

ten für diese Verbindungen waren in Übereinstimmung mit ihren Strukturen [11 b]. Oligonucleotidsynthese: Die DNA-Oligonucleotide wurden mit einem Applied-Biosystems-392-Gerät mit der Standard- $\beta$ -Cyanethylphosphoramid-Chemie hergestellt [16]. Die Methoden für den Schutz, die Tritylierung und die Phosphitylierung der Nucleoside 3a–c wurden bereits beschrieben [9 b]. Die Oligomere wurden durch präparative, 20 % denaturierende Polyacrylamid-Gelektrophorese gereinigt (260 nm Detektion). Die molaren Extinktionskoeffizienten der mit natürlichen Nucleosiden substituierten Sequenzen wurden mit der Methode der nächsten Nachbarn berechnet [17]. Die gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten der Nucleoside 1, 2 und 3 waren 1200, 851 bzw. 6362. Die molare Absorptivität von Oligonucleotiden, die derartige Reste enthalten, wurde wie beschrieben abgeleitet [9 b]. Oligodesoxynucleotide wurden nach der Reinigung als Na-Salz erhalten. Der richtige Einbau der Reste 1–3 wurde durch die Synthese kurzer Oligomere der Sequenz 5'-T-X-T (X = 1, 2 oder 3) bestätigt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (500 MHz) zeigte die Anwesenheit intakter aromatischer Ringstrukturen mit den erwarteten Signalintensitäten im Vergleich zu denen der Thymin-C-5-Protonen und Methylgruppen. Eine Analyse durch enzymatischen Abbau konnte nicht durchgeführt werden, da die nichtnatürlichen Reste die enzymatische Spaltung hemmten.

Thermische Denaturierung: verwendete Puffer: 100 mM NaCl, 10 mM Na-Phosphat (für doppelhelicale Systeme); 100 mM NaCl, 10 mM MgCl<sub>2</sub>, 10 mM Na-PIPES (1,4-Piperazinbisethansulfonat) (für Tripelhelices). Der pH-Wert des Puffers ist der einer 1.4fach konzentrierteren Stammlösung bei 25 °C, die Puffer und Salze enthält. Nachdem die Lösung präpariert war, wurde sie auf 90 °C erhitzt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor sie für Schmelzexperimente verwendet wurde.

Die Schmelzuntersuchungen wurden in teflonüberzogenen 1-cm-Quarzellen unter Stickstoff an einem Varian-Cary-1-UV/Vis-Spektrometer, ausgerüstet mit einem Temperaturprogramm, durchgeführt. Die Absorption wurde bei 260 nm verfolgt, während die Temperatur mit 0.5 K min<sup>-1</sup> erhöht wurde. Eine langsamere Aufheizgeschwindigkeit hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Alle Komplexe zeigten scharfe Schmelzübergänge. Die Schmelztemperatur  $T_m$  wurde durch rechnerische Anpassung der ersten Ableitung der Absorption nach 1/T bestimmt. Die relative Abweichung der einzelnen  $T_m$ -Werte liegt bei  $\pm 0.5$  K. Die Werte der freien Enthalpie wurden durch Computeranpassung der Denaturierungsdaten mit einem Algorithmus erhalten, der ein lineares Auslaufen der Basislinie und eine Zwei-Zustände-Annäherung für den Schmelzvorgang annimmt [7]. Der Fehler wird auf  $\pm 5$  bis  $\pm 10$  % geschätzt.

Eingegangen am 4. April,  
veränderte Fassung am 27. Dezember 1995 [Z 7865]

