

regten (3) bzw. (4) gedeutet werden:  $D + A_T^* \rightarrow [D A_T^*] \xrightarrow{h\nu_{CT}^*} [\dot{D}^+ \dot{A}^-]$ . Dies wäre der erste Nachweis einer CT-Bande einer Elektronenüberführung von einem Donor auf einen triplett-angeregten Acceptor [6].

Die Energie der CT\*-Absorption kann nach

$$h\nu_{CT}^* \approx IE(D) - EA(A_T^*) - E_C \quad (1)$$

abgeschätzt werden. —  $IE(D)$ : Ionisierungsenergie des solvatisierten Donors;  $EA(A)$ : Elektronenaffinität des solvatisierten Acceptors im Grundzustand,  $EA(A_T^*)$ : im T-angeregten Zustand;  $E_C$ : Coulomb-Wechselwirkungsenergie im Ionenpaar  $[\dot{D}^+ \dots \dot{A}^-]_{soln}$ ;  $E_{00}(S_0 \rightarrow T_1)$ : T-Anregungsenergie des Acceptors;  $EA(A_T^*) = EA(A) + E_{00}(S_0 \rightarrow T_1)$ .

$IE(P\ddot{A}) = 9.3 \text{ eV}$  [7];  $EA(3) = 0.55$ ,  $EA(4) = 0.85 \text{ eV}$  [4];  $E_{00}(S_0 \rightarrow T_1) = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 2.85 \text{ eV}$  für (3) und (4);  $EA(3)_T^* = 3.4 \text{ eV}$ ;  $EA(4)_T^* = 3.7 \text{ eV}$ .

Aus  $\tilde{\nu}_{CT} = 29 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (3.6 eV) des  $n, \pi$ -Komplexes ( $P\ddot{A}$ )-Tetracyanäthylen (5) erhält man mit  $EA(5) = 2.0 \text{ eV}$  [4]  $E_C = 3.7 \text{ eV}$  nach  $E_C \approx IE(P\ddot{A}) - EA(5) - h\nu_{CT}$ . Bei Verwendung dieses Wertes resultiert aus Gl. (1):  $\tilde{\nu}_{CT1}^*(P\ddot{A}) \cdot (3)_T^* \approx 17.7 \cdot 10^3$  und  $\tilde{\nu}_{CT1}^*(P\ddot{A}) \cdot (4)_T^* \approx 15.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Die so berechneten Werte  $\tilde{\nu}_{CT1}^*$  liegen — im Rahmen der Ungenauigkeit einer solchen Abschätzung — im Frequenzbereich der langwelligen CT\*-Bande (Abb. 1:  $e_1, f_1$ ).

Die Energiedifferenz der Absorptionsbanden (Abb. 1:  $e_1, e_2$  sowie  $f_1, f_2$ ) stimmt gut überein mit der Anregungsenergie  $E_{00}(T_1 \rightarrow T_2)$  des Acceptors ( $\approx 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ). Daher kann man vermuten, daß die kurzwellige Absorptionsbande (Abb. 1:  $e_2, f_2$ ) auch eine CT-Bande der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{CT2}^*$  ist gemäß:  $h\nu_{CT2}^* = h\nu_{CT1}^* + E_{00}(T_1 \rightarrow T_2)$ .

In Anbetracht der geringen Genauigkeit derartiger Abschätzung bedarf es aber zur sicheren Deutung der kurzwelligen CT\*-Absorptionsbande noch einer detaillierten experimentellen Untersuchung (z. B.  $\frac{1}{2}$  Polarisationsmessungen).

Eingegangen am 23. Februar 1970 [Z 170]

[\*] Prof. Dr. G. Briegleb und Dr. H. Schuster  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Markusstraße 9–11

[1] G. Briegleb, H. Schuster u. W. Herre, Chem. Physics Letters 4, 53 (1969).

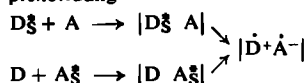
[2] G. Briegleb u. H. Schuster, Angew. Chem. 81, 790 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 771 (1969).

[3] In extenso: G. Briegleb u. H. Schuster, Z. Naturforsch. a, im Druck.

