

langsam wasserfreies Aziridin<sup>[11]</sup> (360  $\mu$ L, 7.2 mmol) gegeben und die resultierende Lösung drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Aziridin im Vakuum entfernt, das Rohprodukt in H<sub>2</sub>O (1 mL) aufgenommen und mit Essigsäure neutralisiert. Die Lösung (jeweils 100  $\mu$ L) wurde auf eine Umkehrphasen-HPLC-Säule (Hypersil-ODS, 5  $\mu$ m, 120 Å, 250  $\times$  10 mm, Bischoff) aufgetragen und das Produkt mit einem linearen CH<sub>3</sub>CN-Gradienten (7  $\rightarrow$  10 % in 30 min, 2 mL min<sup>-1</sup>) in Triethylammoniumhydrogencarbonat-Puffer (0.1 M, pH 8.4) eluiert. Fraktionen, die das Produkt enthielten (Retentionszeit 11.3 min) wurden vereinigt, durch Gefriertrocknung auf ein Volumen von 5.5 mL (10.5 mm; berechnet mit  $\lambda$  = 260 nm,  $\epsilon$  = 15400 für Adenosin) konzentriert und bei -80 °C gelagert. Ausbeute 0.058 mmol (24 %). Vollständige Gefriertrocknung eines Aliquots lieferte **2** als farblosen Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8.36 (s, 1H, 2'-H), 8.30 (s, 1H, 8-H), 6.13 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H, 1'-H), 4.84 (dd = t, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1H, 2'-H), 4.46 (dd = t, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 1H, 3'-H), 4.35 (ddd = dt, <sup>3</sup>J = 4.6, 4.6, 6.7 Hz, 1H, 4'-H), 2.74 und 2.68 (AB-Teil eines ABX-Spektrums, <sup>3</sup>J = 4.3, 6.6 Hz, <sup>2</sup>J = 13.3 Hz, 2H, 5'-Ha, 5'-Hb), 1.85–1.74 (m, 2H, Aziridin-H), 1.49–1.40 (m, 2H, Aziridin-H); FAB-MS (Thioglycolsäure): *m/z* (%): 293 (100) [*M*<sup>+</sup>+H], 250 (4) [*M*<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N], 178 (11) [*B*<sup>+</sup>+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 167 (34), 165 (5), 164 (5) [*B*<sup>+</sup>+CH<sub>2</sub>O], 158 (36) [*M*<sup>+</sup>–B], 149 (78), 136 (91) [BH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 102 (23); B = deprotoniertes Adenin.

Enzymreaktion: Die Synthese, Reinigung und Hybridisierung von Oligodesoxynucleotiden und die Herstellung von *M*·*TaqI* wurden wie bereits beschrieben durchgeführt.<sup>[12]</sup> Die Enzymreaktion erfolgte in einer Lösung (500  $\mu$ L) aus *M*·*TaqI* (10  $\mu$ M), **3**·**4** (10  $\mu$ M), **2** (1 mM) und Tris-OAc (20 mM, pH 6.0; Tris = Tris(hydroxymethyl)aminomethan), KOAc (50 mM), Mg(OAc)<sub>2</sub> (10 mM) und Triton X-100 (0.01 %) bei 37 °C.

Eingegangen am 4. Mai 1998 [Z11817]