**Stichworte:** Basenstapelung · DNA · Nucleoside · Tripelhelix · Wasserstoffbrücken

- [1] D. R. Grobe, O. C. Uhlenbeck, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 11 725–11 735.
- [2] H. A. Heus, A. Pardi, *Science* **1991**, *253*, 191–194.
- [3] I. Hirao, Y. Nishimura, Y. Tagawa, K. Watanabe, K. Miura, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 3891–3896.
- [4] S. Wang, M. A. Booher, E. T. Kool, *Biochemistry* **1994**, *33*, 4639–4644.
- [5] J. SantaLucia, R. Kierzek, D. H. Turner, *Science* **1992**, *256*, 217–219.
- [6] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part III: The Behavior of Biological Macromolecules*, W. H. Freeman, San Francisco, **1980**, S. 1117–1133.
- [7] M. Petersheim, D. H. Turner, *Biochemistry* **1983**, *22*, 256–263.
- [8] M. Senior, R. A. Jones, K. J. Breslauer, *Biochemistry* **1988**, *27*, 3879–3885.
- [9] a) B. A. Schweitzer, E. T. Kool, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7238–7242; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1863–1872.
- [10] X.-F. Ren, B. A. Schweitzer, C. J. Shiels, N. C. Chaudhuri, E. T. Kool, unveröffentlicht.
- [11] a) N. C. Chaudhuri, E. T. Kool, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1795–1798; *ibid.* **1995**, *36*, 4910; b) X.-F. Ren, N. C. Chaudhuri, E. T. Kool, unveröffentlicht.
- [12] a) R. S. Coleinan, Y. Dong, J. C. Arthur, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6867–6870; b) D. Loakes, D. M. Brown, *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 4039–4043.
- [13] M. M. Senior, R. A. Jones, K. J. Breslauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 6242–6246.
- [14] a) L. E. Xodo, G. Manzini, F. Quadrifoglio, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Nucleic Acids Res.* **1991**, *19*, 5625–5631; b) E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6265–6266; c) G. Prakash, E. T. Kool, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1161*–1162; *ibid.* **1994**, 646; d) C. Giovannangeli, T. Montenay-Garestier, M. Rougée, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7775–7776; e) G. Prakash, E. T. Kool, *ibid.* **1992**, *114*, 3523–3528; f) M. Salunkhe, T. Wu, R. L. Letsinger, *ibid.* **1992**, *114*, 8768–8772; g) D. J. D'Souza, E. T. Kool, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1992**, *10*, 141–152; h) S. Rumney, E. T. Kool, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1686–1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1617–1619; i) T. A. Perkins, J. L. Goodman, E. T. Kool, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *215*–217; j) C. Giovannangeli, N. T. Thuong, C. Hélène, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 10013–10017; k) S. M. Gryaznov, D. H. Lloyd, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 5909–5915; l) R. H. E. Hudson, M. J. Damha, *Nucleic Acids Symp.* **1993**, *29*, 97–99; m)

D. J. D'Souza, E. T. Kool, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 965–970; n) S. Wang, E. T. Kool, *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 2326–2333; o) S. Wang, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8857–8858; p) E. R. Kandimal, S. Agrawal, *Gene* **1994**, *149*, 115–121; q) D. M. Noll, J. L. O'Rear, C. D. Cushman, P. S. Miller, *Nucleosides Nucleotides* **1994**, *13*, 997–1005; r) T. L. Trapane, M. S. Christopherson, C. D. Roby, P. O. P. Ts'o, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8412–8413; s) R. Bandaru, H. Hashimoto, C. Switzer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 786–788; t) N. C. Chaudhuri, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10 434–10 442.

- [15] a) M. Durand, K. Chevrie, M. Chassignol, N. T. Thuong, J. C. Maurizot, *Nucleic Acids Res.* **1990**, *18*, 6353–6359; b) M. Durand, S. Peloille, N. T. Thuong, J. C. Maurizot, *Biochemistry* **1992**, *31*, 9197–9204; c) M. Y.-X. Ma, L. S. Reid, S. C. Clime, W. C. Lin, R. Kuperman, M. Sumner-Smith, R. W. Barnett, *ibid.* **1993**, *32*, 1751–1758; d) M. J. Doktycz, T. M. Paner, A. S. Benight, *Biopolymers* **1993**, *33*, 1765–1777; e) J. B. Thomson, T. Tuschl, F. Eckstein, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 5600–5603; f) F. Benseler, D. Fu, J. Ludwig, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8483–8484; g) S. Rumney IV, E. T. Kool, *ibid.* **1995**, *117*, 5635–5646.
- [16] a) S. L. Beauchage, M. H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1859–1862; b) N. D. Sinha, J. Biernat, H. Köster, *ibid.* **1983**, *24*, 5843–5846.
- [17] P. N. Borer in *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, Vol. 1, 3. Aufl. (Hrsg.: G. D. Fasman), CRC Press, Cleveland, OH, USA, **1985**, S. 589.

