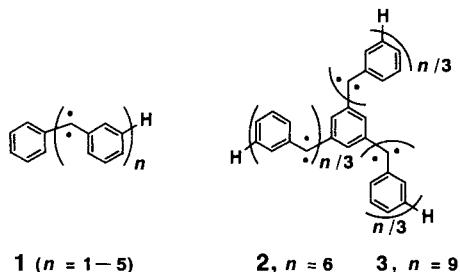


Ein verzweigtes Nonacarben mit $S = 9$ -Grundzustand: auf dem Weg zu superparamagnetischen Polycarbenen

Von Nobuo Nakamura, Katsuya Inoue und Hiizu Iwamura*

Der Ferromagnetismus von Übergangsmetallen und Lanthanoiden wird auf die makroskopische Orientierung ihrer 3d- bzw. 4f-Elektronenspins zurückgeführt. Demgegenüber resultiert aus den ungepaarten 2s- und/oder 2p-Elektronenspins von organischen Molekülen mit nicht vollbesetzten Elektronenschalen aufgrund ihres kleinen magnetischen Moments (typische Werte: $S = 1/2$, $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$) im allgemeinen höchstens Paramagnetismus. Hätte ein organisches Molekül ein großes magnetisches Moment, könnte es eine einzelne magnetische Domäne bilden und superparamagnetische Eigenschaften, zum Beispiel Pseudohysterese, zeigen. Sogar organische Ferromagnete wären denkbar, wenn zwischen den high-spin-Molekülen im Festkörper eine ferromagnetische Kopplung vorhanden wäre.

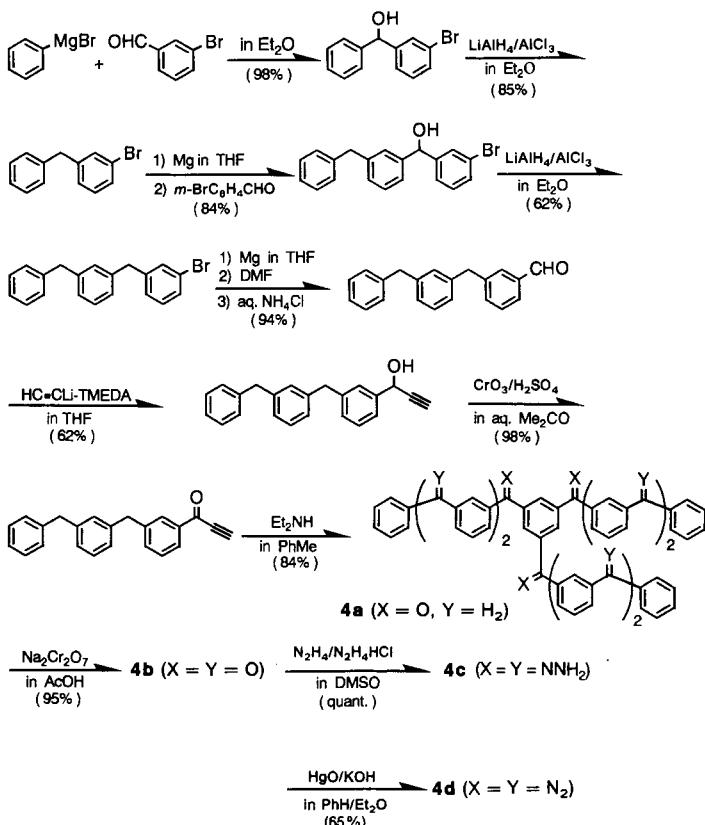
Die Grundprinzipien, die zu solchen Molekülen führen, beruhen auf der Orthogonalität der einfach besetzten Orbitale im Raum und auf der topologischen Symmetrie^[1]. Beispiele für das erstgenannte Prinzip sind Carbene im Triplett-Grundzustand^[2], ein Beispiel für das letztergenannte ist das Schlenk-Diradikal $m\text{-R}_2\dot{\text{C}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\dot{\text{C}}\text{R}_2$ im Triplett-Grundzustand^[3]. An den eindimensionalen Poly(*m*-phenylen carbene) **1** wurde ausreichend gezeigt, daß sich beide Konzepte zur Herstellung organischer Moleküle mit höherer Spinquantenzahl effektiv kombinieren lassen^[4]. Auch die Erweiterung dieses Konzepts auf das zweidimensional verzweigte Hexacarben **2** mit einem $S = 6$ -Grundzustand (Tridezett) war erfolgreich^[5]. Untersuchungen an den höheren Homologen von **2** sind außerordentlich wichtig, um diese Strategie der verzweigten Ketten zur Herstellung von organischen Molekülen mit höherer Spinquantenzahl abzusichern. Zudem müssen mögliche Einschränkungen dieses Konzepts ermittelt werden. In der vorliegenden Zuschrift berichten wir über die Synthese und die magnetischen Eigenschaften des Nonacarbens **3**.