**Stichwörter:** Aziridine • DNA • Enzymkatalyse • Massenspektrometrie • Oligonucleotide

- [1] E. C. Webb, *Enzyme Nomenclature*, Academic Press, San Diego, **1992**.
- [2] W. A. Smit, M. Z. Krimer, E. A. Vorob'eva, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2451–2454.
- [3] D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599–619.
- [4] M. McClelland, *Nucleic Acids Res.* **1981**, *9*, 6795–6804.
- [5] S. M. Rink, M. S. Solomon, M. J. Taylor, S. B. Rajur, L. W. McLaughlin, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2551–2557.
- [6] S. C. Alley, K. A. Brameld, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2734–2741.
- [7] M. Tomasz, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 575–579.
- [8] R. W. Armstrong, M. E. Salvati, M. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3144–3145.
- [9] J. Labahn, J. Granzin, G. Schluckebier, D. P. Robinson, W. E. Jack, I. Schildkraut, W. Saenger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 10957–10961.
- [10] a) G. Schluckebier, M. O'Gara, W. Saenger, X. Cheng, *J. Mol. Biol.* **1995**, *247*, 16–20; b) S. Djordjevic, A. M. Stock, *Structure* **1997**, *5*, 545–558; c) W. Gong, M. O'Gara, R. M. Blumenthal, X. Cheng, *Nucleic Acids Res.* **1997**, *25*, 2702–2715.
- [11] a) S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, *21*, 2664–2669; b) S. Gabriel, R. Stelzner, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 2929–2938.
- [12] B. Holz, S. Klimasauskas, S. Serva, E. Weinhold, *Nucleic Acids Res.* **1998**, *26*, 1076–1083.
- [13] Der Ort der Modifikation wurde ferner durch enzymatische Fragmentierung des Duplex **5**·**4** mit Phosphodiesterase aus *Crotalus durissus*, Phosphodiesterase aus Kalbsmilz, DNase I und Alkalischer Phosphatase bestätigt. Die RP-HPLC-Analyse des Verdau ergab neben dC, dG, T, dA und dA<sup>Me</sup> das Vorhandensein einer weiteren Verbindung. Diese wurde isoliert und als positiv geladenes Ion bei *m/z* 544.6 im ESI-MS-Experiment detektiert. Die beobachtete Masse ist identisch mit der berechneten Molekülmasse eines protonierten, mit *N*-Adenosylaziridin modifizierten 2'-Desoxyadenosins.

## Langmuir-Blodgett-Filme von Einzelmolekül-Nanomagneten\*\*

Miguel Clemente-León, Hélène Soyer,  
Eugenio Coronado,\* Christophe Mingotaud,\*  
Carlos J. Gómez-García und Pierre Delhaès

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß einzelne Moleküle als nanometergroße Magnete dienen können.<sup>[1, 2]</sup> Die am gründlichsten untersuchten Einzelmolekül-Magnete sind die gemischtvalenten Mangancluster [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(Carboxylat)<sub>16</sub>] (Carboxylat = Acetat,<sup>[1, 3]</sup> Propionat,<sup>[4]</sup> Benzoat<sup>[5]</sup> und 4-Methylbenzoat<sup>[6]</sup>), die wir hier kurz als Mn<sub>12</sub> bezeichnen. Das gegenwärtige Interesse an dieser Art magnetischer Cluster ist hauptsächlich auf die starke magnetische Hysterese zurückzuführen, ähnlich der von Hartmagneten.<sup>[1b]</sup> Dies macht eine molekulare Bistabilität möglich, die einen Weg zur Informationsspeicherung auf molekularem Niveau eröffnet. Andererseits sind diese Nanomagnete einzigartige Studienobjekte, um das Tunneln eines Elektrons durch die Potentialbarriere zu verfolgen, die eine Spinorientierung von der anderen trennt – ein bedeutendes Problem in der Physik.<sup>[7–9]</sup> Die Verwendung der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik<sup>[10]</sup> ist ein eleganter Ansatz, um Moleküle in organisierten Mehrschichtfilmen anzuordnen. Zwar wurde diese Methode meistens eingesetzt, um organische Moleküle zu organisieren, doch zeigte sich kürzlich, daß anorganische Cluster<sup>[11]</sup> oder sogar aus ausgedehnten Schichten bestehende Feststoffe<sup>[12]</sup> auch als LB-Filme organisiert werden können. Wir berichten hier über die ersten LB-Filme aus den Einzelmolekül-Magneten Mn<sub>12</sub>. Diese Materialien enthalten gut organisierte magnetische Monoschichten aus Mn<sub>12</sub>-Clustern, die erwartungsgemäß eine ausgeprägte magnetische Hysterese aufweisen.

