

- [5] P. O'Brien, *Chemtronics* **1991**, 5, 61.  
 [6] V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6240.  
 [7] D. R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2520.  
 [8] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, 8, 2772.  
 [9] a) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, 11, 1452; C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1501; b) Anmerkung bei der Korrektur (1.9.93): Siehe auch C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1993**, 105, 758 bzw. **1993**, 32, 756; sowie das Highlight: P. P. Power, *ibid.* **1993**, 105, 893 bzw. **1993**, 32, 850.  
 [10] J. Arnold, J. M. Walker, K. M. Yu, P. J. Bonasia, A. L. Seligson, E. D. Bourret, *J. Cryst. Growth* **1992**, 124, 674.  
 [11] Li<sub>3</sub>TMS<sub>2</sub> wurde nach der Literaturvorschrift [9a] dargestellt, dann jedoch aus heißem Toluol umkristallisiert. So kann anhaftendes Hexan entfernt und die Kristallinität des Li-Salzes verbessert werden, was wiederum Reinheit und Ausbeute von **1** steigert.  
 [12] P. J. Bonasia, V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6777.  
 [13] P. J. Bonasia, D. E. Gindlerberger, B. O. Dabbousi, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5209.  
 [14] Y.-J. Lu, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4049.  
 [15] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9421.  
 [16] U. Siemeling, V. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1670.  
 [17] Röntgenstrukturanalysen: **2**:  $a = 17.178(5)$ ,  $b = 17.193(3)$ ,  $c = 17.197(5)$  Å,  $V = 5079(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{3}$ ,  $Z = 8$ . Strukturlösung mit der Schweratommethode, Verfeinerung von 73 Variablen mit 775 Reflexen mit  $|F^2| > 3\sigma(F^2)$ ;  $R = 0.0181$ ,  $R_w = 0.0230$ ,  $GOF = 0.819$ . **3**:  $a = 10.070(2)$ ,  $b = 17.020(2)$ ,  $c = 14.700(2)$  Å,  $\beta = 95.14(1)^\circ$ ,  $V = 2509.3(7)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Strukturlösung mit der Schweratommethode, Verfeinerung von 218 Variablen mit 2650 Reflexen mit  $|F^2| > 3\sigma(F^2)$ ;  $R = 0.0232$ ,  $R_w = 0.0268$ ,  $GOF = 1.066$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
 [18] G. Jia, S. D. Drouin, P. G. Jessop, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1993**, 12, 906, zit. Lit.  
 [19] Siehe beispielsweise: M. H. Chisholm, J. C. Huffman, L.-S. Tan, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1859.  
 [20] J. R. Nicholson, J. C. Huffman, D. M. Ho, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3030.  
 [21] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1971.  
 [22] R. W. M. Wardle, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1859.

## Ein auf einem [2]Rotaxan basierendes, lichtinduziertes „molekulares Pendelbussystem“\*\*

Von Andrew C. Benniston und Anthony Harriman\*

Bestrahlung eines engen Charge-Transfer-Komplexes, wie er bei der direkten Assoziation eines Elektronendonors mit einem komplementären Elektronenacceptor entsteht, führt zur Bildung eines engen Radikalenpaars<sup>[1]</sup>. Rückbildung des Grundzustandes durch Ladungsrekombination<sup>[2]</sup> konkurriert mit der Dissoziation des Radikalenpaars in getrennte Radikationen<sup>[3]</sup> und mit dem Eindringen von Lösungsmitteln, wodurch solvensseparierte Radikalenpaare gebildet werden<sup>[4]</sup>. Verwendet man zur Anregung einen kurzen Laserpuls, lassen sich Ladungsrekombinations- und Dissoziationsgeschwindigkeit bestimmen und mit thermodynamischen<sup>[5]</sup>, elektrostatischen<sup>[6]</sup> oder strukturellen<sup>[7]</sup> Eigenschaften des Systems korrelieren. In jüngster Zeit wurde tatsächlich gefunden, daß für eine Reihe von strukturell wohldefinierten Cyclophan-Radikalenpaaren die Ladungsre-