Der Syntheseweg zur Vorstufe **4d** von **3** über das Nonaketone **4b** ist in Schema 1 gezeigt. Die durch Diethylamin katalysierte Trimerisierung des Arylethynylketons ist der Schlüsseleschritt der Synthese von 1,3,5-Tris(aryloyl)benzol^[5]. Die Nonadiazoverbindung **4d** wurde chromatographisch gereinigt und IR-, UV/VIS- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Konnektivität der H- und C-Atome von **4b** wurde durch H,H- und C,H-COSY-Spektren bestimmt.

Verbindung **4d** wurde in glasartig erstarrten 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bei 6.5 K im X-Band-ESR-Spektrometer photolysiert. Das Spektrum weist intensive, bei

etwa 330 mT zentrierte, komplexe ESR-Signale auf, die charakteristisch für nicht-orientierte high-spin-Spezies sind. Die Linienform und die Lage des Zentrums der Signale sind sowohl von der Modulationsamplitude als auch von der Scan-Richtung des äußeren Hauptfeldes abhängig. Dies deutet auf eine beträchtliche Anisotropie der Hauptachsen des Nullfeld-Tensors und auf eine langsame Relaxation hin.



Schema 1. Syntheseweg zur Nonadiazoverbindung **4d** über das Nonaketone **4b** und das Nonahydrazon **4c**.

Mit einem Quarz-Lichtwellenleiter wurde eine Lösung von **4d** in glasartig erstarrtem MTHF bei 2 K photolysiert. Hierzu wurde die Probe in einem Quarzgefäß in die supraleitende Magnetspule (Solenoid) (≤ 7 T) einer magnetischen Waage (Oxford Faraday) gehängt. Die magnetischen Messungen an der auf diese Weise erzeugten Verbindung **3** wurden *in situ* durchgeführt. Die Auftragung der Magnetisierung M gegen die angelegte Magnetenfeldstärke H bei 2.1 und 10.0 K wurde jeweils mit der Brillouin-Funktion analysiert. Für **3** ergab sich eine Spinquantenzahl $S = 9.0$, ein neuer Rekord für ein rein organisches Molekül (Abb. 1). Wenn das äußere Magnetfeld durch ein SQUID-Magnetometer eingeschaltet wird, folgt die Magnetisierung nicht sofort; dieses „Folgen“ von M hat bei 5 K eine Halbwertszeit von etwa 30 min.

Der $S = 9$ -Zustand von **3** kann unter zwei Voraussetzungen beobachtet werden: Zum einen muß die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts im Bereich von 400–480 nm liegen. Ist dies nicht der Fall, so beobachtet man ESR-Signale von Triplett-Carbeneen, Quintett-Dicarbenen und anderen high-spin-Verbindungen. Zum anderen muß die Konzentration der Probe $< 1 \text{ mmol L}^{-1}$ sein, sonst verringert sich – vermutlich aufgrund von antiferromagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen – das effektive magnetische Moment bei 2 K um etwa 15% im Vergleich zu dem bei 20 K.