Bei den Mn<sub>12</sub>-Clustern wird der metallische Kern von einem internen Tetraeder aus vier Mangan(IV)-Ionen gebildet (jedes mit einem Spin von *S* = 3/2), der von acht Mangan(III)-Ionen mit *S* = 2 umgeben ist (Abb. 1).<sup>[1a]</sup> Im kristallinen Zustand tritt bei diesen neutralen Clustern bei 2 K eine Hysterese auf, wenn Koerzitivfelder in der Größenordnung von 1.5 T angelegt werden.<sup>[1b]</sup> Diese Hysterese ist molekülbedingt; sie geht auf die magnetischen Relaxationseigenschaften des Clusters zurück: Austauschwechselwirkungen innerhalb des Clusters führen zu einem Grundzustand mit hohem Spin (*S* = 10), der bei der Umkehrung der Magnetisierungsrichtung entlang der magnetischen Hauptachse auf eine

[\*] Prof. Dr. E. Coronado, M. Clemente-León, Dr. C. J. Gómez-García  
Dept. Química Inorganica. Univ. de Valencia  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot (Spanien)  
Fax: (+34) 96-386-4322  
E-mail: eugenio.coronado@uv.es

Dr. C. Mingotaud, H. Soyer, Dr. P. Delhaès  
Centre de Recherche Paul Pascal – CNRS  
Avenue A. Schweitzer, F-33600 Pessac (Frankreich)  
Fax: (+33) 556845600  
E-mail: mingotaud@axpp.crrp.u-bordeaux.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerio de Educación y Cultura (Förder-Nr. MAT 98-0880) und von der EU unterstützt. M.C.-L. dankt der Generalitat Valenciana für ein Doktorandenstipendium. Wir danken dem CICYT und der Generalitat Valenciana für die Zuschüsse, die den Kauf des SQUID-Magnetometers ermöglichten.

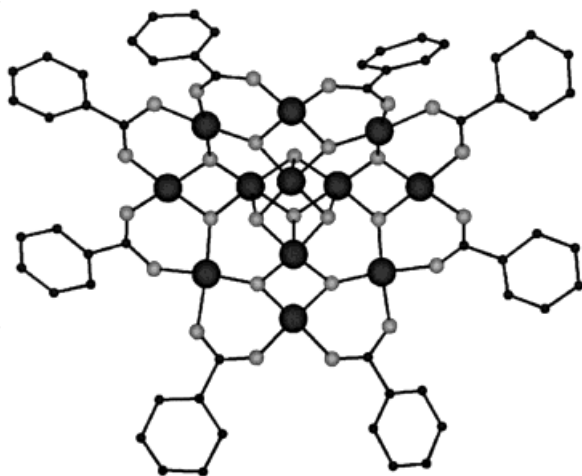


Abb. 1. Ansicht des  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Benzoat})_{16}]$ -Clusters, die die äquatorialen Phenylringe erkennen läßt. Die vier Wassermoleküle und die acht axialen Phenylgruppen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die größeren, dunklen Kreise stehen für die Mn-Ionen, die hellgrauen Kreise für die Sauerstoff- und die kleinen schwarzen Kreise für die Kohlenstoffatome.

thermische Barriere trifft. Dies hat eine extrem langsame Relaxation bei sehr tiefer Temperatur zur Folge.

Angesichts der interessanten Ergebnisse, die beim Aufbau von LB-Filmen aus Metalloxid-Clustern (d.h. Polyoxometallaten) erhalten wurden,<sup>[11]</sup> erscheint die Ausweitung der LB-Technik auf  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster sehr wünschenswert, um organisierte Filme der genannten Einzelmolekül-Magnete herzustellen. Es wurden zwei  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster eingesetzt: das Acetat- und das Benzoat-Derivat. Beim Spreiten auf der Gas-Wasser-Grenzfläche bilden die beiden Mangancluster keinen stabilen Langmuir-Film. Daher ist eine Mischung aus den Komplexen und einem Lipid notwendig, um eine Monoschicht zu erhalten, und wir setzten Behensäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$  oder Behenalkohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_2\text{OH}$  als Matrix ein. Im Fall von Behenalkohol zeigt sich durch Polarisationswinkel-Mikroskopie, daß  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster auf der organischen Schicht Kristallite bilden. Im Unterschied dazu bildet sich eine homogene Monoschicht, wenn Behensäure verwendet wird. Das resultierende molekulare System ist an der Gas-Wasser-Grenzfläche deutlich zweidimensional. Darüber hinaus ist der Langmuir-Film über längere Zeit stabil, wenn das Lipid:Cluster-Verhältnis groß genug ist (üblicherweise 5 oder größer). Verwendet man Behensäure, so ist es bei einem Oberflächen-Druck von  $30 \text{ mN m}^{-1}$  einfach, die Monoschicht auf ein festes hydrophobes Substrat zu übertragen. Man erhält dann einen Y-artigen LB-Film mit einem Transferverhältnis von nahezu 0.90–0.95.