kombinationgeschwindigkeit erstaunlich gut mit der Energie des optischen Charge-Transfer-Übergangs korreliert<sup>[8]</sup>. Zugleich zeigte sich jedoch, daß die starke elektronische Kopplung zwischen den Baueinheiten des Radikalenpaars, die charakteristisch für derartige, kompakte Systeme ist, die schnelle Ladungsrekombination begünstigt. Mit der Zielsetzung, die Lebensdauer der Redox-Intermediate zu verlängern, haben wir ein [2]Rotaxan-System mit redoxaktiven Endgruppen synthetisiert, das die räumliche Trennung der primären Redox-Ladungen erleichtert<sup>[9]</sup>. Die resultierende molekulare Triade entspricht früher dargestellten Triaden mit einem zentralen Porphyrinring und daran gebundenen Donor- und Acceptorgruppen<sup>[10, 11]</sup>.

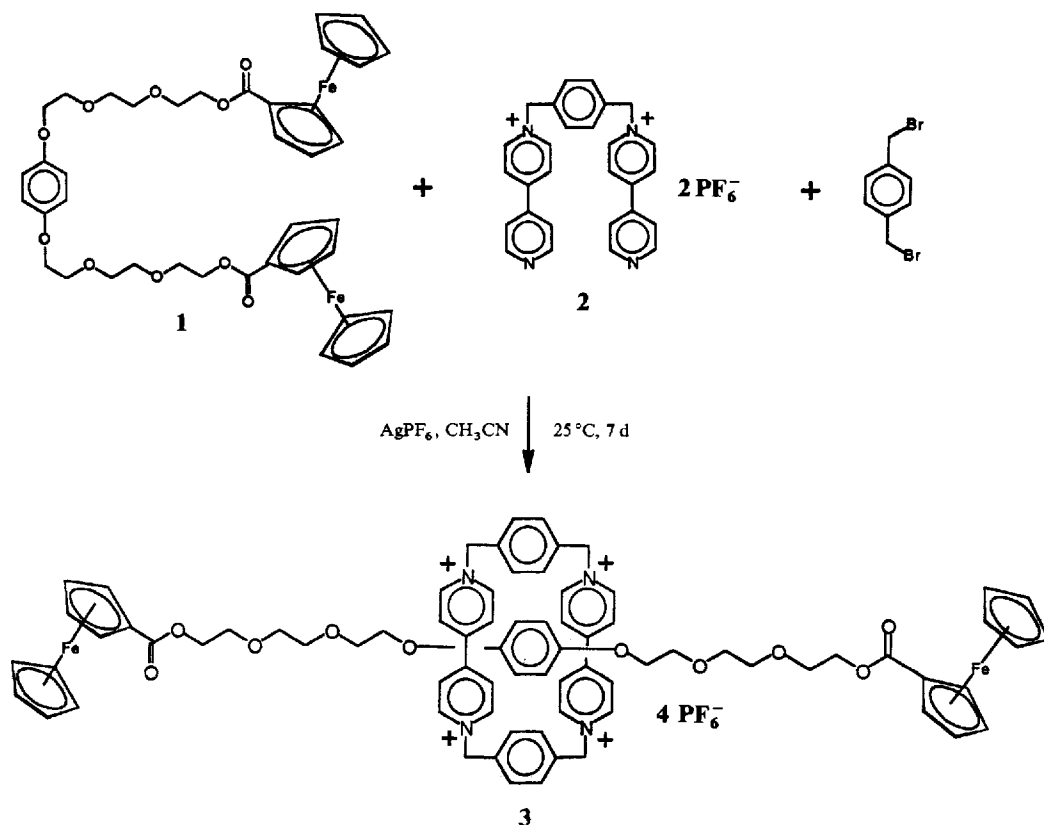
Das mit Ferrocenyl-Endgruppen versehene [2]Rotaxan **3** ist nach der in Schema 1 wiedergegebenen Route zugänglich, die sich an Pionierarbeiten von Stoddart et al. orientiert<sup>[12]</sup>. Ferrocencarbonsäurechlorid<sup>[13]</sup>, durch Umsetzung von Ferrocencarbonsäure mit Oxalylchlorid erhalten, wurde mit 1,4-Bis[2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy]benzol<sup>[12]</sup> zu **1** umgesetzt. **1** und 1,1'-[1,4-Phenyl-bis(methylen)]bis-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorophosphat) **2**<sup>[12]</sup> ergaben nach der von Stoddart et al. beschriebenen Templatmethode<sup>[14]</sup> **3** in 10% Ausbeute als bräunlich-roten Feststoff, der durch Säulenchromatographie und Anionenaustausch gereinigt wurde.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß bei Verbindungen wie **3** sowie eng verwandten Cyclophanen<sup>[12, 15]</sup> und [2]Rotaxanen<sup>[12, 16]</sup> die Dialkoxybenzoleinheit im Hohlraum des Cyclophans fixiert ist. So reicht für das korrespondierende [2]Rotaxan mit Triisopropylsilylgruppen anstelle von Ferrocenylgruppen die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen des Dialkoxybenzol-Donors und des Cyclophan-Acceptors aus, daß es in Acetonitril zum Auftreten einer deutlichen Charge-Transfer-Absorptionsbande (bei  $\lambda = 467$  nm,  $\epsilon = 350$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) und einer schwachen Emissionsbande (bei  $\lambda = 548$  nm) kommt. Diese Daten gestatten die Berechnung<sup>[17]</sup> der Reaktionsexergonie für die Ladungsrekombination ( $\Delta G^0 = -2.46$  eV), der Gesamt-Reorganisationsenergie bei Ladungsrekombination ( $\lambda = 0.19$  eV) und des elektronischen Matrix-Kopplungselementes ( $V = 1215$  cm<sup>-1</sup>)<sup>[18]</sup>. Bei **3** kommt es zu einer teilweisen Überlappung der Charge-Transfer-Absorptionsbande mit einem schwachen Übergang der Ferrocenylgruppe. Die Berechnung der entsprechenden Parameter wird dadurch erschwert. Wir nehmen an, daß die Ferrocenyleinheiten die Charge-Transfer-Eigenschaften des Komplexes nicht wesentlich beeinflussen. Röntgenstrukturanalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie liefern deutliche Anhaltspunkte dafür, daß die Dialkoxybenzoleinheit im Hohlraum des Cyclophans lokalisiert ist. Kalottenmodelle weisen für eine vollkommen gestreckte Konformation eine Distanz zwischen Dialkoxy- und Ferrocenyleinheiten von 10 Å auf. Vorläufige Daten einer Röntgenstrukturanalyse deuten jedoch auf eine Stapelwechselwirkung zwischen Ferrocenyl- und Cyclophanteil und damit auf eine gefaltete Konformation im Festzustand hin.