[4] G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 617 (1964).

[5] H. Leonhardt u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 791 (1963).

[6] Untersuchungen im Zusammenhang mit Fluoreszenzlöschung erbrachten den Nachweis einer direkten Elektronenüberführung ohne  $h\nu$ -Zufuhr über eine intermolekulare Komplexbildung



eines singulett-angeregten Donor- bzw. Acceptor-Moleküls mit einem Acceptor- bzw. Donor-Molekül im Grundzustand. Vgl. z. B.: H. Knibbe, D. Rehm u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 839 (1969), und dort zit. Lit.

[7] R. W. Kiser: Tables of Ionization Potentials. Kansas State Univ., Manhattan, Kansas 1962.

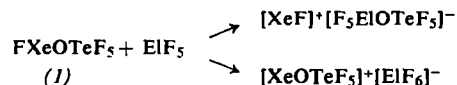
## Xenon(II)-fluorid-pentafluororthotellurat als Fluorid-Donor: $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$

Von Friedrich Sladky[\*]

Xenondifluorid reagiert mit Pentafluororthotellursäure unter HF-Abspaltung entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis zu Xenon(II)-fluorid-pentafluororthotellurat [1]

(1) und Xenon-bis(pentafluororthotellurat) [2]. Mit Fluorid-Acceptoren vom Typ  $ElF_5$  (z. B.  $El = As$  oder Edelmetall) bildet es die Salze  $[XeF]^+ [ElF_6]^-$ ,  $[XeF]^+ [El_2F_{11}]^-$  und  $[Xe_2F_3]^+ [ElF_6]^-$  [3].

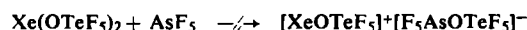
Für eine Umsetzung von (1) mit  $ElF_5$  im Verhältnis 1 : 1 sind zwei Reaktionswege denkbar:



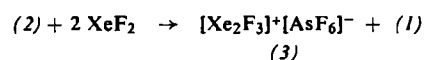
Das Verhalten von (1) gegenüber  $BF_3$ ,  $PF_5$  und  $AsF_5$  wurde untersucht. Mit  $BF_3$  oder  $PF_5$  findet keine Reaktion statt. Aus dem bei Raumtemperatur flüssigen (1) und  $AsF_5$  im Überschuß entsteht jedoch sofort unter mäßiger Erwärmung ein hellgelbes 1:1-Addukt,  $F_p = 160^\circ C$  (in Glaskapillaren unter teilweiser Zers.), das sich im Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  Torr) sehr langsam, aber unzersetzt sublimieren läßt.

Das Raman-Spektrum (He-Ne-Laser) des Produkts ist charakteristisch für ein Hexafluoroarsenat —  $AsF_6^-$  ( $O_h$ ):  $\nu_1 = 668 \text{ sst}$ ,  $\nu_2 = 596 \text{ s}$ ,  $\nu_3 = 385 \text{ m cm}^{-1}$  — in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des Hexafluoroarsenats (3) ( $\nu_1 = 683 \text{ sst}$ ,  $\nu_2 = 575 \text{ s}$ ,  $\nu_3 = 369 \text{ m cm}^{-1}$ ) [3], dessen Struktur durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse gesichert ist [4]. Die Bande  $\nu_{Xe-F}$ , im Raman-Spektrum von (1) bei  $520 \text{ cm}^{-1}$ , tritt nicht mehr auf. Demnach ist das 1 : 1-Addukt als das Salz  $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$  (2) zu formulieren.

Mit zunehmender Elektronegativität des zweiten Liganden in  $F_5TeO$ -substituierten Xenon(II)-Verbindungen, d. h. mit wachsendem Kationencharakter der  $XeOTeF_5$ -Gruppe wird eine Verschiebung der  $Xe-O$ -Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen beobachtet:  $\nu_{Xe-O} \text{ (cm}^{-1}\text{): } Xe(OTeF_5)_2 \text{ 434; } FXeOTeF_5 \text{ 457; } XeOTeF_5^+ \text{ 477}$ . In verstärktem Maße wurde diese Tendenz schon beim Übergang  $XeF_2 \rightarrow XeF^+$  festgestellt; die  $XeF$ -Valenzkraftkonstante ist im Kation um ca. 30% größer [3].  $Xe(OTeF_5)_2$  reagiert auch oberhalb des Schmelzpunktes nicht mit  $AsF_5$ .