Die Struktur dieser braunen LB-Filme wurde durch IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung untersucht. Neben den Banden bei 2920, 2851, 1472 und  $1463 \text{ cm}^{-1}$ , die den Streck- und Scherschwingungen der C-H-Bindungen zugeordnet werden, enthalten die IR-Spektren eine kleine, breite Bande bei ca.  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , die klar erkennbar wird, wenn die Konzentration der Cluster in der Monoschicht hoch genug ist. Diese Bande kommt von der Carboxylatgruppe und weist darauf hin, daß der Cluster tatsächlich innerhalb der Monoschichten verdünnt ist. Unabhängig von der Komplexkon-

zentration besteht bei dieser Bande kein deutlicher Dichroismus. Ein solches Ergebnis ist angesichts der nahezu isotropen Verteilung der Carboxylatgruppen um den  $\text{Mn}_{12}$ -Kern nicht überraschend. Im Unterschied dazu sind die IR-Banden der Alkylketten dichroitisch. Der Neigungswinkel der hydrophoben Enden ist dann einfach zu ermitteln: Er liegt bei der reinen Matrix und auch bei den organisch/anorganischen Mischungen nahe bei  $22\text{--}24^\circ$ . Daraus schließen wir, daß der Mangancluster die Organisation der Matrix nicht sehr modifiziert.

Bei der Röntgenbeugung besteht eine kontinuierliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexes innerhalb der ursprünglichen Schicht. Bei niedrigen Konzentrationen des Benzoatclusters (Verhältnis Lipid:Cluster  $>20$ ) stellt man einen bis drei Bragg-Peaks fest. In diesem Fall liegen die Bragg-Peaks auf derselben Position wie die der LB-Filme der reinen Behensäure, was einer Periodizität von ca.  $53.5 \text{ \AA}$  entspricht. Allerdings ist die Intensität aller Peaks geringer, und sie sind viel breiter als im ursprünglichen Film. Dies zeigt, daß die organische Schichtstruktur noch erhalten bleibt, sich die Kohärenzlänge in der Substanz aber infolge der Insertion des anorganischen Clusters erniedrigt hat.<sup>[13]</sup> Interessanterweise sind die der Periodizität der Behensäure entsprechenden Bragg-Peaks sehr schwach, wenn die Konzentration des Komplexes groß genug ist (üblicherweise bei einem Verhältnis Lipid:Cluster  $\leq 10$ ), man beobachtet aber einen neuen, einer Periodizität von  $72 \pm 2 \text{ \AA}$  entsprechenden Peak. Bei Berücksichtigung der Scheibenform des Benzoatclusters mit einem van-der-Waals-Durchmesser von ca.  $22.5 \text{ \AA}$  und einer Dicke von ca.  $18 \text{ \AA}$ <sup>[5]</sup> entspricht ein solcher Abstand der Intercalation einer Monoschicht aus Clustern in eine Behensäure-Doppelschicht. Angesichts dieser Abstände sollten die Cluster vorzugsweise in axialer Richtung senkrecht zur Schichtebene orientiert sein. Wir schließen daraus, daß der Organisationsgrad der Cluster innerhalb der Filme sehr vom Verhältnis Lipid:Cluster abhängt. Ist das Verhältnis höher, erhält man isolierte Cluster oder partielle Cluster-Monoschichten; liegt das Verhältnis im Bereich von 10:1 bis 5:1, ergeben sich lamellare Strukturen, bei denen die Cluster in gut definierten Monoschichten organisiert sind (Abb. 2).

