

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

Die Energie der CT*-Absorption kann nach

$$hv_{CT^*} \approx IE(D) - EA(A_T^*) - EC \quad (1)$$

abgeschätzt werden. — $IE(D)$: Ionisierungsenergie des solvatisierten Donors; $EA(A)$: Elektronenaffinität des solvatisierten Acceptors im Grundzustand, $EA(A_T^*)$: im T-angeregten Zustand; EC : Coulomb-Wechselwirkungsenergie im Ionenpaar $[D^+ \dots A^-]_{\text{solv}}$; $E_0(S_0 \rightarrow T_1)$: T-Anregungsenergie des Acceptors; $EA(A_T^*) = EA(A) + E_0(S_0 \rightarrow T_1)$.

$IE(PA) = 9.3 \text{ eV}$ [7]; $EA(3) = 0.55$, $EA(4) = 0.85 \text{ eV}$ [4]; $E_0(S_0 \rightarrow T_1) = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} = 2.85 \text{ eV}$ 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,π-Komplexes (PA)-Tetracyanäthylen (5) erhält man mit $EA(5) = 2.0 \text{ eV}$ [4] $EC = 3.7 \text{ eV}$ nach $EC \approx IE(PA) - EA(5) - hv_{CT}$. Bei Verwendung dieses Wertes resultiert aus Gl. (1): $\tilde{\nu}_{CT_1^*}(PA) \cdot (3)_T^* \approx 17.7 \cdot 10^3$ und $\tilde{\nu}_{CT_1^*}(PA) \cdot (4)_T^* \approx 15.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Die so berechneten Werte $\tilde{\nu}_{CT_1^*}$ 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 $E_0(T_1 \rightarrow T_2)$ 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 $\tilde{\nu}_{CT_2^*}$ ist gemäß: $hv_{CT_2^*} = hv_{CT_1^*} + E_0(T_1 \rightarrow T_2)$.

In Anbetracht der geringen Genauigkeit derartiger Abschätzung bedarf es aber zur sicheren Deutung der kurzwelligen CT₂^{*}-Absorptionsbande noch einer detaillierten experimentellen Untersuchung (z.B. 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 hv-Zufuhr über eine intermolekulare Komplexbildung

$D \ddagger + A \rightarrow |D \ddagger A| \xrightarrow{|D^+ A^-|}$
 $D + A \ddagger \rightarrow |D A \ddagger| \xrightarrow{|D^+ A^-|}$

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.

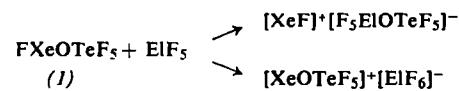
Xenon(II)-fluorid-pentafluoroorthotellurat als Fluorid-Donor: $[XeOTeF_5]^+[AsF_6]^-$

Von Friedrich Sladky [*]

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

(1) und Xenon-bis(pentafluoroorthotellurat) [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].

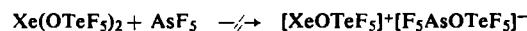
Für eine Umsetzung von (1) mit ElF_5 im Verhältnis 1 : 1 sind zwei Reaktionswege denkbar:



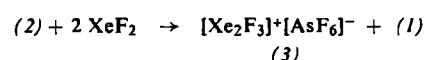
Das Verhalten von (1) gegenüber BF_3 , PF_5 und AsF_5 wurde untersucht. Mit BF_3 oder PF_5 findet keine Reaktion statt. Aus dem bei Raumtemperatur flüssigen (1) und AsF_5 im Überschuß entsteht jedoch sofort unter mäßiger Erwärmung ein hellgelbes 1:1-Addukt, $F_p = 160^\circ C$ (in Glaskapillaren unter teilweiser Zers.), das sich im Ölumpenvakuum (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): $v_1 = 668 \text{ sst}$, $v_2 = 596 \text{ s}$, $v_5 = 385 \text{ m cm}^{-1}$ — in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des Hexafluoroarsenats (3) ($v_1 = 683 \text{ sst}$, $v_2 = 575 \text{ s}$, $v_5 = 369 \text{ m cm}^{-1}$) [3], dessen Struktur durch Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse gesichert ist [4]. Die Bande ν_{Xe-F} , im Raman-Spektrum von (1) bei 520 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: ν_{Xe-O} (cm^{-1}): $Xe(OTeF_5)_2$ 434; $FxeOTeF_5$ 457; $XeOTeF_5^+$ 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 .

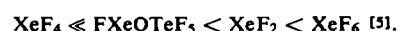


Die Fluorid-Donorstärken von (1) und XeF_2 scheinen zunächst ähnlich zu sein. Beide Verbindungen geben F^- an AsF_5 , aber nicht an die schwächeren Acceptoren BF_3 und PF_5 ab. XeF_2 vermag jedoch (1) zu verdrängen:



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:

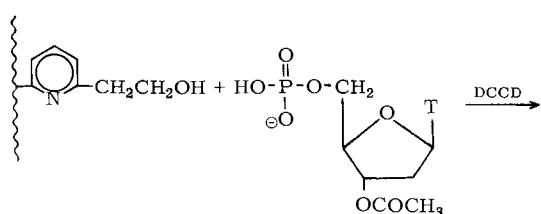
Alle Reaktionen wurden in einem Monel-System tensimetrisch und in leicht wägbaren Reaktionsgefäß (Kel-F) gravimetrisch verfolgt.

