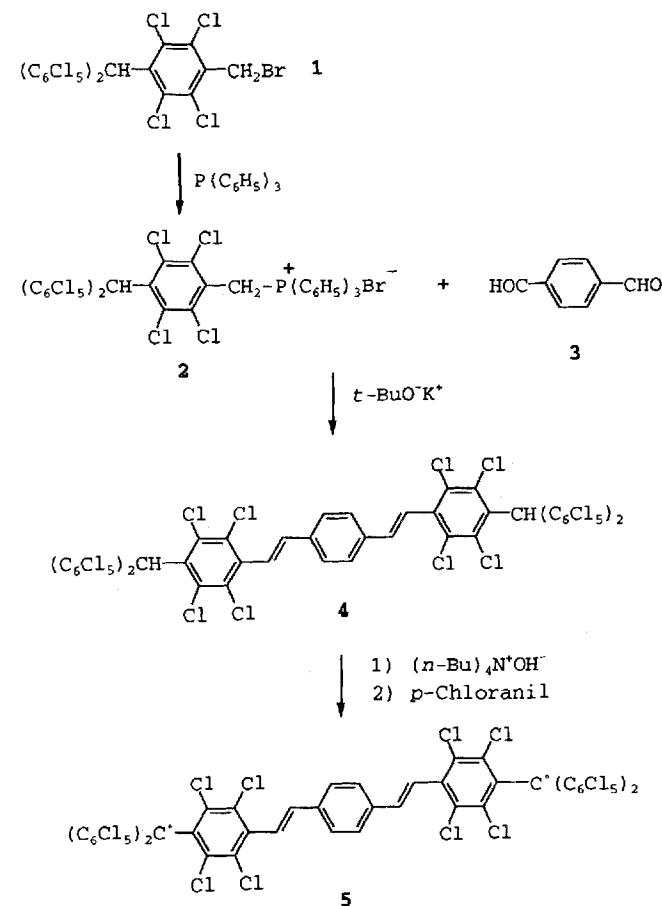


- [5] β -Sultine: a) M. D. M. Gray, D. R. Russell, D. J. H. Smith, T. Durst, B. P. Gimbarzhevsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1981, 1826–1830, zit. Lit.; β -Sultone: b) I. L. Knunyants, G. A. Sokolski, *Angew. Chem.* 1972, 84, 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 583–595; c) M. Nagayama, O. Okumura, S. Noda, H. Mandai, A. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974, 47, 2158–2161, zit. Lit.
- [6] Neuere Übersichten: a) R. A. Hayes, J. C. Martin, *Sulfurane Chemistry in Organic Sulfur Chemistry, Theoretical and Experimental Advances*, (Hrsg.: F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini), Elsevier, Amsterdam, 1985, Kap. 8; Siehe beispielsweise: b) E. F. Perozzi, J. C. Martin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6735–6744; c) L. J. Adzima, E. N. Duesler, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 4001–4005; d) S. Ogawa, Y. Matsunaga, S. Sato, I. Iida, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1141–1142; e) I. Kapovits, J. Rábai, D. Szabó, K. Czakó, Á. Kucsmán, G. Argay, V. Fülop, A. Kálmann, T. Koritsánszky, L. Pákányi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1993, 847–853.
- [7] E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson III, D. B. Doss, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 1049–1053.
- [8] 3-Unsubstituierte tetrakoordinierte 1,2-Oxathietane sind sehr feuchtigkeits- und luftempfindlich und werden leicht zu den entsprechenden Dihydroxysulfiden hydrolysiert [4].
- [9] $C_{29}H_{20}F_6O_2S$, $M_r = 546.53$, Kristallgröße $0.950 \times 0.600 \times 0.150$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.439(4)$, $b = 9.092(3)$, $c = 29.111(2)$ Å, $\beta = 91.85(1)$ °, $V = 2497(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.454$ g cm $^{-3}$, $R = 0.069$ ($R_w = 0.076$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Obwohl Produkt 9 wohl teilweise durch Umlagerung des Oxirans 10 gebildet wird, glauben wir – in Kenntnis der Thermolyse von 1,2-Oxaselenanen [4] –, daß der Hauptanteil von 9 auf dem in Schema 3 gezeigten Weg entsteht.
- [11] Ähnliche, durch einen Alkohol unterstützte Epimerisierung: F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsolis, J. E. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie, P. Hoffmann, *Phosphorus* 1971, 1, 1–16.
- [12] Farbloses viskoses Öl: zufriedenstellende 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren.

wichtig sind Regeln zur Voraussage und Kontrolle der Elektronenübertragung in Verbindungen dieser Art. Es sind zwar viele Organometallverbindungen dieses Typs bekannt, aber bis jetzt sind nur wenige rein organische Verbindungen mit verschiedenen Oxidationsstufen innerhalb eines Moleküls synthetisiert und untersucht worden^[2], denn sie sind sehr instabil.

