

tentialabfall beobachtet werden konnte. Nach einem Elektronentransfer von $n = 0.3 e^-$ / $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ erreichte die Arbeitselektrode das Potential der Wasserstoffabscheidung. Der unter diesen Bedingungen gewonnene Endwert der Einlagerung entsprach demnach $x = 1/3$. Die direkte Reaktion mit Wasserstoffgas wurde in einem geschlossenen System durchgeführt, wobei 1 durch Sputtern mit Pt (1 Gew.-% Pt, „Overspill“-Technik^[6]) aktiviert wurde. Die volumetrische Bestimmung der Wasserstoffsauhnahme bei 25°C / 1 bar entsprach in Übereinstimmung mit der elektrochemischen Reaktion dem Wert $x = 1/3$. Die Gitterparameter der entstandenen Wasserstoffbronze $\text{H}_{1/3}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (orthorhombisch, $a = 382.5 \text{ pm}$, $b = 388.5 \text{ pm}$, $c = 1169 \text{ pm}$) unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Ausgangsphase 1. Suszeptibilitätsmessungen ergaben, daß die Phase einen breiten Übergang mit einer Einsatztemperatur von 89 K aufweist. Weiterreduktion mit Wasserstoff bei stark verlängerter Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur führte zu irreversiblen Strukturänderungen.



Die Einlagerung von Lithium in 1 nach Gleichung (d) wurde in einer galvanischen Zelle Li/LiClO_4 , Propylencarbonat/ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, sowohl unter galvanostatischen als auch unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktion verläuft topotaktisch bis zu $x = 1/3$ unter Bildung von $\text{Li}_{0.33}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (tetragonal, $a = 388.1 \text{ pm}$, $c = 1172.6 \text{ pm}$). Bei Ladungstransferwerten, die größer sind als $n = 1/3$, treten irreversible Nebenreaktionen auf. Durch Reaktion mit *n*-Butyllithium (1.5 M Lösung in Hexan) bei Raumtemperatur läßt sich eine Phase erhalten, die mit dem elektrochemisch erhaltenen Produkt identisch ist. ^7Li -NMR-Untersuchungen an $\text{Li}_{0.33}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergaben eine chemische Verschiebung von $\delta = -2$ gegen $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 300 K sowie eine sehr geringe Halbwertsbreite der Resonanzlinie (450 Hz), die einer hohen Lithiumbeweglichkeit bei Raumtemperatur entspricht, wie sie vor kurzem auch für Molybdänclusterchalkogenide $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ mit Raumnetzgitter gefunden wurde^[10].

Die Befunde zeigen, daß die physikalischen Eigenchaften der neuen Hochtemperatursupraleiter auch über die chemische Reaktivität dieser Phasen gesteuert werden können.

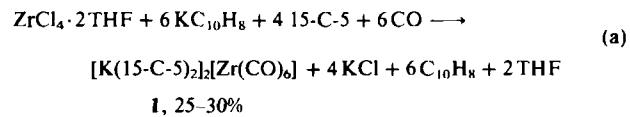
Eingegangen am 31. Juli,
veränderte Fassung am 9. September 1987 [Z 2384]

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1987) 189.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Wong, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [3] P. Strobel, J. J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J. L. Tholence, *Nature (London)* 327 (1987) 306.
- [4] P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 995.
- [5] H. Eickenbusch, W. Paulus, R. Schöllhorn, R. Schlögl, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987), im Druck.
- [6] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol: *Inclusion Compounds*, Vol. 1, Academic Press, New York 1984, S. 249.
- [7] H. Koch, R. Cantor, J. F. March, H. Eickenbusch, R. Schöllhorn, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 722; R. Cantor, H. Eickenbusch, U. Gernert, H. Koch, R. Schöllhorn, *PTB-Mitt.* 97 (1987) 187.
- [8] M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenavas; unveröffentlicht.
- [9] K. Kadawaki, Y. K. Huang, M. van Sprang, E. Salomons, A. C. Moleman, A. A. Menowsky, *J. Less Common Met.*, im Druck.
- [10] E. Gocke, R. Schöllhorn, G. Aselmann, W. Müller-Warmuth, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1805.