2.319 g (5.96 mmol) $FxeOTeF_5$ werden mit einem mehrfachen Überschuß von Arsenpentfluorid (≈ 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).

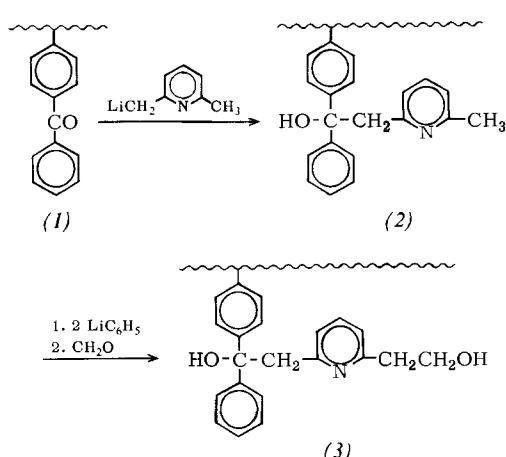


Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten an einem polymeren Träger mit 2-(α -Pyridyl)-äthanol als funktioneller Gruppe

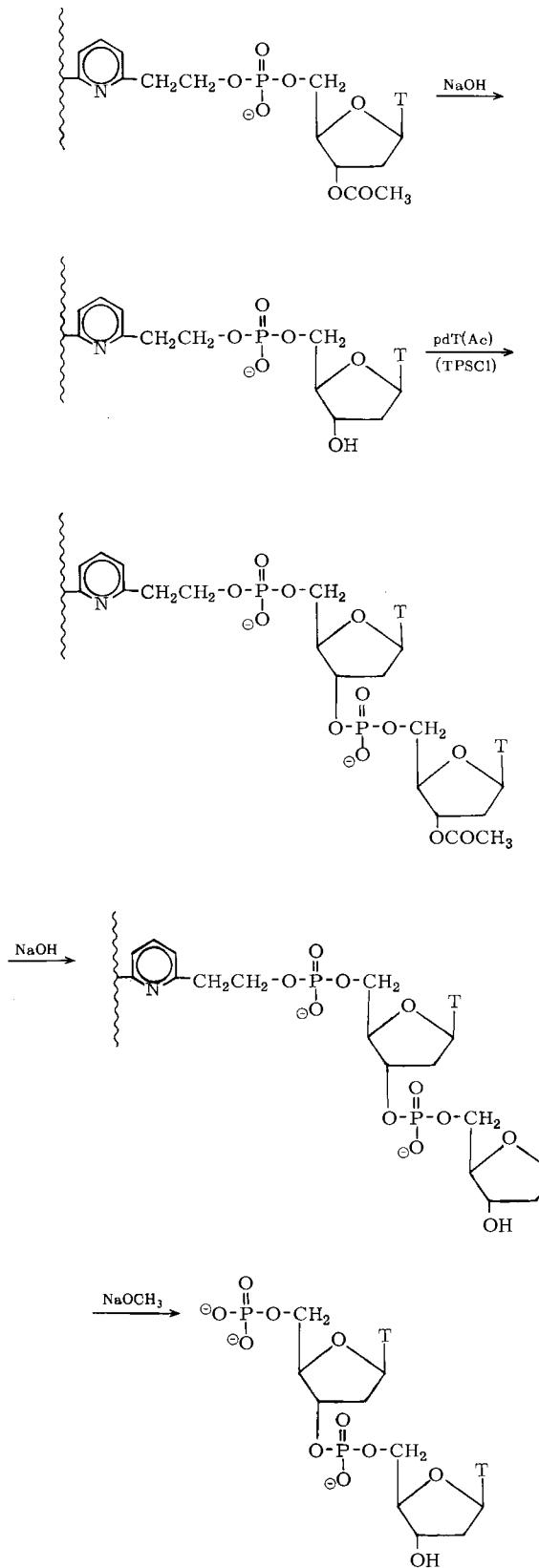
Von Wolfgang Freist und Friedrich Cramer^[*]

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^[1]. Die Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten ist bisher nur an einem Träger bis zum Trinucleotid beschrieben worden^[2].

Wir haben einen neuen polymeren Träger für die Synthese von Oligonucleotiden-5'-phosphaten dargestellt, der die 2-(α -Pyridyl)-äthanol-Gruppierung als „Phosphataufhänger“ (vgl.^[3]) in einem zu 6% vernetzten, makroporösen Polystyrol enthält. Das zu 23% benzoylierte 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)^[**]. 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-Acetyl-desoxythymidin-5'-phosphat und Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) mit 0.2 mmol Nucleotid pro g Polymerem beladen^[***], die 3'-O-Acetylgruppen mit 2 N NaOH/Pyridin (1 : 1) abgespalten und unter Einwirkung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid (TPSCl) mit 3'-O-Acetyl-desoxythymidin-5'-phosphat kondensiert^[***]. Die Abspaltung der Nucleotide vom Träger gelang mit 2 N NaOCH₃ in Methanol/Pyridin (1 : 1). Oligothymidylsäuren wurden so bis zum Hexanucleotid synthetisiert.



T = Thymin