## Supraleitung in intercaliertem und substituiertem $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$

Michael Bäcker, Arndt Simon\*, Reinhard K. Kremer, Hans-Jürgen Mattausch, Richard Dronskowski und Jean Rouxel

Die Supraleiter  $(\text{SE})_2\text{X}_2\text{C}_2$  ( $\text{SE}$  = nicht magnetisches Seltenerelement;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind Modellsysteme für ein Verständnis des Phänomens Supraleitung aus der Sicht der Chemie<sup>[1, 2]</sup>. Die Verbindungen von Yttrium wurden bisher eingehend untersucht<sup>[3, 4]</sup>; sie weisen Strukturen mit planaren  $\text{X}-\text{Y}-\text{Y}-\text{X}$ -Schichtpaketen und dichtester Anordnung der Atome auf. Alle Oktaederlücken innerhalb der  $\text{Y}-\text{Y}$ -Doppelschicht sind mit  $\text{C}_2$ -Einheiten besetzt, und zwischen den  $\text{X}$ -Atomen zweier Schichtpakete gibt es van-der-Waals-Kontakte<sup>[5]</sup>.  $\text{Y}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$  und  $\text{Y}_2\text{I}_2\text{C}_2$  einerseits, und  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$  andererseits bilden unterschiedliche Strukturtypen, die sich in der Art der Stapelung unterscheiden. Die monoklinen Zellen weisen Winkel von  $\beta \approx 93^\circ$  (1s-Form)<sup>[6]</sup> bzw.  $\approx 100^\circ$  (3s-Form) auf.

Dem Zintl-Klemm-Konzept zufolge lässt sich die chemische Bindung in erster Näherung mit der Formel  $(\text{Y}^{3+})_2(\text{X}^-)_2(\text{C}_2^-)_2$  beschreiben. Durch Mischung der  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ - und  $\text{Y}$ -d-Niveaus resultiert jedoch eine Delokalisierung von Elektronen und metallische Leitfähigkeit in zwei Dimensionen. Im Gegensatz dazu ist die Verbindung  $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}$   $[(\text{Y}^{3+})_2(\text{Br}^-)_2(\text{C}_2^-)]$ , die einzelne  $\text{C}$ -Atome aufweist, erwartungsgemäß halbleitend. Nach unserer Auffassung ist die Supraleitung bei  $\text{Y}_2\text{X}_2\text{C}_2$  auf die Nähe zur elektronischen Lokalisierung, d. h. auf die Tendenz zur paarweisen Besetzung quasimolekularer  $\text{C}_2$ - $\pi^*$ -Zustände an der Fermi-Kante  $E_F$  zurückzuführen. Diese Annahme wird durch Bandstrukturrechnungen gestützt<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dipl.-Chem. M. Bäcker, Dr. R. K. Kremer, Dr. H.-J. Mattausch, Priv.-Doz. Dr. R. Dronskowski  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: 0711/689-1642  
E-mail: micha@vaxff2.mpi-stuttgart.mpg.de  
Prof. Dr. J. Rouxel  
Université de Nantes (Frankreich)

Für eine chemische Variation der elektronischen und damit supraleitenden Eigenschaften ergeben sich grundsätzlich folgende Wege:

I. Eine Änderung der Gittermetrik durch isoelektronischen Ersatz führt zu Variationen des kovalenten Anteils der C-Y-Bindungen. Die Änderung kann a) im Inneren des Schichtpaketes durch Ersatz von Y-Atomen durch andere (nicht magnetische) SE-Metalle oder b) an der Peripherie durch gegenseitigen Austausch der unterschiedlich großen X-Atome vorgenommen werden.

II. Eine Verschiebung des Fermi-Niveaus  $E_F$  relativ zum  $C_2-\pi^*$ -Niveau lässt sich a) im Inneren des Schichtpaketes mit dem Ersatz von Y- durch Ca- oder Th-Atome (Absenkung bzw. Anhebung von  $E_F$ ) oder b) durch Intercalation von Acceptoren oder Donoren in die Lücke zwischen den Schichtpaketen erreichen.