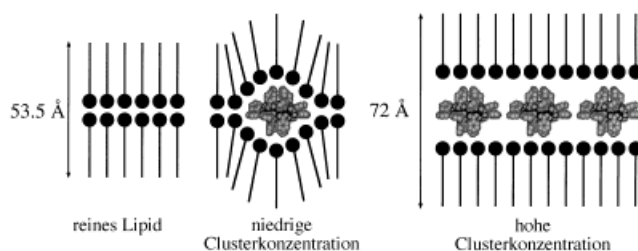


Abb. 2. Anordnungen der Y-artigen Langmuir-Blodgett-Filme, die bei verschiedenen Lipid:Cluster-Verhältnissen gebildet werden.

Nachdem ca. 300 Schichten auf eine diamagnetische Mylar-Trägerschicht aufgebracht worden waren, wurden die magnetischen Eigenschaften der LB-Filme gemessen. Daten der magnetischen Suszeptibilität lieferten Informationen über die Zusammensetzung der LB-Filme. Durch einen Vergleich mit

dem kristallinen Ausgangssalz kann man errechnen, wie viele  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster innerhalb des LB-Films eingeschlossen sind. Wenn der Substratbereich und die Zahl der aufgetragenen Schichten bekannt sind, kann man die Dichte der Cluster innerhalb einer Schicht und den effektiven Durchmesser pro Cluster abschätzen. So ergibt sich bei den 10:1- und 5:1-Filmen eine geschätzte Größe des effektiven Durchmessers des innerhalb der Schicht liegenden Benzoatclusters von ca.  $22 \pm 2 \text{ \AA}$ . Dies paßt gut zum tatsächlichen Wert (siehe oben) und zeigt, daß die Cluster dicht gepackt sind. Bei Filmen, deren Clusterkonzentration niedriger ist (Verhältnis 20:1), sind die effektiven Durchmesser größer als  $80 \text{ \AA}$ , was mit der Dispersion der Cluster innerhalb der organischen Schichten übereinstimmt, wie man aus den Röntgenbeugungsdaten schließen kann.

Das bemerkenswerteste Ergebnis der magnetischen Messungen sind die Daten zur Magnetisierung bei Temperaturen unter und oberhalb der Temperatur, bei der Hysterese auftritt (4 K). Wie beim kristallinen Ausgangssalz wird beim Benzoatfilm eine merkliche Hystereseschleife erhalten (Abb. 3),

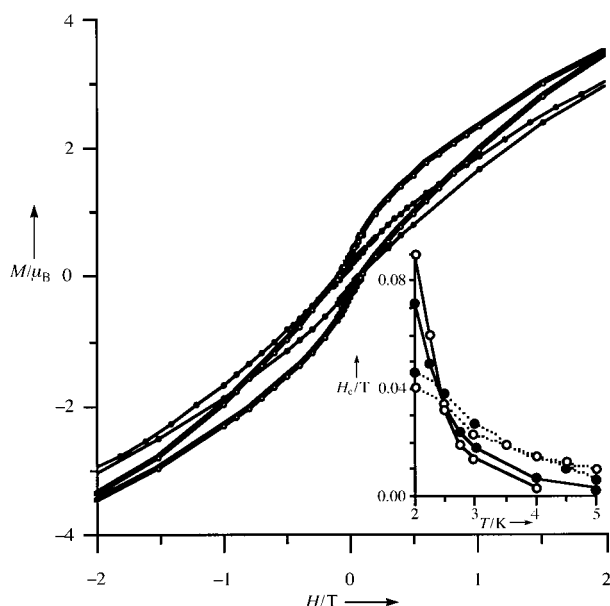


Abb. 3. Hystereseschleifen des Langmuir-Blodgett-Films bei 2 K, der aus dem  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{Benzoat})_{16}]$ -Cluster und Behensäure bei einem Lipid:Cluster-Verhältnis von 10:1 hergestellt wurde;  $H$ -Feld senkrecht (fette Linien) und parallel (dünne Linien) zur Filmschicht. Einschub: Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes bei den LB-Filmen des Benzoat- (durchgezogene Linien) und Acetatclusters (gestrichelte Linien). Die schwarzen und weißen Kreise beziehen sich auf die Ausrichtung des LB-Films in bezug auf das angelegte Feld (parallel bzw. senkrecht).