Polychlorierte Triphenylmethyl-Radikale sind gewöhnlich thermisch und chemisch recht stabil. Zusätzlich bilden diese elektroaktiven Teilchen durch chemische oder elektrochemische Reaktion die entsprechenden Anionen und Kationen, die ebenfalls relativ stabil sind^[3]. Daher schien es interessant, symmetrische Moleküle aus zwei von diesen Radikalaten, die durch verschiedene Brücken miteinander verbunden sind, herzustellen. Diese Diradikale könnten durch partielle Reduktion oder Oxidation in die entsprechenden Radikal-anionen bzw. -kationen überführt werden. Die Produkte hätten verschiedene Oxidationsstufen innerhalb eines Moleküls und könnten daher interessante Long-range-Elektronentransfer-Phänomene zeigen. Gleichzeitig ermöglichen diese symmetrischen Diradikale Untersuchungen über den Einfluß des Oxidationsgrades jedes Redoxzentrums im Molekül auf die Elektronenübertragung.

Wir berichten hier über die Untersuchung des Radikal-anions von 5. Dieses Diradikal enthält zwei Perchlortriphenylmethyl-Radikale, die über eine all-trans-p-Divinylbenzol-Brücke verknüpft sind. Die Brücke führt zu einem nominellen Abstand von etwa 18.9 Å zwischen den Redoxzentren. Der Abstand zwischen den beiden Methyl-C-Atomen wurde mit Hilfe eines Kalottenmodells bestimmt und ist von Rotationen um Einfachbindungen in der Divinylbenzol-Brücke nahezu unabhängig. Zu Vergleichszwecken wurde das Monoradikal 7 hergestellt.



Nanometergroße, rein organische Moleküle mit unterschiedlichen Oxidationsstufen an den Enden und langreichweitigem Elektronentransfer – Synthese sowie optische und EPR-Untersuchungen des Radikal-anions eines Bis(triarylmethyl)-Diradikals **

Jacques Bonvoisin*, Jean-Pierre Launay, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

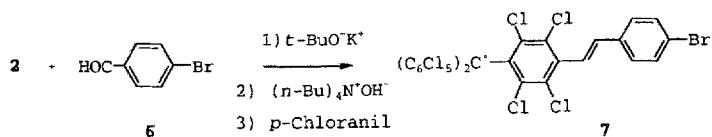
Es ist eine der großen Herausforderungen, molekulare Drähte von wenigstens 100 Å Länge zu entwerfen und herzustellen. Derartige Strukturen sind bisher fast nur durch Lithographie erhalten worden^[1]. Ein molekularer Draht besteht aus mindestens zwei Redoxzentren, die über eine Brücke miteinander verknüpft sind. Eine der Hauptaufgaben dieser Brücke ist, Elektronen von einer Stelle zur anderen zu übertragen. Besonders

[*] Dr. J. Bonvoisin, Dr. J.-P. Launay
Molecular Electronics Group, CEMES-LOE/CNRS
29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 6225-7999

Dr. J. Veciana, Dr. C. Rovira
Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Campus de la U.A.B.
E-08193-Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. + 3/580-5729

[**] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Nuevos Materiales (CICYT., Fördernummer MAT 91/0553) und vom Programa Nacional de Química Fina (CIRIT-CICYT., Fördernummer QFN91-4220-C01) gefördert. J.-P. L. und J. B. danken dem CNRS für finanzielle Unterstützung.

Das Diradikal **5** wurde aus **1**^[4] über **2** und **4** synthetisiert. **5** ist ein brauner, mikrokristalliner, luftbeständiger Feststoff. Das Monoradikal **7** wurde aus **2** und **6** analog hergestellt und zeigt ähnliche physikochemische Eigenschaften wie **5**^[5].



