem Hg_4Fe_3 -Fragment ($\text{Hg}_1\text{-Fe}_1\text{-Hg}_2\text{-Fe}_2\text{-Hg}_3\text{-Fe}_3\text{-Hg}_4$). Diese Hg -Fe-Ketten werden untereinander von drei Schwefelzentren ($\text{S}1\text{--S}3$) der StBu -Gruppen und einem Chlorzentrum verbrückt. Dieses befindet sich im Zentrum des Moleküls mit Hg -Cl-Abständen von $298.2(7)$ bis $359.6(7)$ pm, die deutlich oberhalb der Summe der Ionenradien von Hg^{2+} - und Cl^- -Ionen ($\text{Cl-Hg}1$ $302.5(7)$, $\text{Cl-Hg}5$ $303.5(7)$, $\text{Cl-Hg}7$ $298.2(7)$ pm), d.h. im Bereich der van-der-Waals-Radien liegen ($\text{Cl-Hg}2$ $359.6(7)$, $\text{Cl-Hg}3$ $330.4(7)$, $\text{Cl-Hg}4$ $337.0(7)$, $\text{Cl-Hg}6$ $348.7(7)$ pm). Dies zeigt, daß die Hg -Cl-Bindungen sehr schwach sind. In Übereinstimmung damit liegen die nach einer Formel von Brese und O'Keeffe abgeschätzten ν_{ij} -Werte der Hg -Cl-Bindungen im Bereich von 0.03 bis 0.14.^[12] Wenn man das Chlorzentrum wegen der langen Hg -Cl-Abstände nicht berücksichtigt, sind die Quecksilberzentren verzerrt

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. M. Bettenhausen
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
 Fax: (+49)721/661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unterstützt. Wir danken G. Baum für die Anfertigung der Abbildungen 3a und 3b.