wenn das Koerzitivfeld ca. 0.1 T bei 2 K beträgt (0.06 T beim Acetatfilm). Sie verschwindet, wenn die Temperatur auf 4 K erhöht wird (siehe Einschub), aber die Magnetisierung hat, anders als bei den Kristallen, bei 5 T noch längst keine Sättigung erreicht. Dieses Ergebnis gilt für alle untersuchten Filme. Wir stellten ebenfalls fest, daß die Form der Schleife von der Ausrichtung des Films bezüglich des angelegten  $H$ -Felds (Abb. 3) abhängt. So ist die Schleife weicher, wenn  $H$

parallel zur Ebene der magnetischen Monoschicht steht, als wenn  $H$  senkrecht ist. Eine solche Anisotropie ist ein weiterer Hinweis auf die bevorzugte Orientierung der Cluster innerhalb der Schichten (wobei die magnetische Hauptachse des Clusters senkrecht zur Monoschicht ist). Andererseits bleiben die magnetischen Eigenschaften völlig unverändert, wenn der Film in Anwesenheit eines polarisierenden Feldes von 5 T gekühlt wird. Dies zeigt, daß anders als bei den Ergebnissen bei kristallinen Pulvern und gefrorenen Gläsern<sup>[5]</sup> das Feld die Cluster bei den LB-Filmen überhaupt nicht ausrichten kann. Schließlich muß noch angemerkt werden, daß sich das Koerzitivfeld bei 2 K um eine Größenordnung verringert, wenn wir vom Kristall zum Film übergehen. Ein solcher Unterschied ist sicherlich auf die unterschiedliche Spindynamik des  $\text{Mn}_{12}$ -Clusters in diesen zwei Medien zurückzuführen, da er in ihnen verschiedenen Umgebungen und Packungen ausgesetzt ist. Die magnetische Relaxation im  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster kann sogar stark von seiner Umgebung beeinflusst werden. Beispielsweise wurde gezeigt, daß die Anwesenheit paramagnetischer Spezies um den Cluster herum zu einer Erhöhung der Relaxation führt.<sup>[14]</sup>

Kürzlich wurde über ein Beispiel eines magnetischen LB-Films berichtet, der bei einem Koerzitivfeld von 0.02 T schwache Hysterese aufweist.<sup>[12]</sup> In diesem Fall hat die Hysterese allerdings eine kooperative Ursache; sie ist eine Folge der magnetischen Ordnung, die in einer polymeren Manganphosphonat-Schicht auftritt, die im festen Zustand schwach ferromagnetisch ist. Ein solcher Ansatz zur Herstellung von magnetischen LB-Filmen mit dem Ziel, Filme mit einem magnetischen „Gedächtnis“ zu konstruieren, bringt die Schwierigkeit mit sich, strukturell geordnete, polymere Schichten in Lösung zu bilden. Die molekulare Ursache der Hysterese in den LB-Filmen von Einzelmolekül-Magneten, über die wir hier berichten, umgeht diese Schwierigkeiten und eröffnet einen sehr effizienten und einfachen Weg zum Design gut organisierter molekularer Multischichten mit nützlichen magnetischen Eigenschaften.