Die Anionen von **5** und **7** wurden in Lösung elektrochemisch erhalten. Die wichtigsten spektroskopischen und elektrochemischen Daten aller Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Spektroskopische und elektrochemische Daten der radikalischen und anionischen Verbindungen [a].

Verb.	$\Delta H_{1/2}$	EPR [b] $a^1\text{H}$	$a^{13}\text{C}_{\text{arom}}$	UV-VIS [c] $\lambda(10^3 \text{ } \text{\AA})$	Elektro- chemie [d] $E_{1/2}$
5	0.95	0.95 (2 H)	14.0	5.9, 6.4 339(33.1), 386(57.4), 440(20.7), 600(3.2)	-0.23
5⁻	0.85	1.90 (1 H)	[e]	[e]	-
5²⁻	-	-	-	339(32.3), 522(49.3), 606(46.4)	-
7	1.00	1.80 (1 H)	29.5	10.7, 13 295(22.4), 386(28.2), 430(15.9), 567(1.5)	-0.32 [f]
7⁻	-	-	-	301(18.3), 525(22.6) 570(22.9)	-

[a] In Dichlormethan bei Raumtemperatur; Ausnahme **5⁻**, das bei 200 K gemessen wurde. [b] Bei den Linienbreiten und Hyperfeinkopplungskonstanten (in Gauss) handelt es sich um computersimulierte Werte; die g-Werte betragen 2.0027 ± 0.0003 . [c] λ_{max} in nm und ε in $\text{m}^{-1}\text{cm}^{-1}$. [d] $n\text{Bu}_4\text{NPf}_6$ (0.1 M) als Leit-
salz (vs. SCE), Pt-Draht-Arbeitselektrode, Scangeschwindigkeit 0.1 Vs^{-1} . [e] Nicht beobachtet. [f] Irreversibler Prozeß.

Das Diradikal **5** wurde durch EPR-Messungen und Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei 4–300 K ausführlich untersucht^[6]. Dabei war auf der EPR-Zeitskala über den gesamten Temperaturbereich eine sehr schwache magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen zu beobachten. Die geschätzten Grenzwerte für die Kopplungskonstante des intramolekularen Austauschs J^{intra} des Diradikals **5** betragen $15 \text{ cm}^{-1} \gg J^{\text{intra}}/\hbar c \gg 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; diese Schätzung wurde durch EPR-Spektren und Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigt^[7]. Das EPR-Spektrum des Diradikals **5** in einem gefrorenen, starren Medium bei 100 K spricht für einen mittleren Interspin-Abstand von ungefähr 14 Å. Dieser ist geringer als der Abstand von 18.9 Å zwischen den beiden Methyl-C-Atomen, an denen der überwiegende Teil der Spindichte lokalisiert ist. Das Ergebnis ist in Einklang mit einer partiellen elektronischen Konjugation im π-Elektronensystem des Moleküls aufgrund der para-Verknüpfung der Divinylbenzol-Brücke. Dadurch wird der effektive Abstand der Redoxstellen in **5** gegenüber dem, der mit Hilfe der Kalottenmodelle bestimmt wurde, verringert.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **5** passen zu der schwachen elektronischen Wechselwirkung in diesem Diradikal. Das Cyclovoltammogramm zeigt eine einzige, reversible Zwei-Elektronen-Reduktion (Tabelle 1), die durch coulometrische Messungen bei einem konstanten Potential von -0.4 V (gegen

die gesättigte Kalomelelektrode (SCE)) eindeutig bestätigt wurde. Die Reduktion von **5** wurde auch durch UV-VIS-NIR-Spektroskopie verfolgt. Während der Reduktion nimmt die Intensität der scharfen Bande bei 386 nm, die für **5** charakteristisch ist, zunächst ab und verschwindet dann vollständig, während die Bande bei 339 nm unverändert bleibt (Abb. 1). Gleichzeitig be-

