

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- π -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 π -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- π -Radikalkation und die terminalen Ferrocenyleinheiten nur eine schwache Kopplung aufweisen. Daher könnte die direkte Ladungsrekombination adiabatisch kontrolliert sein^[19], wohingegen die Oxidation der Ferroceneinheit nicht-adiabatisch kontrolliert sein sollte^[20]. 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^[21]. 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 CH_2Cl_2 (50 mL) und Triethylamin (1 g, 9.9 mmol) wird eine Lösung von Ferrocencarbonsäurechlorid [13] (2 g, 8.0 mmol) in trockenem CH_2Cl_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 CH_2Cl_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, 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, 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 (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 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 AgPF_6 (158 mg, 0.63 mmol) in 50 mL trockenem CH_3CN wird 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert und bis zur Trockne im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird mit 15 mL CH_2Cl_2 gewaschen und zentrifugiert. Nach Dekantieren des Überstandes wird der Rückstand erneut mit CH_2Cl_2 ($2 \times 15 \text{ mL}$) gewaschen und zentrifugiert. Der Feststoff wird in einer Mischung von CH_3NO_2 (15 mL) und CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und erneut zentrifugiert. Nach Abtrennung der flüssigen Phase wird der feste Rückstand mit einer Mischung aus CH_3NO_2 (10 mL) und CH_2Cl_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 NH_4PF_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 (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) = 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 ΔG^0 als auch λ 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^[1]. Die einzige Perfluoralkylgruppen enthaltende Kupfer(III)-Verbindung ist $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_2\text{SC}(\text{S})\text{NET}_2]^{[2]}$; die Oxidation von Bis(trifluormethyl)cuprat(I) soll zu $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ führen, jedoch werden keine näheren Angaben dazu gemacht^[2].

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.

in Dimethylformamid (DMF)^[3] mit stöchiometrischen Mengen von XeF₂, Iod, Brom, Chlor oder ICl; bei einem Überschuß des Oxidationsmittels erfolgt Zersetzung unter Bildung von CF₃X (X = F, Cl, Br, I). Nach Zugabe eines Salzes mit sterisch anspruchsvollem Kation ([Bu₄N]Br, [Ph₄P]Cl oder [PNP]Cl (PNP = Ph₃PNPPh₃)), Abdestillieren des Lösungsmittels, Aufnahme des Rückstands in CH₂Cl₂, Reinigung durch Säulenchromatographie, Eindampfen der Lösung und Trocknen im Vakuum werden die Salze [Kat]⁺[Cu(CF₃)₄]⁻ (Kat = Bu₄N, Ph₄P, PNP) als farblose, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche kristalline Feststoffe erhalten. Bei den höheren homologen Cu^I-C₂F₅- und Cu^I-i-C₃F₇-Verbindungen wird keine Oxidation beobachtet. Die überraschend stabilen [Cu(CF₃)₄]⁻-Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzpunkt oberhalb 140 °C^[4], etwa 50 °C höher als die homologe Ag^{III}-Verbindung [Ag{Ag(CF₃)₄}]^[5]. Im Gegensatz zu den Cu^I-CF₃-Verbindungen sind die Cuprate(III) in fast allen organischen Lösungsmitteln unzersetzt löslich.

Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie(DTA/TG)-Messungen an den Cu^{III}-Salzen ergeben – wie bei der Ag^{III}-Verbindung – einen Massenverlust beim Schmelzpunkt, der annähernd der Abspaltung von vier CF₂-Gruppen entspricht^[6]. Die Schwingungsspektren stehen in Einklang mit der für eine d⁸-Konfiguration zu erwartenden D_{4h}-Symmetrie^[7]. Bedingt durch das Quadrupolmoment der Isotope ⁶³Cu und ⁶⁵Cu liefern die NMR-Spektren keine eindeutigen Strukturaussagen^[8]. Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt die annähernd quadratisch-planare Anordnung der vier C-Atome um das Cu-Atom im Komplex-Anion^[9] (Abb. 1).