Hexacarbonylzirconat(2-), $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$: Der erste binäre Carbonylkomplex von Zirconium**

Von Kai Ming Chi, Scott R. Frerichs, Stephen B. Philson
und John E. Ellis*

Seit den Pionierarbeiten von Walter Hieber^[1] wurden von praktisch allen d-Block-Übergangsmetallen – mit Ausnahme der Elemente der 3., 4. und 11. Triade – ein- und/oder mehrkernige Carbonylmetallate isoliert. Verbindungen dieser Klasse haben sich als äußerst nützlich für die chemische Synthese erwiesen^[2]. Wir berichten hier über Herstellung, Isolierung und Charakterisierung des ersten binären Carbonylzirconiumkomplexes $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ als Salz 1, in welchem Zirconium erstmals in der formalen Oxidationsstufe – 2 vorliegt^[3]. Abgesehen von einigen entscheidenden Modifizierungen (siehe Arbeitsvorschrift) wurde 1 mit der Naphthalinalkalimetall-Methode erhalten, die wir ursprünglich für die reduktive Carbonylierung von MCl_5 zu $[\text{M}(\text{CO})_6]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}$ und Ta)^[4] bei Normaldruck entwickelt hatten. Die leichte Zugänglichkeit von $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ dürfte Untersuchungen der Carbonylchemie von Zirconium erleichtern, die bisher fast ausschließlich auf Cyclopentadienylderivate wie $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2]^{15}$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{CO})_4]^{16}$ sowie Derivate mit anderen Carbocyclen beschränkt waren. Die Reaktionsfolge für die Herstellung von 1 ist in Gleichung (a) wiedergegeben (THF = Tetrahydrofuran, C_{10}H_8 = Naphthalin, 15-C-5 = [15]Krone-5 = 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan und DME = 1,2-Dimethoxyethan). Einzelheiten sind in der Arbeitsvorschrift zu finden.



Es ist bemerkenswert, daß der Carbonylierungsschritt bei Abwesenheit eines Komplexbildungssagens für Alkalimetalle wie Kronenethern oder Cryptanden^[7] kein isolierbares $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ liefert. Die Bildung von 1 wird zweifellos durch seine Unlöslichkeit in DME begünstigt, doch löst sich 1 in stark polaren aprotischen Solventien wie Acetonitril, und die Lösungen sind bei Raumtemperatur ziemlich stabil. Schwach solvatisierte Alkalimetall-Ionen scheinen entweder die Bildung von $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ zu verhindern oder dessen Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen zu bewirken. Bei der Synthese des isoelektronischen Anions $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$ ^[14] sind dagegen keine effizienten Komplexbildner für Alkalimetalle erforderlich.

Die Kristallisation von 1 aus Acetonitril/THF liefert dunkelviolette, äußerst luftempfindliche Mikrokristalle, die unter Argon bei Raumtemperatur völlig stabil sind (Zersetzungspunkt ca. 140°C). Die spektroskopischen Eigenschaften von 1 sind mit der vorgeschlagenen Formel in Einklang^[8]. So zeigt 1 eine einzige intensive IR-Bande bei 1757 cm^{-1} (vgl. $[\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4]$ in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$: 1736 cm^{-1}), im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint eine einzige CO-Resonanz bei $\delta = 245.2$ (vgl. $[\text{HV}(\text{CO})_5]^{2-}$ in NH_3 : $\delta = 250.3^{[9]}$ und $[\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ in THF: $\delta = 247.4^{[10]}$), und im ^{91}Zr -NMR-

* Prof. Dr. J. E. Ellis, K. M. Chi, S. R. Frerichs, Dr. S. B. Philson
Chemistry Department, University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455 (USA)

** Stark reduzierte Organometallverbindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. – 21. Mitteilung: B. K. Stein, S. R. Frerichs, J. E. Ellis, *Organometallics* 6 (1987) 2017.