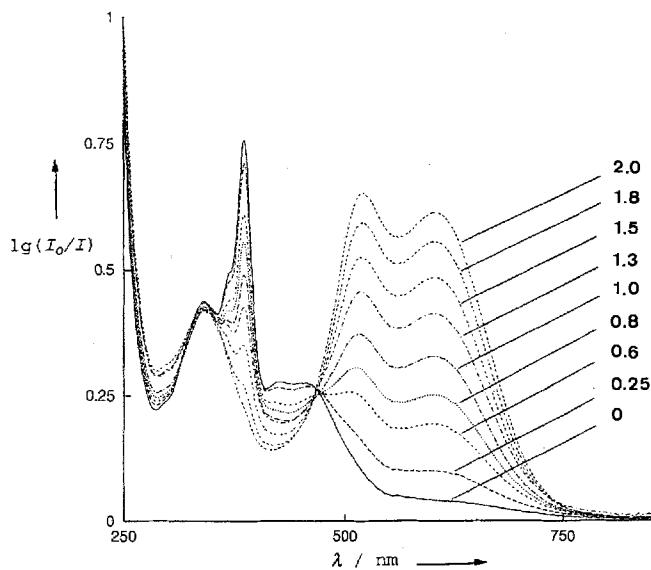


Abb. 1. Entwicklung des Elektronenspektrums im UV-VIS-Bereich im Verlauf der Reduktion von **5**. Die Zahlen an den Spektren geben die durchschnittlich aufgenommenen Elektronen an.

obachtet man das Anwachsen von zwei neuen breiten und intensiven Banden bei 522 und 606 nm, das der kontinuierlichen Bildung des Dianions **5²⁻** entspricht. Außerdem tritt eine schwache, breite Bande bei 1400 nm auf, die während der Reduktion zunächst anwächst und dann wieder abnimmt. Dieses Verhalten entspricht dem einer Zwischenstufe, bei der Übergänge zwischen verschiedenen Oxidationsstufen (Intravalenz-Übergänge) möglich sind^[8]. Diese Zuordnung kann durch Rechnungen nach der Methode von Nelsen et al.^[9] bestätigt werden. Die Energie für einen Intravalenz-Übergang setzt sich aus zwei Beiträgen, λ_{in} und λ_{out} zusammen, die der Umlagerung des inneren Mediums (des Moleküls) bzw. des äußeren Mediums entsprechen. Der innere Marcus-Term (λ_{in}) kann durch quantenchemische Berechnungen ermittelt werden^[9]. Die Anwendung dieser Methode auf $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{C}'$ unter Einsatz von Dewars semiempirischer AM1-Methode^[10] ergibt einen Wert von $4.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ für λ_{in} ^[11]. Der Term der äußeren Schale, λ_{out} , kann anhand von Gleichung (a) abgeschätzt werden.

$$\lambda_{\text{out}} = 332.4 g(r,d) \gamma [\text{kcal mol}^{-1}] \quad (a)$$

Gleichung (a) benutzt als Modell ein dielektrisches Kontinuum mit dem geometrischen Parameter $g(r,d)$. Dieser wird aus dem effektiven Radius r der lokalisierten Ladung, die in diesem Fall kugelförmig um das Kohlenstoffatom verteilt ist, und dem Abstand R zwischen den Kernen der beiden C-Atome berechnet [Gl. (b)]. γ ist der Lösungsmittel-Parameter aus der Marcus-

$$g(r,d) = 1/r - 1/R \quad (b)$$

Theorie. Für CH_2Cl_2 beträgt er 0.380. Mit $r = 5.4 \text{ \AA}$, aus der Röntgenstrukturanalyse des Perchlortriphenylmethyl-Radikals^[12], und $R = 14 \text{ \AA}$ (oder 18.9 Å) als Abstand zwischen den

Reaktionszentren erhält man $\lambda_{\text{out}} = 14.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ (oder $16.70 \text{ kcal mol}^{-1}$). Mit diesen Werten beträgt λ $19.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ (oder $21.63 \text{ kcal mol}^{-1}$), d.h. 0.837 eV (oder 0.938 eV), in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0.787 eV (siehe unten). Interessanterweise liefert λ_{in} in diesem Fall einen beachtenswerten Beitrag, während dieser Term im verwandten Fall von teilweise oxidierten tertiären aromatischen Aminen^[13] gegenüber λ_{out} fast vernachlässigbar ist.