Wie eingehende Untersuchungen auf dem Weg I b mit  $Y_2(Cl,Br)_2C_2$ ,  $Y_2(Cl,I)_2C_2$  und  $Y_2(Br,I)_2C_2$  zeigen<sup>[3, 7]</sup>, nimmt die Sprungtemperatur  $T_c$  von 2.30 K für  $Y_2Cl_2C_2$  und 5.05 K für  $Y_2Br_2C_2$  bis zu einem Maximum von 11.20 K für  $Y_2Br_{0.4}I_{1.6}C_2$  stetig zu und fällt zum  $Y_2I_2C_2$  ( $T_c = 9.85$  K) wieder ab. Dabei ist interessant, daß die Änderungen der Struktur (1s → 3s → 1s-Form) im Gang der  $T_c$ -Werte nicht erkennbar sind. Dieses Ergebnis spricht für die Annahme, daß der Ursprung der Supraleitung im inneren Y-C<sub>2</sub>-Y-Bereich der Schichtpakete zu suchen ist. Chemische Veränderungen auf den Wegen I b und II b haben nur wenig Auswirkungen auf diesen inneren Bereich, während die Wege I a und II a dort Gitterstörungen verursachen.

Auf dem Weg II b führt besonders die Intercalation von Alkalimetallen zu einer meßbaren Änderung der Ladungsträgerkonzentration im  $Y_2X_2C_2$ -Schichtpaket. Allerdings lassen sich Halogenide im Gegensatz zu Chalkogeniden nur schwer intercalieren<sup>[8–10]</sup>; die topochemische Reaktion gelingt jedoch durch Umsetzung mit THF-Lösungen von Natrium und Kalium in Gegenwart von Benzophenon oder Naphthalin<sup>[11, 12]</sup>. Erste Ergebnisse der Intercalationsversuche mit  $Y_2Br_2C_2$ , das wegen der scharfen Sprungtemperatur ausgewählt wurde, sind in Tabelle 1<sup>[13]</sup> zusammengefaßt.

Erwartungsgemäß führt die Aufnahme von Natrium in  $Y_2Br_2C_2$  zu einer Aufweitung der Elementarzelle in [001]-Richtung. Darüber hinaus findet ein Strukturwechsel<sup>[15]</sup> von der 3s- zur 1s-Form statt. Nach der Reaktion mit Benzophenon-natrium bei Raumtemperatur<sup>[16]</sup> zeigt das Röntgenpulverdiagramm des Produktes mit Ausnahme der scharfen 00l-Reflexe lediglich diffuse Linien. Einwöchiges Temperi eines Preßlings bei 400 °C liefert hinreichend scharfe Reflexe für eine Rietveld-Verfeinerung<sup>[17]</sup>. Eine Projektion der Struktur von  $Na_{0.23}Y_2Br_2C_2$ <sup>[19]</sup> ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Der Natriumgehalt wurde durch die Verfeinerungsrechnung ermittelt. Die in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzungen  $Na_xY_2Br_2C_2$  ließen sich durch Temperi entsprechender Gemenge von  $Na_{0.23}Y_2Br_2C_2$  und  $Y_2Br_2C_2$  einstellen. Das Produkt der Reaktion von  $Y_2Br_2C_2$  mit Naphthalinnatrium enthält den Git-

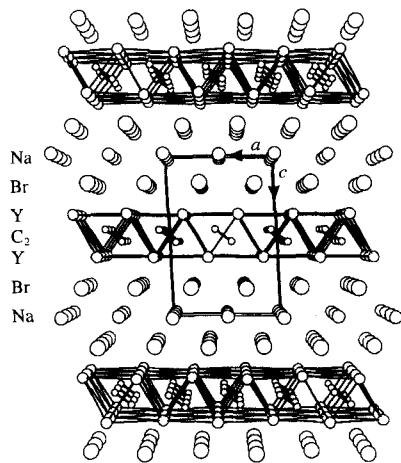


Abb. 1. Struktur von  $Na_{0.23}Y_2Br_2C_2$  als Zentralprojektion längs [010].

terkonstanten zufolge mehr als 0.23 Na-Atome pro Formeleinheit; eine verlässliche Verfeinerung des Besetzungsfaktors für Natrium ist für diese Phase allerdings bisher nicht möglich. Die Versuche zeigen, daß das Einbringen von Elektronen in die  $Y_2Br_2C_2$ -Schicht zur Erhöhung von  $T_c$  führt. Dabei ist der Ordnungszustand der Verbindungen wichtig, wie die Erhöhung von  $T_c$  nach dem Temperi der Proben deutlich macht.