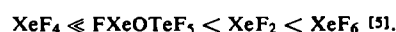


Die Fluorid-Donorstärken von (1) und  $XeF_2$  scheinen zunächst ähnlich zu sein. Beide Verbindungen geben  $F^-$  an  $AsF_5$ , aber nicht an die schwächeren Acceptoren  $BF_3$  und  $PF_5$  ab.  $XeF_2$  vermag jedoch (1) zu verdrängen:



Die Reaktion ist bei  $60^\circ C$  quantitativ. Das monoklin kristallisierende Salz (3) wurde anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert; (2) hingegen ist nach vorläufigen Pulver- und Buerger-Präzessionsaufnahmen orthorhombisch.

Derzeit gilt als relative Ordnung der Fluorid-Donorstärken von Xenonverbindungen:



### Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen wurden in einem Monel-System tensimetrisch und in leicht wägbaren Reaktionsgefäßen (Kel-F) gravimetrisch verfolgt.

2.319 g (5.96 mmol)  $FXeOTeF_5$  werden mit einem mehrfachen Überschuß von Arsenpentafluorid ( $\approx 1400$  Torr) bei  $60^\circ C$  während mehrerer Stunden umgesetzt. Nach dem Abpumpen von  $AsF_5$  konnten 3.333 g  $[XeOTeF_5]^+ [AsF_6]^-$  isoliert werden. Ausbeute: 90%.

Eingegangen am 2. März 1970 [Z 171]

[\*] Dr. F. Sladky  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität  
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

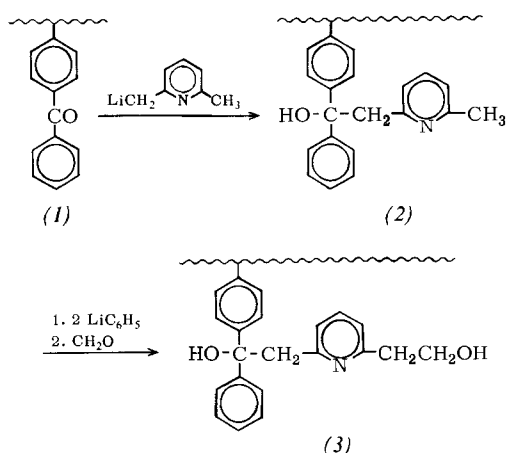
- [1] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 373 (1969).  
 [2] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81, 536 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 523 (1969).  
 [3] F. Sladky, P. A. Bulliner u. N. Bartlett, *J. chem. Soc. A* 1969, 2179.  
 [4] F. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. DeBoer u. A. Zalkin, *Chem. Commun.* 1968, 1048.  
 [5] N. Bartlett u. F. Sladky, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5316 (1968).

## Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten an einem polymeren Träger mit 2-( $\alpha$ -Pyridyl)-äthanol als funktioneller Gruppe