Cyclovoltammetrie an **3** in einer entgasten Acetonitril-Lösung mit 0.2 M Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat als Leitsalz ergab Ein-Elektronen-Redoxpotentiale von  $-0.53$  V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE)) für die Reduktion des Cyclophans sowie  $0.46$  und  $1.14$  V (gegen die SCE) für die Oxidation der Ferrocenyl- bzw. Dialkoxybenzoleinheiten. Möglicherweise könnte also das durch die Anregung des Charge-Transfer-Komplexes gebildete Dialkoxybenzol- $\pi$ -Radikalkation eine der benachbarten Ferrocenyleinheiten oxidieren, zumal diese Reaktion stark exergonisch ist ( $\Delta G^0 = -0.68$  eV).

[\*] Dr. A. Harriman, Dr. A. C. Benniston  
 Center for Fast Kinetics Research  
 The University of Texas at Austin  
 Austin, TX 78712 (USA)  
 Telefax: Int. + 512/471-6095

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9102657) gefördert. Das Center for Fast Kinetics Research wird von der Biotechnology Research Resources Division der National Institutes of Health (RR 00886) und der University of Texas at Austin getragen.



Schema 1. Syntheschema für das [2]Rotaxan 3.

Anregung einer Lösung von 3 in Acetonitril mit einem Laserpuls von 500 fs bei  $\lambda = 437$  nm erzeugt unmittelbar eine Spezies mit einem transienten, differentiellen Absorptionsspektrum, das sehr stark demjenigen ähnelt, das durch Ein-