Spektrum tritt eine extrem schmale ($W_{1/2} \approx 20$ Hz) Zr-Resonanz auf, wie sie für Spezies mit kubischer oder oktaedrischer Symmetrie erwartet wird^[11]. Röntgendiffraktive Kristalle von 1 konnten bisher nicht erhalten werden; die oktaedrische Form von $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ geht jedoch aus dem ^{91}Zr -NMR-Spektrum von $[\text{Zr}({}^{13}\text{CO})_6]^{2-}$ (99% ${}^{13}\text{C}$) hervor (Abb. 1): Das Spektrum zeigt das für sechs äquivalente, an ein zentrales Zirconiumatom gebundene Carbonylgruppen vorhergesagte (binominale) Septett^[12]. Unseres Wissens handelt es sich hier um die erste Verbindung, bei der eine ^{91}Zr - ${}^{13}\text{C}$ -Kopplung aufgelöst werden konnte.

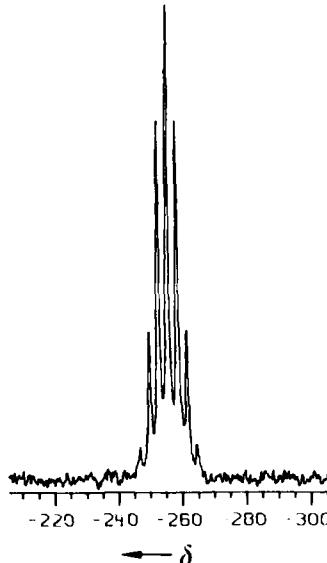


Abb. 1. ^{91}Zr -NMR-Spektrum von $[\text{K}(15\text{-Krone-5})_2]_2[\text{Zr}({}^{13}\text{CO})_6]$ (vgl. [12]).

Arbeitsvorschrift

1: Eine Lösung von 2.0 g (5.30 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ in 50 mL DME (-70°C) wurde unter Argon über eine Kapillare zu einer magnetisch gerührten Lösung/Suspension von 5.35 g (32.0 mmol) KC_{10}H_8 und 1.28 g (10 mmol) C_{10}H_8 in 150 mL DME (-70°C) gegeben. Die rotbraune Lösung, die bisher nicht charakterisierte Intermediate enthält, erwärmt sich in einem Dewar-Gefäß langsam (innerhalb von 12 h) auf nahezu Raumtemperatur und wurde sodann in eine „Morton-Flasche“ filtriert. Nach Zusatz von 4.75 g (21.6 mmol) sauerstofffreier [15]Krone-5, 2 h mechanischem Rühren bei Raumtemperatur und Kühlung auf -60°C wurde Argon durch Kohlenmonoxid ($\geq 99.9\%$, CO_2 -, O_2 - und H_2O -frei) ersetzt. Die Lösung wurde weitere 40 h bei -60°C gerührt; während dieser Zeit fiel ein violetter Feststoff aus. Nach Erwärmen der Suspension auf Raumtemperatur und Filtration wurde der Feststoff mit DME (2×20 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DME}$ bei 0°C umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 2.15 g (1.77 mmol, 33%) eines dunkelvioletten, feinkristallinen Produkts mit zufriedenstellenden Analysendaten (C, H, K) erhalten. Eine ähnliche Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cs}(18\text{-Krone-6})_2]_2[\text{Zr}(\text{CO})_6]$ mit zufriedenstellenden Analysendaten (C, H, Cs) und einem Zersetzungspunkt von 130°C wurde analog erhalten. In THF sind die Ausbeuten an $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$ generell um ca. 10–15% schlechter als in DME.

Eingegangen am 24. August 1987 [Z 2409]

- [1] W. Hieber, W. Beck, G. Braun, *Angew. Chem.* 72 (1960) 795.
- [2] J. Collman, L. Hegedus, J. Norton, R. Finke: *Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA 1987.
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 1117, 1133.
- [4] C. G. Dewey, J. E. Ellis, K. L. Fjare, K. M. Pfahl, G. F. P. Warnock, *Organometallics* 2 (1983) 388.
- [5] D. Sikora, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 317.
- [6] B. A. Kelsey, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1344.
- [7] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.
- [8] 1: IR (CH_3CN , $\tilde{\nu}({}^{12}\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$): 1757 s; (Nujol): 1738 s, 1730 s. ^1H -NMR (300 MHz, 23°C , CD_3CN): $\delta = 3.58$ (15-C-5). $^{13}\text{C}({}^1\text{H})$ -NMR (75.5 MHz, 23°C , CD_3CN): $\delta = 245.2$ (CO), 69.5 (15-C-5). ^{91}Zr -NMR (27.9 MHz, 23°C , $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/5; relativ zu $[\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2]$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/10): $\delta = -256.0$ s, $W_{1/2} \approx 20$ Hz (weitere Informationen zum ^{91}Zr -NMR-Spektrum siehe [11]).