Um die effektive elektronische Kopplung V_{ab} (in cm^{-1}) zwischen den Redoxzentren in **5** aus experimentellen Daten zu bestimmen, kann die Hush-Gleichung (c) benutzt werden. R ist

$$V_{\text{ab}} = [2.05 \times 10^{-2} \sqrt{\varepsilon_{\text{max}} \tilde{\nu}_{\text{max}} \Delta \tilde{\nu}_{1/2}}] R^{-1} \quad (\text{c})$$

der effektive Abstand der Reaktionszentren (in Å), ε_{max} ist der maximale Extinktionskoeffizient ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ist die Übergangsgenergie und $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ die Breite bei halber Höhe (beides in cm^{-1}) der Intervalenz-Absorptionsbande. Aus der Variation dieser Absorptionsbande mit dem mittleren Reduktionszustand kann die Komproportionierungskonstante K_c gemäß Gleichung (d)^[18] bestimmt werden.

$$K_c = [\mathbf{5}^{\bullet-}]^2 / [\mathbf{5}][\mathbf{5}^{2-}] \quad (\text{d})$$

Im vorliegenden Fall ist $K_c = 7$. Dieser Wert ermöglicht die Berechnung der korrigierten Spektren (Abb. 2) durch die Gleichung (e). $\varepsilon_{\cdot-}$ und $\varepsilon_{\cdot-(\text{app})}$ sind die wahren und scheinbaren

$$\varepsilon_{\cdot-} = [(2 + \sqrt{K_c})/\sqrt{K_c}] \varepsilon_{\cdot-(\text{app})} - (\varepsilon_{\cdot\cdot} + \varepsilon_{2\cdot})/\sqrt{K_c} \quad (\text{e})$$

Extinktionskoeffizienten des Radikal-anions **5**^{•-} und $\varepsilon_{\cdot\cdot}$ und $\varepsilon_{2\cdot}$ die Extinktionskoeffizienten des Diradikals **5** bzw. des Dianions **5**²⁻.

Im korrigierten Spektrum von **5**^{•-} wurde unter der Annahme, daß Gauß-Kurven-förmige Banden vorliegen, eine Banden-Entzerrung durchgeführt, um die Intervalenz-Bande von den nahegelegenen Chromophorbanden des Radikals und/oder des Anions zu trennen. Die Methode ist bereits beschrieben worden^[18]. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, eine bessere Abschätzung des λ -Wertes der Marcus-Theorie zu liefern. Mit den folgenden Parametern für die Intervalenz-Absorptionsbande wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt: $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 6349 \text{ cm}^{-1}$ (d.h. $\lambda = E_{\text{opt}} = 0.787 \text{ eV}$), $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ und $\varepsilon_{\text{max}} = 677 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Setzt

man diese Parameter in Gleichung (c) ein, erhält man die effektive elektronische Kopplung für **5**^{•-}. Sie beträgt für $R = 14 \text{ \AA}$ 167 cm^{-1} (0.021 eV). Für $R = 18.9 \text{ \AA}$ erhält man $V_{\text{ab}} = 122 \text{ cm}^{-1}$ (0.015 eV). Diese Methode ist bereits mit Erfolg eingesetzt worden, um die V_{ab} -Parameter mehrerer zweikerniger gemischtsvalenter Rutheniumkomplexe zu bestimmen^[8].

Die Elektronenübertragung in **5**^{•-} wurde auch EPR-spektroskopisch untersucht. Das EPR-Spektrum von **5**^{•-} bei 200 K zeigt zwei symmetrische Linien (Abb. 3a) mit einer ¹H-Hyperfeinkopplungskonstante, die sehr nahe bei der des Monoradi-

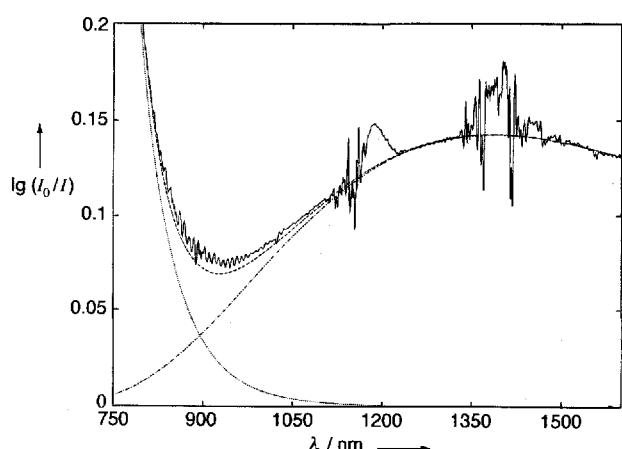


Abb. 2. Korrigierte Elektronenspektren von **5**^{•-}: — experimentelles Spektrum; - - - simuliertes Spektrum (Summe aus der Intervalenz-Bande - · - · - und der Radikal- und/oder Auionen-Chromophorbande · · · ·). Die beiden Banden bei 1200 und 1350 nm sind Artefakte aufgrund von Lösungsmittel-Absorption.