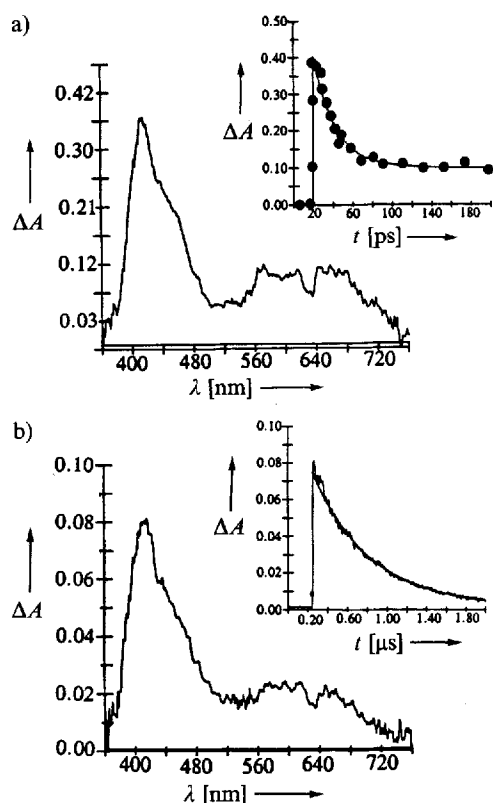
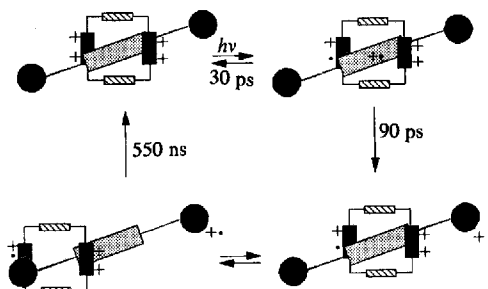


Abb. 1. Transiente differentielle Absorptionsspektren: a) 5 ps und b) 200 ps nach Laseranregung des [2]Rotaxans 3 in Acetonitril. Die eingeschobenen Spektren zeigen das bei 410 nm aufgenommene Zerfallsprofil zusammen mit der berechneten besten Anpassung der Kurven.

Elektronen-Reduktion des Cyclophans entsteht (Abb. 1 a)<sup>[8]</sup>. Daher gehen wir davon aus, daß es sich bei dieser Spezies um das Radikalionenpaar handelt, das durch Elektronentransfer von der umhüllten Dialkoxybenzoleinheit zum Cyclophan im Charge-Transfer-Komplex entsteht. Dieselben Charakteristika des Absorptionsspektrums stellen sich ein, wenn das [2]Rotaxan mit terminalen Triisopropylsilyl- anstelle der Ferrocenylgruppen laserangeregt wird. Während jedoch für dieses System das transiente Absorptionssignal mit einer Lebensdauer von ca. 9 ps vollständig bis zur Basislinie zurückging, hinterließ dasjenige für 3 mit einer Lebensdauer von ca. 22 ps ein Restsignal (Abb. 2 a). Das transiente Absorptionsspektrum der längerlebigen Spezies, wie es nach der Anregung mit einem Laserpuls von 30 ps bei  $\lambda = 532$  nm entsteht (Abb. 1 b), ist durchaus vergleichbar, wenn nicht identisch mit dem, das sich bei der Kurzzeitanregung ergibt. Die Spezies zerfällt langsam nach einer Kinetik 1. Ordnung mit einer Lebensdauer von 550 ns (Abb. 1 b). Anregung des Rotaxanteils 1 allein unter gleichen Bedingungen führte zu keiner nachweisbaren transienten Spezies.

Die Ergebnisse der Laserblitzphotolyse lassen sich anhand von Schema 2 erklären. Anregung von 3 bei der Wellenlänge der Absorption des Charge-Transfer-Übergangs führt zum



Schema 2. Vermutlicher Ablauf der Photoprozesse, die sich nach der Anregung des [2]Rotaxans 3 in die Charge-Transfer-Absorptionsbande abspielen.

entsprechenden Radikationenpaar. Dessen Desaktivierung wird vor allem durch schnelle Ladungsrekombination mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $3.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta G^0 = -2.46 \text{ eV}$ ) bewirkt. Dieser Prozeß konkurriert mit der Oxidation einer der terminalen Ferrocenylgruppen durch das Dialkoxybenzol- $\pi$ -Radikalkation mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $1.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta G^0 = -0.68 \text{ eV}$ ). Das Grundzustandssystem bildet sich durch langsamen Elektronentransfer vom  $\pi$ -Radikalkation des Cyclophans zum benachbarten Ferrocenium-Kation mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $1.8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta G^0 = -1.0 \text{ eV}$ ) zurück. Auf diese Weise bleiben ca. 25% der primären Redoxladung für eine Zeitraum von ungefähr 500 ns erhalten.