Bei der Erhöhung von  $E_F$  durch partiellen Ersatz von  $Y^{3+}$  durch  $Th^{4+}$ -Ionen wird die Ordnung im Innern des Schichtpakets gestört. Wie die in Tabelle 2<sup>[13]</sup> zusammengefaßten Ergeb-

Tabelle 2. Gitterkonstanten [Å] und Sprungtemperaturen [K] von Thoriumyttriumcarbidbromiden sowie von  $Y_2Br_2C_2$ .

Zusammensetzung	Sprungtemperatur	a	b	c	$\beta$ [°]
$Y_2Br_2C_2$	5.05	6.958(1)	3.767(1)	9.932(1)	99.97(1)
$Th_{0.1}Y_{1.9}Br_2C_2$	4.70	6.984(1)	3.772(1)	9.949(1)	100.05(1)
$Th_{0.2}Y_{1.8}Br_2C_2$	4.15	7.014(2)	3.774(1)	9.964(3)	100.09(2)
$Th_{0.3}Y_{1.7}Br_2C_2$	3.65	7.038(1)	3.776(1)	9.979(1)	100.29(1)
$Th_{0.4}Y_{1.6}Br_2C_2$	3.60	7.061(3)	3.776(1)	9.983(2)	100.36(1)

nisse zeigen, sinkt  $T_c$  mit steigendem Thoriumgehalt. Das zu den Intercalationsversuchen entgegengesetzte Ergebnis läßt sich wohl so deuten, daß die  $T_c$ -Erhöhung aufgrund höherer Ladungsträgerkonzentration durch die eingeführte Unordnung überkompensiert wird. Eine Substitution von Yttrium durch Calcium konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 29. November 1995 [Z8604]

**Stichworte:** Intercalationsverbindungen · Supraleitung · Yttriumverbindungen

Tabelle 1. Gitterkonstanten [Å] und Sprungtemperaturen [K] von Natriumyttriumcarbidbromiden sowie von  $Y_2Br_2C_2$ .

Zusammensetzung	Reagens	Sprungtemperatur [a]	a	b	c	$\beta$ [°]	
$Y_2Br_2C_2$	–	5.05	6.958(1)	3.767(1)	9.932(1)	99.97(1)	
$Na_{0.06(1)}Y_2Br_2C_2$	Na/Bzph	5.40	6.999(2)	3.755(1)	10.209(3)	93.26(3)	
$Na_{0.12(1)}Y_2Br_2C_2$	Na/Bzph	5.65	7.009(1)	3.748(1)	10.308(1)	93.07(1)	
$Na_{0.12(1)}Y_2Br_2C_2$	Na/Bzph	5.90	7.020(1)	3.745(1)	10.349(1)	93.02(2)	
$Na_{0.23(1)}Y_2Br_2C_2$	Na/Bzph	5.6	6.2	7.061(1)	3.724(1)	10.464(1)	92.96(1)
$Na_xY_2Br_2C_2$	Na/Naph	6.0		7.081(2)	3.727(1)	10.509(1)	92.83(2)

[a] Links: ungetempert; rechts: getempert. Bzph = Benzophenon. Naph = Naphthalin.