- [9] G. F. P. Warnock, S. B. Philson, J. E. Ellis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 893.
- [10] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* 4 (1985) 1354.
- [11] a) R. Benn, A. Rufińska, *Angew. Chem.* 98 (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 861; b) *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) C 51.
- [12] $[\text{K}(15\text{-C-5})_2]_2[\text{Zr}({}^{13}\text{CO})_6]$ wurde analog 1 unter Verwendung von ${}^{13}\text{CO}$ (99%) hergestellt. Spektroskopische Daten: IR (CH_3CN , $\tilde{\nu}({}^{13}\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$): 1719 s, $^{13}\text{C}({}^1\text{H})$ -NMR (75.5 MHz, 23°C , CD_3CN): $\delta = 245.2$ (CO, Satellit $J({}^{91}\text{Zr}-{}^{13}\text{C}) \approx 80$ Hz), 69.7 (15-C-5). ^{91}Zr -NMR (27.9 MHz, 23°C , $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/5; relativ zu $[\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2]$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/10): $\delta = -256.1$ (Septett, $J({}^{91}\text{Zr}-{}^{13}\text{C}) = 81.5 \pm 0.5$ Hz).

Photo- und thermochrome flüssigkristalline Polysiloxane**

Von *Ivan Cabrera, Valeri Krongauz** und *Helmut Ringsdorf**

Professor Ernst Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Gelänge es, in einer Verbindung photochrome und flüssigkristalline Eigenschaften zu vereinen, so könnte diese ein hohes Anwendungspotential haben^[1]. Versuche, derartige „neue Materialien“ zu synthetisieren, schlugen bisher fehl, weil die Kombination photochromer und mesogener Einheiten in einem Molekül zur Beeinträchtigung einer oder beider Eigenschaften führte^[2,3]. Wir haben früher^[4–5] „Hybrid“-Verbindungen niedriger molarer Massen beschrieben, wobei die Moleküle Spiropyran-Einheiten und mesogene Gruppen enthalten. Diese Verbindungen sind thermochrom und bilden eine sehr eigenartige metastabile Mesophase (wir nannten sie „quasiflüssige Kristalle“), sind jedoch nicht photochrom. Kürzlich berichteten wir^[6] über Strukturumwandlungen an seitenketten-flüssigkristallinen Polyacrylaten, die zusätzlich Spiropyranseitenketten enthalten. Diese Polymere wurden durch Copolymerisation von Vinylmonomeren mit Spiropyran- und *p*-Cyanphenylbenzoatgruppen synthetisiert. Eine Mesophase tritt in Copolymeren mit mehr als 20 Mol-% Spiropyranseitenkettengruppen auf. Beim Erwärmen des Copolymers wird das Spiropyran in den Merocyaninfarbstoff umgewandelt (Thermochromie). Eine Aggregation der Farbstoffeinheiten führt dann zur Vernetzung der Makromoleküle, die einen neuen rheo-optischen Effekt, eine starke dynamische Doppelbrechung oberhalb des Klärpunkts, bewirkt.

Wir berichten hier erstmals über das *photochrome* Verhalten eines ähnlichen Hybridmaterials, eines flüssigkristallinen Polysiloxans mit Spiropyrangruppen. Da Spiropyangruppen bei der Hydrosilylierung, durch die flüssigkristalline Polysiloxane normalerweise dargestellt werden^[7,8], stören, wurden die Spiropyangruppen enthaltenen Polymere über aktive Estercopolymeren synthetisiert (Schema 1). Diese Methode kann generell für den Aufbau polyfunktioneller flüssigkristalliner Polysiloxane angewendet werden. Die Phenylbenzoatcopolymere mit Spiropyranseitenketten bilden eine Mesophase, deren Klärtemperatur mit wachsendem Spiropyrananteil abnimmt (Phasendiagramm siehe Abb. 1).

[*] Prof. Dr. V. Krongauz, Dr. I. Cabrera
Department of Structural Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz
[**] Diese Arbeit wurde von der Minerva-Stiftung, München, gefördert.