Die unmittelbare Nachbarschaft der „Reagentien“ erleichtert schnelle und vollständige Bildung des Radikationenpaares bei Bestrahlung, und die hohe Energie, die die gebildete Spezies dissipieren muß, trägt zur vergleichsweise langen Lebensdauer bei. Diese Lebensdauer ist so lang, daß es zum sekundären Elektronentransfer zur benachbarten Ferrocenyleinheit und damit zur räumlichen Trennung der Redoxladungen kommen kann. Während sich die Reaktanten im Radikationenpaar durch starke elektronische Kopplung auszeichnen, ist zu erwarten, daß das Dialkoxybenzol- $\pi$ -Radikalkation und die terminalen Ferrocenyleinheiten nur eine schwache Kopplung aufweisen. Daher könnte die direkte Ladungsrekombination adiabatisch kontrolliert sein<sup>[19]</sup>, wohingegen die Oxidation der Ferroceneinheit nicht-adiabatisch kontrolliert sein sollte<sup>[20]</sup>. Der Ausgleich der entfernten Redoxladungen ist vergleichsweise langsam und um einen Faktor von ca. 20000 langsamer gegenüber der primären Ladungsrekombination. Die geringe Geschwindigkeit dieser Reaktion könnte die Wanderung des Cyclophans am „Fadenteil“ des Rotaxans entlang ermöglichen, um so die elektrostatische Abstoßung der beiden positiv geladenen Reaktanten zu minimieren. So könnte beispielsweise das über der Dialkoxybenzoleinheit zentrierte Cyclophan im Radikationenpaar innerhalb von ca. 10 ns kohärent zur nichtoxidierten Ferroceneinheit wandern<sup>[21]</sup>. In diesem Sinne ist 3 ein lichtinduziertes „molekulares Pendelbus(Shuttle)-System“, da durch die Lichtabsorption die Wanderung des Cyclophans an dem Fadenteil des Rotaxans entlang induziert wird, bevor die reverse Elektronenübertragung die ursprüngliche Konformation wiederherstellt.

## Arbeitsvorschriften

**1:** Zu einer gut gerührten Lösung von 1,4-Bis[2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy]benzol [12] (1.2 g, 3.2 mmol) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) und Triethylamin (1 g, 9.9 mmol) wird eine Lösung von Ferrocencarbonsäurechlorid [13] (2 g, 8.0 mmol) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL) getropft. Nach 48 h Rühren werden 20 mL Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bis auf ein rotes Öl eingengt. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 60–200 mesh) wurden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Edukte abgetrennt, anschließend wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (95/5) 1 eluiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt 1 als gelber Feststoff zurück. Ausbeute: 1.6 g (62%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.71$  (m, 16H), 4.04–4.08 (t, 4H,  $J = 5 \text{ Hz}$ ), 4.20 (s, 10H), 4.37–4.41 (m, 8H), 4.81–4.83 (m, 4H), 6.82 (s, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 63.23$ , 68.00, 69.44, 69.79, 69.87, 70.17, 70.64, 70.79, 70.88, 71.30, 115.52, 153.03, 170.90; FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): 798  $[M]^+$ ; 585  $[M - \text{FcCO}]^+$ ; UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 442 (500).