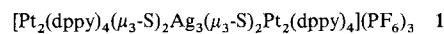
- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 579.
- [2] A. Simon, H. J. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1188.
- [3] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. J. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 123.
- [4] R. W. Henn, R. K. Kremer, W. Schnelle, A. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht.
- [5] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 710.
- [6] H. J. Mattausch, H. Borrman, A. Simon, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 281.
- [7] M. Bäcker, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf **1994**.
- [8] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 983.
- [9] J. D. Corbett, in *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: M. Whittingham, A. Jacobson), Academic Press, New York, **1980**.
- [10] J. E. Ford, J. D. Corbett, S. J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2789.
- [11] J. R. Kennedy, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2564.
- [12] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, *205*, 651.
- [13] Gitterkonstanten wurden durch Handmessungen mit einem Koinzidenzmaßstab an Guinier-Simon-Aufnahmen [14] und anschließender Ausgleichsrechnung erhalten (für  $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  aus Rietveldverfeinerung). Onset-Sprungtemperaturen wurden durch Messung der magnetischen Suszeptibilität (MPMS-Magnetometer; Fa. Quantum-Design) bestimmt (Messung bei Temperaturerniedrigung).
- [14] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3*, 11.
- [15] J. Rouxel, *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 841.
- [16] Für Intercalationen in Gegenwart von Benzophenon wurden 130 mg (0.71 mmol) Benzophenon und 50 mg (2.2 mmol) frisch geschnittenes Natrium, für Reaktionen mit Naphthalin 90 mg (0.71) Naphthalin und 30 mg (1.3 mmol) Natrium, mit 200 mg (0.55 mmol)  $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  in einem 100 mL Schlenkkolben eingewogen. Nach Zugabe von 40 mL frisch destilliertem THF wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt, danach abfiltriert, mehrmals mit THF gewaschen und das überschüssige, zusammengeballte Natrium entfernt. Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die intercalierten Kristalle zeigen eine Farbvertiefung von bronze- ( $\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ ) nach tief kupferfarben.
- [17] Röntgenpulverdiagramme wurden bei Raumtemperatur an einem INEL-Pulverdiffraktometer gemessen (0.2 mm Kapillare;  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung;  $6.72^\circ \leq 2\theta \leq 113.70^\circ$ ;  $0.03^\circ$  Schrittweite); die Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm DBW-9006 [18] für zwei Phasen mit YOBr als Minoritätsphase durchgeführt. Die Profilanpassung der 3567 Datenpunkte erfolgte mit einer pseudo-Voigt-Funktion und 19 Parametern, davon 7 globale (1 Nullpunktparameter, 5 Profilparameter, 1 Asymmetrieparameter) und 11 + 1 lokalen (1 Skalierungsparameter, 1 Parameter für bevorzugte Orientierung, 4 Gitterparameter, 4 Lageparameter, 1 Besetzungsparameter für  $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ ; 1 Skalierungsparameter für YOBr). Thermische Schwingungen wurden nicht berücksichtigt, die C-Positionen für  $d(\text{C}-\text{C}) = 1.3 \text{ \AA}$  berechnet und fixiert. Die Restwerte betragen  $R_p = 0.076$ ,  $R_{wp} = 0.105$ , sowie  $R_{\text{Bragg}}(I) = 0.057$  für  $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  und  $R_{\text{Bragg}}(I) = 0.076$  für YOBr, die Güte der Anpassung  $\text{GOF} = 2.97$ .
- [18] D. W. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 148.
- [19] Die erhaltenen Positionen (Gitterkonstanten in Tabelle 2) für  $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$  in der Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) sind Na in  $2a$  mit Lagensetzungs faktor (Site Occupation Factor) SOF = 0.116(6); Y in  $4i$  mit  $x = 0.3540(6)$ ,  $z = 0.3680(3)$ ; Br in  $4i$  mit  $x = 0.6861(6)$ ,  $z = 0.1780(3)$  und C in  $4i$  (nicht verfeinert) mit  $x = 0.081$ ,  $z = 0.470$ . Die Probe enthielt 92.8(9) Gew.-%  $\text{Na}_{0.23}\text{Y}_2\text{C}_2\text{Br}_2$ . Die Gitter- und Lageparameter für YOBr wurden Lit. [20] entnommen und nicht verfeinert.
- [20] I. Mayer, S. Zolotov, F. Kassierer, *Inorg. Chem.* **1965**, *11*, 1637.