### Experimentelles

Die Mangankomplexe wurden nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[5]</sup> Analysen und magnetische Messungen bestätigten ihre Identität und Reinheit. Behensäure und Behenalkohol wurden von Fluka bezogen (Reinheit > 99%). Als Lösungsmittel für das Spreiten wurde Chloroform (HPLC-Reinheit, Prolabo) verwendet. Lösungen der Mangankomplexe (Konzentration ca.  $10^{-4}$ – $10^{-5} \text{ M}$ ) und der Lipide (Konzentration ca.  $10^{-3} \text{ M}$ ) wurden während der Versuche bei  $-18^\circ\text{C}$  gehalten, um das Verdunsten des Lösungsmittels zu verlangsamen. Die aufgebauten Filme wurden durch die Methode des vertikalen Anhebens unter Verwendung einer bei Raumtemperatur im kontinuierlichen trockenen Stickstoffstrom arbeitenden ATEMETA-Wanne erhalten. Eine stufenweise Kompression der Monoschicht wurde durchgeführt. Nach jeder Steigerung des Oberflächendrucks wurden dem System 10–30 min zur Gleichgewichtseinstellung gegeben. In der Regel wurden Schritte von  $2 \text{ mNm}^{-1}$  gewählt. Die Subphase war Wasser (Q-Qualität, Millipore) mit einem spezifischen Widerstand von mehr als  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Die Eintauchgeschwindigkeit wurde in der Regel auf  $0.5 \text{ cmmin}^{-1}$  eingestellt. Die Filme wurden für die IR-Messungen auf optisch poliertes Calciumfluorid (das vorher mit drei Monoschichten Behensäure beschichtet worden war), für Röntgen-Kleinwinkelstreuexperimente auf eine optisch polierte und silanisierter Glasunterlage und für die SQUID-Messungen auf eine diamagnetische Mylar-Schicht übertragen.

IR-Spektren wurden auf einem Nicolet-FTIR-750-Spektrometer aufgenommen. Um die Ausrichtung der Lipidmoleküle in den LB-Filmen zu

ermitteln, wurde der lineare Dichroismus im IR-Bereich genutzt. In einem ersten Spektrum wurde das eindringende Licht senkrecht zur Normalen des Substrats orientiert; in einem zweiten bildete der einfallende IR-Strahl mit der Normalen des Substrats einen Winkel von 60°. Der Winkel zwischen der Normalen des Substrats und des Übergangsdipolmomentes kann dann aus  $\beta$  ermittelt werden;<sup>[15]</sup>  $\beta$  ist definiert als das Verhältnis der IR-Absorptionen beider Spektren.

Röntgenbeugungsmuster wurden mit einem konventionellen Generator (Kristalloflex, Siemens) erhalten, der eine nichtmonochromatisierte, linienfokussierte Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung aussendet. Dieser Strahl durchdringt die Probe, die vertikal befestigt und während der Bestrahlung in Schwingungen versetzt wird. Die integrierten Intensitäten der Bragg-Reflexe wurden mit einem positionsempfindlichen Kurvendetektor vom Typ INEL CPS 120 (mit einer Auflösung von 0.1° in 2 $\theta$ ) gesammelt, der zur Reflexzuordnung an einem IBM-Computer angeschlossen war.

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL) zwischen 2 und 300 K durchgeführt. Für Experimente dieser Art wurden ca. 300 Schichten auf einer diamagnetischen Mylar-Schicht (0.075  $\times$  5  $\times$  15 mm) aufgebracht. Der anschließende Vorgang zur Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde bereits beschrieben.<sup>[11]</sup> Die Hystereseschleifen wurden in ca. 5 h aufgenommen. Jede Schleife enthält 180 Datenpunkte. Bei allen Datenpunkten wurde zu deren Stabilisierung eine Zeit von ca. 2 min benötigt. Die Fehler liegen bei den Magnetisierungsdaten zwischen 1 und 5%.

Eingegangen am 13. Mai 1998 [Z11851]

**Stichwörter:** Cluster • Dünne Filme • Einzelmolekül-Magnete • Magnetische Eigenschaften • Monoschichten

- [1] a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054–1058; b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143.
- [2] a) „Magnetism: A supramolecular function“: D. N. Hendrickson, D. M. Adams, C.-C. Wu, S. M. J. Aubin, *NATO ASI Ser. C* **484** **1996**, 357–382; G. Christou, *NATO ASI Ser. C* **484** **1996**, 383–409; b) S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746–7754; c) Z. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1998**, 721–722.
- [3] M. R. Cheesman, V. S. Oganessian, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. J. Thomson, *Chem. Commun.* **1997**, 1677–1678.
- [4] H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301–317.
- [5] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804–1816.
- [6] S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1997**, 2239–2240.
- [7] J. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830–3833.
- [8] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145–147.
- [9] B. Schwarzschild, *Phys. Today* **1997**, 17–19.
- [10] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston, **1991**.
- [11] M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaes, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1143–1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1114–1116.
- [12] C. T. Seip, G. E. Granroth, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7084–7094.
- [13] J. Reiche, U. Pietsch, H.-P. Fink, H. Lemmetuinen, *Acta Polym.* **1992**, 43, 206.
- [14] K. Takeda, K. Awaga, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 14560–14565.
- [15] M. Vandevyver, A. Barraud, A. Ruaudel-Teixier, P. Maillard, C. Gianotti, *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.