**3:** Eine Mischung von 2 [12] (180 mg, 0.25 mmol), 1,4-Bis(brommethyl)benzol (66 mg, 0.25 mmol), 1 (600 mg, 0.75 mmol) und  $\text{AgPF}_6$  (158 mg, 0.63 mmol) in 50 mL trockenem  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird mit 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und zentrifugiert. Nach Dekantieren des Überstandes wird der Rückstand erneut mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 15 \text{ mL}$ ) gewaschen und zentrifugiert. Der Feststoff wird in einer Mischung von  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (15 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gelöst und erneut zentrifugiert. Nach Abtrennung der flüssigen Phase wird der feste Rückstand mit einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (10 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) extrahiert. Die vereinigten flüssigen Phasen werden im Vakuum ohne Heizen zu einem braunen Öl eingengt. Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{aq. NH}_4\text{Cl}(2\text{M})/\text{CH}_3\text{NO}_2 = 7/2/1$ ) ergibt eine Fraktion ( $R_f = 0.37$ ) von der das Lösungsmittel durch Gefrier-trocknung entfernt wird. Man erhält einen braunen Feststoff, der in Wasser (20 mL) gelöst wird. Durch Zugabe von wäbrigem  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wird das Produkt ausgefällt. Ausbeute: 31 mg (6%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ , 25 °C):  $\delta = 3.32$ –3.66 (m, 20H); 3.89–3.93 (m, 8H), 4.21 (s, 10H), 4.39 (t, 2H,  $J = 5 \text{ Hz}$ ), 4.48 (t, 2H,  $J = 5 \text{ Hz}$ ), 4.61 (t, 2H,  $J = 5 \text{ Hz}$ ), 4.72 (t, 2H,  $J = 5 \text{ Hz}$ ), 5.75 (s, 8H), 7.88 (s, 8H), 8.21–8.24 (d, 8H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ), 9.23–9.26 (d, 8H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ); FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): 1898  $[M]^+$ , 1753  $[M - \text{PF}_6]^+$ , 1608  $[M - 2\text{PF}_6]^+$ ; UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 452 (700).

Eingegangen am 10. Mai 1993 [Z 6073]

- [1] T. Yabe, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4491.
- [2] T. Asahi, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6575.
- [3] I. R. Gould, R. Moody, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7242.
- [4] N. Mataga, Y. Kanda, T. Asai, H. Misasaka, T. Okada, T. Kakitani, *Chem. Phys.* **1988**, *127*, 239.
- [5] C. Zou, J. B. Miers, R. M. Ballew, D. D. Dlott, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7823.
- [6] H. Segawa, C. Takehara, K. Honda, T. Shimidzu, T. Asahi, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 503.
- [7] A. M. Brun, A. Harriman, S. M. Hubig, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 254.
- [8] A. C. Benniston, A. Harriman, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5298.
- [9] A. C. Benniston, A. Harriman, *Synlett* **1993**, 223.
- [10] D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35.
- [11] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [12] P.-L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardui, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
- [13] H. J. von Lorkowski, R. Pannier, A. Wende, *J. Prakt. Chem.* **1967**, *35*, 149.
- [14] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547.
- [15] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680.
- [16] P. R. Ashton, M. R. Johnson, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1128.
- [17] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- [18] Nach dieser Methode erhält man sowohl  $\Delta G^0$  als auch  $\lambda$  aus den Maxima der Absorptions- und Emissionspeaks, während  $V$  berechnet wird, indem man die Charge-Transfer-Absorption an ein Gauß-Profil anpaßt. Aus diesen drei Parametern kann die Geschwindigkeit des Elektronentransfers bestimmt werden.
- [19] A. Masad, D. Huppert, E. M. Kosower, *Chem. Phys.* **1990**, *144*, 391.
- [20] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- [21] Berechnet nach  $d = (2Dt)^{1/2}$ ;  $d$  ist die eindimensionale Translationsdistanz ( $d = 10 \text{ Å}$ ),  $D$  der Diffusionskoeffizient des Cyclophans ( $D = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) und  $t$  die für die Wanderung benötigte Zeit.

## Synthese und Struktur überraschend stabiler Tetrakis(trifluormethyl)cuprat(III)-Salze\*\*

Von Dieter Naumann\*, Thomas Roy, Karl-Friedrich Tebbe und Wolfgang Crump

Bisher konnten nur wenige Kupfer(III)-Verbindungen eindeutig charakterisiert werden<sup>[1]</sup>. Die einzige Perfluoralkylgruppen enthaltende Kupfer(III)-Verbindung ist  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_2\text{SC}(\text{S})\text{NEt}_2]$ <sup>[2]</sup>; die Oxidation von Bis(trifluormethyl)cuprat(I) soll zu  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$  führen, jedoch werden keine näheren Angaben dazu gemacht<sup>[2]</sup>.

Wir berichten im folgenden über die Synthese, Isolierung und Struktur von  $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Salzen. Die Synthese gelingt durch Oxidation eines Gemischs von  $\text{Cu}^I\text{-CF}_3$ -Verbindungen

[\*] Prof. Dr. D. Naumann, Dipl.-Chem. T. Roy, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. W. Crump  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5196

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie) gefördert.