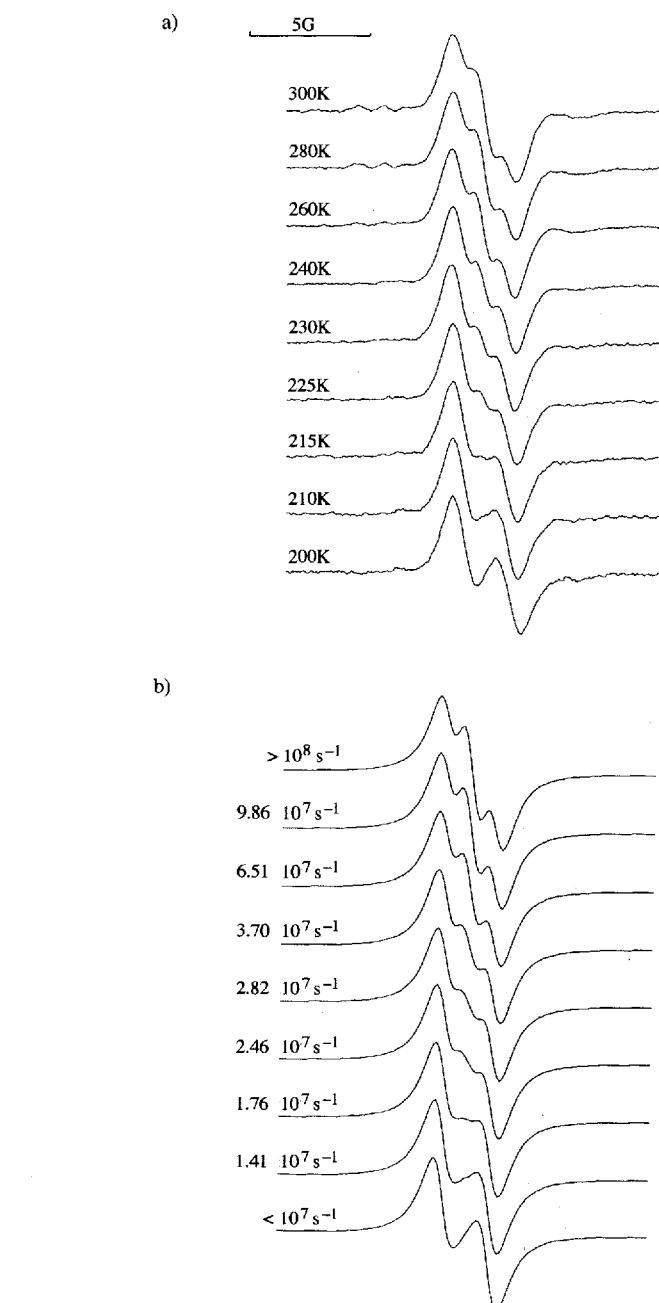


Abb. 3. Experimentelle (a) und simulierte (b) EPR-Spektren von **5**^{•-} in 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei mehreren Temperaturen. Die Spektren wurden am Ende des Reduktionsprozesses aufgenommen. In diesem Stadium ist die Hauptkomponente in der Lösung das EPR-inaktive Dianion **5**²⁻. Der größte Teil des EPR-Signals beruht auf dem Radikal-anion **5**^{•-}, da die Konzentration des Radikals **5** aus statistischen Gründen vernachlässigbar gering ist. Die simulierten Spektren wurden mit $a^1\text{H}$ (1H) = 1.90 G , $\Delta H_{1/2} = 0.85 \text{ G}$ und der Elektronenaustausch-Geschwindigkeitskonstante, die auf dem jeweiligen Spektrum angegeben ist, erhalten.