[*] Prof. Dr. H. Iwamura, Prof. Dr. N. Nakamura, K. Inoue
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

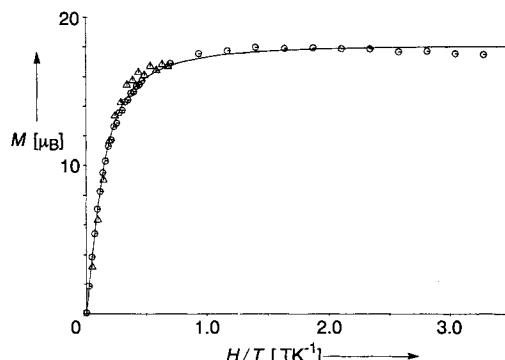


Abb. 1. Magnetisierung M des Nonacarbens **3** in glasartig erstarrtem MTHF bei 2.1 K (○) und 10.0 K (Δ). Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch erwarteten Verlauf für den $S = 9$ -Zustand.

Diese Arbeit liefert zwei wichtige Befunde. Erstens ermöglicht das pseudo-zweidimensionale Gerüst von **2** und **3** high-spin-Grundzustände bis zum $S = 9$ -Grundzustand im Nonacarben **3**. Zweitens gibt es Hinweise darauf, daß die Rotation der Hauptachse der dipolaren Kopplung und der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen gehindert ist.

Experimentelles

1,3,5-Tris[3-((3-benzoyl)benzoyl)benzoyl]benzol **4b**: 1,3,5-Tris[3-((3-benzyl)benzyl)benzyl]benzyl **4a**, durch Trimerisierung von 1-[3-((3-Benzyl)benzyl)phenyl]prop-2-in-1-on erhalten, wurde mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $2\text{H}_2\text{O}$ in Essigsäure zum Nonaketon [6] **4b** oxidiert. Ausbeute nach Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch: 95%. Schmp. = 118–119 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1690$ (C=O); FAB-MS: m/z 1016.4 ($M^+ + H$, 14%), 1015.4 (M^+ , 13).

1,3,5-Tris[diazo(3-(diazo(3-(diazo(phenyl)methyl)phenyl)methyl)phenyl)methyl]benzol **4d**: Das Nonaketon **4b** wurde in das entsprechende Nonahydrazon **4c** durch Zugabe von wasserfreiem Hydrazin und Hydrazinhydrochlorid in Dimethylsulfoxid bei 90 °C überführt. **4c** wurde anschließend mit HgO in einem Benzol/Dichlormethan-Gemisch in Gegenwart einer 3 M-Lösung von KOH in Ethanol oxidiert. Die Lösung wurde 7 d bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und im Vakuum eingeengt, wobei ein tief-weinrotes Öl entstand. Sofortige Chromatographie mit Hexan und Benzol an Aluminiumoxid (Woelm neutral, Aktivitätsstufe IV) lieferte die Nonadiazoverbindung **4d** als tiefrotes Öl in 65% Ausbeute. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 21 °C): $\delta = 7.43$ –6.85 (m); IR (Nujol): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2060$; UV/VIS (MTHF): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}(\epsilon)] = 520$ (950).

Photolyse und magnetische Messungen: Eine Lösung von ca. 20 μg **4d** in 80 μL MTHF in einem Quarz-Probengefäß wurde, in einer supraleitenden Magnetspule (Solenoid) hängend, mit UV-Licht ($480 > \lambda > 400$ nm) bestrahlt. Das UV-Licht wurde durch eine Kombination aus einem Kenko-B-390-Bandpassfilter und einem OCLI-Typ-B-Kaltlichtspiegel erhalten. Während der magnetischen Messung wurde der Feldgradient gleichbleibend bei 5 Tesla m^{-1} gehalten, während das Hauptfeld von 0 auf 7 Tesla gebracht wurde.