## Das erste Beispiel für einen

### $\text{Pt}_4\text{Ag}_3$ -Cluster – Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3\text{-S})_2\text{Ag}_3(\mu_3\text{-S})_2\text{Pt}_2(\text{dppy})_4]^{3+}$ \*\*

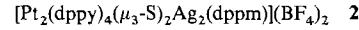
Vivian Wing-Wah Yam\*, Phyllis Kok-Yan Yeung und Kung-Kai Cheung

Die Chemie löslicher Metall-Schweifel-Komplexe ist seit Jahren von großem Interesse<sup>[1]</sup>. Kürzlich berichteten wir über die vielfältigen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften eines vierkernigen  $\text{d}^{10}$ -Kupfer(I)-Clusters mit einer  $\mu_4$ -Sulfidogruppe<sup>[2]</sup>. Bemüht, lumineszente, mehrkernige  $\text{d}^8$ - und  $\text{d}^{10}$ -Metallkomplexe herzustellen<sup>[2, 3]</sup>, erweiterten wir unsere Untersuchungen auf mehrkernige  $\text{d}^8$ -Metall-Schweifel-Cluster<sup>[3a, b]</sup>. Wir berichten hier über die bisher nicht beschriebene Reaktion des dimeren Komplexes  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppy})_4]$  (dppy = Diphenylpyridin-2-ylphosphan) mit Silber(I), bei der ein siebenkerniger Heterometallkomplex mit einer dreieckigen  $\text{Ag}_3$ -Einheit und Pt-Ag-Bindungen entsteht. Es gibt zwar bereits Berichte über dreieckige  $\text{d}^{10}\text{-M}_3$ -Fragmente in Clustern<sup>[4]</sup>, die der Münzmetalle werden aber meist durch Polyhydrido-Komplex-Brückenliganden mit späten Übergangsmetallen stabilisiert<sup>[4, 5]</sup>. Im folgenden stellen wir erstmals die Kristallstruktur und das Lumineszenzverhalten des siebenkernigen Komplexes **1** mit



einer  $\text{Ag}_3$ -Einheit ohne Hydridobücken vor. Daneben werden die Synthese und das photophysikalische Verhalten des verwandten vierkernigen Komplexes  $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3\text{-S})_2\text{Ag}_2(\text{dppm})](\text{BF}_4)_2$  beschrieben [dppm = Methylenbis(diphenylphosphan)].

Die Reaktion von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppy})_4]$  mit  $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$  wurde im Molverhältnis 2:3 in THF/MeCN (1/1, v/v) unter Stickstoff durchgeführt. Umkristallisiert aus MeCN/Et<sub>2</sub>O gab den siebenkernigen Cluster **1** in ca. 50% Ausbeute in Form gelber Kristalle<sup>[6]</sup>, die durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden<sup>[7]</sup>. Die Synthese des fünfkernigen Komplex-Kations  $[\text{Pt}_2(\text{dppy})_4(\mu_3\text{-S})_2\text{Ag}(\mu_3\text{-S})_2\text{Pt}_2(\text{dppy})_4]^+$  aus  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppy})_4]$  und  $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$  im Molverhältnis 2:1 gelang dagegen nicht: Die Reaktion lieferte ebenfalls **1**, allerdings in etwas geringerer Ausbeute. Dies war überraschend, da die analoge Reaktion von  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$  mit Silber(I) das Komplex-Kation  $[\text{Ag}_2\{\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4\}_2]^{2+}$  lieferte<sup>[8]</sup>. Der vierkernige Komplex **2** wurde hingegen wie gewünscht aus



$[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppy})_4]$  und  $[\text{Ag}_2(\text{dppm})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$  im Molverhältnis 1:1 in THF/MeCN (1/1, v/v) unter Stickstoff hergestellt und aus MeCN/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert. Abbildung 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Kations von **1** sowie die Numerierung der Atome. Die Struktur enthält ein gleichschenkliges  $\text{Ag}_3$ -Dreieck, das sich wie das Metallzentrum in einem Sandwich-Komplex zwischen den beiden  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dppy})_4]$ -Einheiten befindet. Das Resultat ist eine „Faß“-artige Struktur.

[\*] Dr. V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, Dr. K.-K. Cheung  
Department of Chemistry, The University of Hong Kong  
Pokfulam Road, Hong Kong (Hong Kong)  
Telefax: Int. + 2857-1586  
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[\*\*] V. V.-W. Y. dankt dem Research Grants Council, der Croucher Foundation und der University of Hong Kong für die finanzielle Unterstützung. P. K.-Y. Y. der University of Hong Kong für ein Graduiertenstipendium. – dppy = Diphenylpyridin-2-ylphosphan.