kals **7*** (Tabelle 1) liegt. Bei dieser Temperatur ist demnach das ungepaarte Elektron des Radikal-Anions **5⁻** auf der EPR-Zeitskala nur auf einer Stilben-artigen Einheit lokalisiert. Wird die Temperatur erhöht, taucht zwischen den beiden Linien stufenweise eine neue zentrale Linie auf. Diese Entwicklung ist in Einklang mit einer Zunahme der Elektronen-Sprunggeschwindigkeit zwischen 200 K (dem Grenzwert für langsamem Austausch) und 300 K (dem Grenzwert für schnellen Austausch) aufgrund des thermisch aktivierten Elektronenübertragung zwischen den beiden äquivalenten Redoxzentren. Die EPR-Spektren von **5⁻** bei verschiedenen Temperaturen konnten mit Hilfe der Parameter aus Tabelle 1 und des Programms von Heinzer^[14] gut simuliert werden. Die beste Übereinstimmung wurde durch Variation der Geschwindigkeitskonstante k_{th} für den thermisch aktivierte Elektronentransfer zwischen den beiden gleichwertigen Redoxzentren erreicht. Abbildung 3 zeigt sowohl die experimentellen als auch die simulierten EPR-Spektren einschließlich der Simulationsparameter. Die k_{th} -Werte ergeben einen linearen Eyring-Plot [$\ln(k_{th}/T)$ vs. $1/T$] mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.998. Aus der Steigung wurde die thermische Aktivierungsenthalpie ΔH^* für den Elektronentransfer zu 2.69 kcal mol⁻¹ K⁻¹ (0.117 eV) bestimmt.

Gemäß der Hush-Theorie entspricht die Energie E_{opt} der Intervalenz-Absorptionsbande der Energie für den vertikalen Elektronenübergang zwischen den beiden Zentren. Bei verschwindend geringer elektronischer Wechselwirkung beträgt die thermische Barriere für den Elektronentransfer aufgrund des parabolischen Potentials ein Viertel von E_{opt} [Gl. (f)].

$$E_{opt} = 4 \cdot \Delta H^* \quad (f)$$

Durch Vergleich zwischen einem Viertel der experimentellen optischen Elektronenübertragungsenergie ($0.787/4 = 0.197$ eV) und der thermischen Elektronenübertragungsenergie (0.117 eV) erhält man die effektive elektronische Kopplung. Sie beträgt 0.08 eV und liegt damit deutlich höher als die, die mit Hilfe von Gleichung (c) experimentell ermittelt wurde (0.015 bis 0.02 eV).

Der Unterschied kann auf der Verwendung von Gleichung (c) zur Berechnung von V_{ab} beruhen, obwohl sie nicht unbedingt für organische Verbindungen gilt. Der Abstand R zwischen den Reaktionsstellen, der in dieser Gleichung auftritt, ist in diesem Fall nicht exakt definiert, da die Wellenfunktion des Elektrons im Grundzustand nicht ausschließlich am radikalischen Kohlenstoffatom lokalisiert ist, sondern auch eine bedeutende Ausdehnung auf die benachbarten Phenylringe hat. Darauf machen bereits Nelsen et al.^[2 a] und zwei von uns^[13] bei organischen Stickstoffverbindungen aufmerksam. Alternativ könnte der Unterschied auch auf Tunneleffekten beruhen, die bei organischen Verbindungen zu einer sichtbaren Absenkung der Aktivierungsenergie führen können^[15].

In **5⁻** ist also ein Intervalenz-Übergang nachweisbar und die thermische Energie für den Elektronentransfer bestimmbar. Das Radikal anion ist eines der seltenen Beispiele, bei denen optischer und thermischer Elektronentransfer beobachtet und verglichen werden können. Über das einzige andere System, bei dem man solche Untersuchungen durchgeführt hat, wurde erst kürzlich berichtet^[15 b].

Eingegangen am 3. Mai 1994 [Z 6893]

- [1] P. B. Fischer, S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2989; W. Chen, H. Ahmed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1993**, *11*(6), 2519; S. Itoua, C. Joachim, B. Rousset, N. Fabre, *Nanotechnology* **1994**, *5*, 1.
- [2] a) S. F. Nelsen, J. A. Thomson-Colon, M. Katfory, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2809; b) T. H. Jozefiak, J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, L. L. Miller, *ibid.* **1989**, *111*, 4105; c) S. F. Rak, L. L. Miller, *ibid.* **1992**, *114*, 1388; d) A. H. Schroe-

der, S. Mazur, *ibid.* **1978**, *100*, 7339; S. Mazur, C. Streekumar, A. H. Schroeder, *ibid.* **1976**, *98*, 6713; d) S. Utamapanya, A. Rajca, *ibid.* **1991**, *113*, 9242; e) J. P. Telo, C. B. L. Shohoji, B. Herold, G. Gramp, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 47; G. Gramp, W. Harrer, W. Jaenicke, *ibid.* **1987**, *83*, 161, zit. Lit.; f) F. Gerson, T. Wellauer, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1586, zit. Lit.; M. Ballester, I. Pascual, J. Riera, J. Castañer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 217.