Eingegangen am 18. Januar 1993 [Z 5816]

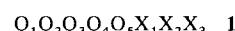
- [1] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265.
- [2] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
- [3] G. Kothe, K.-H. Denkel, W. Sümmermann, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 906.
- [4] I. Fujita, Y. Teki, T. Takuji, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4074, zit. Lit.
- [5] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484.
- [6] $^1\text{H-NMR}$ -Daten (270 MHz, CDCl_3 , 21 °C): $\delta = 8.41$ (s, 3H; 2,4,6-H), 8.23 (t, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, 3H, 2'-H), 8.14 (t, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, 3H; 2''-H), 8.03 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 3H; 6'-H), 8.00 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 3H; 4'-H), 7.97 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 6H; 4'',6''-H), 7.74 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 6H; 2'',6''-H), 7.62 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 3H; 5'-H), 7.57 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 3H; 5''-H), 7.52 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 3H; 4''-H), 7.41 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz, 6H; 3'',5''-H).

Ionenspray-Massenspektrometrie und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie – Massenspektrometrie von synthetischen Peptidbibliotheken **

Von Jörg W. Metzger, Karl-Heinz Wiesmüller, Volker Gnau, Jente Brünjes und Günther Jung*

Professor Theodor Wieland zum 80. Geburtstag gewidmet

Synthetische Peptidbibliotheken sind äquimolare Mischungen von immobilisierten oder freien Peptiden mit definierter Länge und Sequenzmotiven, die für das Screening nach neuen Leitstrukturen (z.B. Antibiotica, Enzyminhibitoren) und für die Untersuchung von Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen von wachsendem Interesse sind^[1]. Für die Syntheseoptimierung und Charakterisierung solcher komplexen Mischungen werden moderne analytische Methoden benötigt^[2]. Um die Eignung der Ionenspray (IS)-Massenspektrometrie^[3] für diesen Zweck beurteilen zu können, untersuchten wir eine repräsentative Peptidbibliothek aus insgesamt 100 synthetischen 48-Komponenten-Mischungen der Octapeptide **1** (O definierte, X nicht definierte



Positionen, siehe Experimentelles) die das genetisch festgelegte Sequenzmotiv von Peptiden haben, die an den murinen (Maus)Haupthistokompatibilitätskomplex (MHC) der Klasse I mit der Bezeichnung H2-K^b binden^[4]. Daneben wurde eine zweite komplexere Bibliothek analysiert, bestehend aus 24 576 Nonapeptiden **2** (siehe Experimentelles), die das Bin-



dungsmotiv des nichtklassischen murinen MHC der Klasse I mit der Bezeichnung Qa-2^a^[5] repräsentieren. Solche synthetischen Peptidmischungen ähneln isolierten natürlichen Mischungen mit definierter Länge und „Ankeraminosäuren“ in definierten Positionen^[4–6]. Diese natürlichen Peptide sind Fragmente intrazellulär prozessierter Proteine und werden in der MHC-Bindungstasche cytotoxischen T-Lymphozyten (CTL) präsentiert^[4–7]. Nach der Erkennung von MHC gebundenen körperfremden Peptiden, die z.B. aus viralen Proteinen prozessiert wurden, töten viruspezifische CTL die Zelle^[8].

1 und **2** wurden durch Festphasenpeptidsynthese mit einem multiplen Peptidsyntheseautomaten mit Fmoc-Strategie synthetisiert^[1, 6]. Die Peptidmischungen **1** und **2** wurden durch Behandlung des jeweiligen Harzes mit Trifluoressigsäure und anschließender Fällung aus Diethylether gewonnen. Die monoisotopischen relativen Molekulmassen (RMM) der 48 Peptide **1** liegen zwischen 1011.6 (Octapeptid LNYRFSNV) und 1099.5 (Octapeptid LNYRFEKM). Es treten nur 17 unterschiedliche Massenwerte für diese 48 Peptide auf, da einige Peptide der Mischung isobar sind, d.h. eine identische Molekülmasse aufweisen (± 0.1 u).

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dr. J. W. Metzger, Dr. K.-H. Wiesmüller, Dipl.-Chem. Volker Gnau, Dipl.-Biol. J. Brünjes
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-6925

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (SFB 323, Teilprojekt C-3 Metzger und Landesforschungsschwerpunkt Teilprojekt Jung).