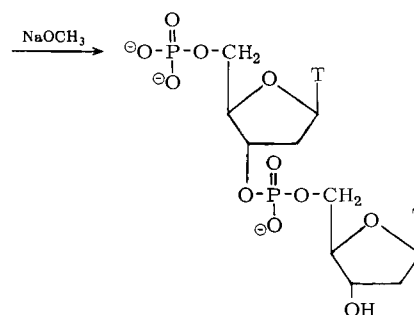
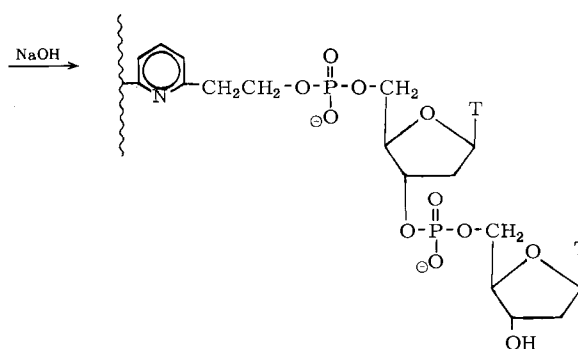
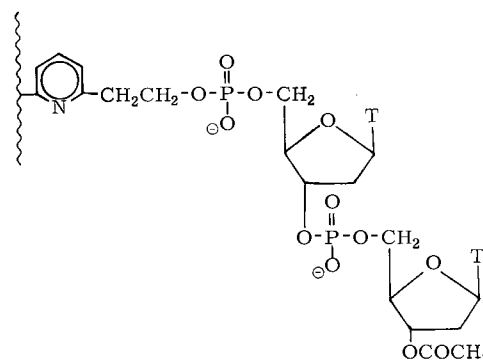
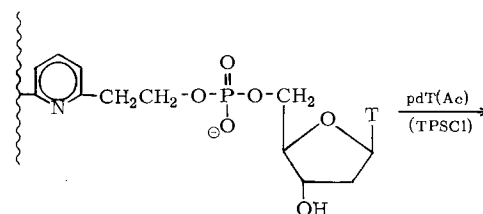
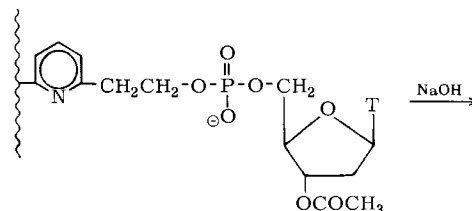
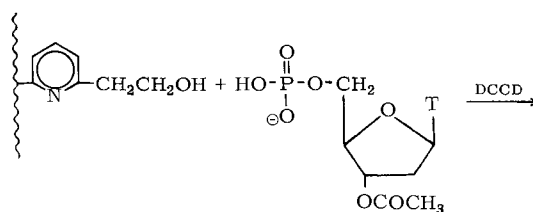
Von Wolfgang Freist und Friedrich Cramer<sup>[\*]</sup>

Bei Synthesen von Oligonucleotiden an polymeren Trägern wurden die Nucleotide meist über die 5'-OH-Gruppe mit dem Polymeren verknüpft, so daß man nach Abspaltung vom Träger Oligonucleotide mit freier 5'-OH-Gruppe erhielt<sup>[1]</sup>. Die Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten ist bisher nur an einem Träger bis zum Trinucleotid beschrieben worden<sup>[2]</sup>.

Wir haben einen neuen polymeren Träger für die Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten dargestellt, der die 2-( $\alpha$ -Pyridyl)äthanol-Gruppierung als „Phosphataufhänger“ (vgl.<sup>[3]</sup>) in einem zu 6% vernetzten, makroporösen Polystyrol enthält. Das zu 23% benzylierte Polystyrol (1) wird zunächst mit einem Gemisch aus äquivalenten Mengen Phenyllithium und 2,6-Lutidin umgesetzt, wobei Lutidyllithium an die CO-Gruppe addiert wird (2). Zu (2) gibt man dann zwei Äquivalente Phenyllithium, so daß außer den H-Atomen der Hydroxygruppen noch eines in den Seitenketten der Pyridinringe gegen Lithium ausgetauscht werden kann, und setzt anschließend mit Formaldehyd um (3)<sup>[\*\*]</sup>. Etwa 20% der Phenylgruppen des Trägers werden so in funktionelle Gruppen umgewandelt.



Zur Synthese von Oligothymidylsäuren wurde der Träger in Pyridin durch Umsetzung mit 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphat und Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) mit 0.2 mmol Nucleotid pro g Polymerem beladen<sup>[\*\*\*]</sup>, die 3'-O-Acetylgruppen mit 2 N NaOH/Pyridin (1:1) abgespalten und unter Einwirkung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid (TPSCl) mit 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphat kondensiert<sup>[\*\*\*]</sup>. Die Abspaltung der Nucleotide vom Träger gelang mit 2 N NaOCH<sub>3</sub> in Methanol/Pyridin (1:1). Oligothymidylsäuren wurden so bis zum Hexanucleotid synthetisiert.



T = Thymin