- [3] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2079; M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4498; M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380; J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 131; O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravilles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608, zit. Lit.
- [4] M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2472.
- [5] Diradikal **5**: dunkelbraune Mikrokristalle (85%); Schmp. 268–269°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3025(w), 1624(w), 1510(m), 1330(vs), 1255(s), 960(w), 810(m), 800(m); VIS (THF): λ_{max} (log ε) = 338 (4.49), 384 (4.77), 422 (4.25), 458 (4.27), 605 (3.61) nm; magnetische Suszeptibilität (4–300 K): $\theta = -11$ K, $\mu_{eff} = 2.41 \mu_B$. – Radikal 7: dunkelgrüne Mikrokristalle (90%); Schmp. 244–245°C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3024(w), 1630(w), 1585(w), 1505(m), 1485(m), 1400(m), 1330(vs), 815(m), 805(m), 735(m); UV-VIS (C₆H₁₂): λ_{max} (log ε) = 295 (4.37), 383 (4.45), 425 (4.23), 567 (3.17) nm; magnetische Suszeptibilität (80–300 K), $\theta = -2$ K, $\mu_{eff} = 1.78 \mu_B$.
- [6] C. Rovira, J. Veciana, O. Armet, J. Castañer, J. Riera, E. Vincent, P. Radhakrishna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *156*, 301.
- [7] Die obere Grenze von J^{intra} wurde aus der experimentellen Weiss-Konstante und der Näherung des Bleaney-Bowers-Ausdrucks für Dimere bei hoher Temperatur bestimmt. Siehe R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986, S. 76. Die untere Grenze von J^{intra} wurde aus der ¹H-Hyperfeinkoppungskonstante von **5** abgeleitet. Siehe L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92.
- [8] A. C. Ribou, J. P. Launay, K. Takahashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spanner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
- [9] S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677.
- [10] MOPAC 93.00, J. J. P. Stewart; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *180*, 1.
- [11] Bei den AM1-Rechnungen wurde die Geometrie optimiert und die UHF-Option für neutrale Radikale mit nicht abgeschlossener Elektronenschale benutzt.
- [12] J. Rius, C. Miravilles, E. Molins, M. Crespo, J. Veciana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *187*, 155.
- [13] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052.
- [14] J. Heinzer, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 167; *Quantum Chemistry Program Exchange* **1972**, Nr. 209.
- [15] a) S. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adamus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12276; b) S. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *ibid.* **1994**, *116*, 1589.

Ein von Calixarenen abgeleitetes makrocyclisches **S=4**-Octaradikal und sein offenketziges **S=5/2**-Pentaradikal-Analogon**

Andrzej Rajca*, Suchada Rajca und Raghavakaimal Padmakumar

Organische Moleküle mit vielen ungepaarten Elektronen (high spin) sind derzeit im Hinblick auf fundamentale Aspekte der chemischen Bindung und auf Wege zu neuen Materialien aktuell^[1]. Die Synthese von mittelgroßen, genau definierten organischen High-spin-Molekülen ist eines der großen Ziele auf dem Gebiet des organischen Magnetismus^[2, 3]. Das organische Molekül mit der bisher höchsten Spinquantenzahl **S** ist das von

[*] Prof. A. Rajca, Dr. S. Rajca, Dr. R. Padmakumar
Department of Chemistry, University of Nebraska
Lincoln, NE 68588-0304 (USA)
Telefax: Int. + 402/472-9402

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9203918) gefördert. Massenspektren wurden am Midwest Center for Mass Spectrometry mit teilweiser Förderung durch die National Science Foundation (DIR-9017262) aufgenommen. Wir danken Professor S. H. Liou für die Bereitstellung eines SQUID-Magnetometers.