## Eine neue radikalische Allylierung von Dithiocarbonaten\*\*

Béatrice Sire, Stéphanie Seguin und Samir Z. Zard\*

Im Unterschied zu radikalischen Cyclisierungen, die die Herstellung polycyclischer Systeme revolutioniert haben, hatten intermolekulare radikalische Additionen nur einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die organische Synthese.<sup>[1]</sup> Dies ist hauptsächlich auf die Schwierigkeiten bei der Vermeidung konkurrierender bimolekularer Nebenreaktionen zurückzuführen, die im Falle des intramolekularen Prozesses durch einen hohen Verdünnungsgrad (z. B. durch die langsame Zugabe eines Reagens mit einer Spritze) unterdrückt werden können. Das Problem bei Reaktionen mit Zinnreagentien besteht z. B. darin, eine Wasserstoffatomübertragung auf das Radikal zu verhindern, bevor dieses an das Olefin addiert. Eine besondere Ausnahme bildet die Allylierung mit Allyltriorganozinn.<sup>[2]</sup> In diesem Fall ist der Allylübertragungsschritt derjenige, bei der das kettenverlängernde Zinnradikal zurückgebildet wird. Obwohl dieser Schritt im Vergleich zu anderen Radikalreaktionen nicht sehr schnell ist,<sup>[3]</sup> finden keine nennenswerten Nebenreaktionen statt. Der Nachteil dieser durchaus verbreiteten und nützlichen intermolekularen C-C-Verknüpfungsmethode besteht wie bei Methoden mit Zinnreagentien ganz allgemein im Zinn selbst: Zinnverbindungen sind teuer, und die Entfernung toxischer Organozinnverunreinigungen ist schwierig.<sup>[4]</sup> Dies sind auch die wichtigsten Faktoren, die die Anwendung von Zinnreagentien im großen Maßstab in der Pharmaindustrie einschränken. Die analogen Organosilane oder Organogermane<sup>[5]</sup> sind sowohl teurer als auch weniger reaktiv. Die  $\beta$ -Spaltung der C-Si- und der C-Ge-Bindung im radikalischen Addukt verläuft deutlich langsamer als die der C-Sn-Bindung. Allylarylsulfone und -sulfide wurden auf ihre Eignung als allylierende Verbindungen hin untersucht. Aber auch diese Methode verlangt eine stöchiometrische Menge einer Organozinn- oder Distannanverbindung, um aus dem Substrat das Radikal zu bilden.<sup>[6]</sup>

Kürzlich konnten wir zeigen, daß eine radikalische Allylierung ausgehend von aliphatischen Iodiden unter Verwendung von Ethylallylsulfon möglich ist, ohne Zinn oder ein anderes Schwermetall einsetzen zu müssen.<sup>[7]</sup> Aliphatische Iodide sind jedoch häufig instabil und empfindlich (z. B. anomere Iodidgruppen bei Zuckern) und werden leicht durch eine Vielzahl ionischer Substitutionen und Eliminierungen abgebaut.<sup>[8]</sup> Bromide und Chloride sind zwar unempfindlicher, reagieren aber zu langsam mit Ethylradikalen, um die Kettenreaktion in Gang zu halten. Wir hofften, diese Schwierigkeiten durch den Ersatz des Iodids durch eine Dithiocarbonatgruppe (Xanthat) umgehen zu können. Das Xanthat weist eine ausreichende Affinität

[\*] Dr. S. Z. Zard,<sup>[+]</sup> Dr. B. Quiclet-Sire, S. Seguin  
Institut de Chimie des Substances Naturelles  
F-91198 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)  
Fax: (+33)1-69-07-72-47

[+] Weitere Adresse:  
Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS  
Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33)1-69-33-30-10

[\*\*] Wir danken Thi-My Ly für die Herstellung von **1e**.