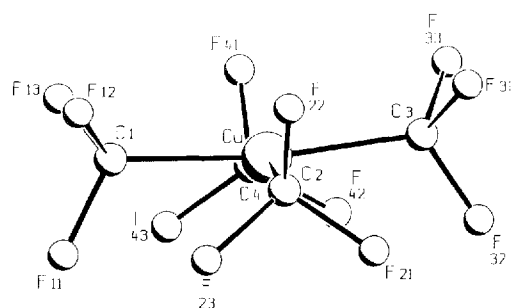


Abb. 1. Struktur des [Cu(CF₃)₄]⁻-Anions in [PNP][Cu(CF₃)₄] im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cu-C1 194.9(15), Cu-C2 198.3(13), Cu-C3 195.4(16), Cu-C4 198.0(17), C1-F11 130(2), C1-F12 140(2), C1-F13 136(2), C2-F21 136(1), C2-F22 131(2), C2-F23 136(2), C3-F31 136(2), C3-F32 131(2), C3-F33 139(2), C4-F41 133(2), C4-F42 136(2), C4-F43 133(2); C3-Cu-C4 91.3(7), C2-Cu-C4 165.0(7), C2-Cu-C3 90.2(6), C1-Cu-C4 89.1(7), C1-Cu-C3 172.2(6), C1-Cu-C2 91.4(6).

Benachbarte CF₃-Gruppen sind gestaffelt, *trans*-ständige ecliptisch angeordnet, die Abweichung der C-Atome aus der Ebene beträgt ca. 20 pm. Je sechs der zwölf F-Atome bilden oberhalb und unterhalb der CuC₄-Ebene ein planares Sechseck. Dadurch ist das Cu-Atom gegen nucleophile Angriffe abgeschirmt. Diese „Abschirmung“ kann als Ursache für die hohe chemische und thermische Stabilität angesehen werden, die einen nucleophilen Angriff am Zentralatom erschwert.

Experimentelles

Alle Operationen werden unter Luftausschluß durchgeführt.

Die zur Darstellung der Cu^I-CF₃-Verbindungen verwendeten [Cd(CF₃)₂]-Komplexe werden nach Lit. [10] hergestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Kat[Cu(CF₃)₄]: Die Herstellung wird exemplarisch für [Ph₄P][Cu(CF₃)₄] mit Iod als Oxidationsmittel beschrieben. Die Lösung von Cu^I-CF₃-Verbindungen [3] wird bei -40 °C mit 155 mg (0.6 mmol) Iod in DMF versetzt, 2 h gerührt,

langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Hierzu werden 3.747 g (10 mmol) [Ph₄P]Cl in DMF gegeben. DMF wird bei Raumtemperatur abdestilliert. Die löslichen Bestandteile des Festkörpers werden in CH₂Cl₂ aufgenommen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Laufmittel CH₂Cl₂/Aceton (5:1)). Nach dem Abdestillieren des Laufmittels wird [Ph₄P][Cu(CF₃)₄] als farblos, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher, bis 80 °C/10⁻² Torr nicht sublimierbarer, kristalliner Festkörper isoliert. Gesamtausbeute: 51.3 % (bezogen auf Cd(CF₃)₂ · D). Analog werden auch die Salze [PNP][Cu(CF₃)₄] und [(nBu)₄N][Cu(CF₃)₄] synthetisiert; auch Br₂, Cl₂, ICl und XeF₂ eignen sich als Oxidationsmittel.

Molmassenbestimmungen in CH₃CN (ber.) für Kat = PNP: 426.7 (878.2); Kat = Ph₄P: 356.3 (679.0); Kat = Bu₄N: 298.6 (582.0); die Salze sind in CH₃CN also vollständig dissoziiert. Korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 27. Mai 1993 [Z 6111]

- [1] Siehe beispielsweise: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1985**, S. 1371, 1379; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 1513, 1522.
- [2] M. A. Willert-Porada, D. J. Burton, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1633–1634.
- [3] D. M. Wiemers, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 832–834; D. J. Burton, Z.-Y. Yang, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 189–275; W. Strauß, Dissertation, Universität Dortmund, **1986**; B. Caenens, Dissertation, Universität Dortmund, **1990**.
- [4] Schmelz- und Zersetzungspunkte: [Bu₄N][Cu(CF₃)₄] 142 °C, [Ph₄P][Cu(CF₃)₄] 146 °C, [PNP][Cu(CF₃)₄] 147 °C.
- [5] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 589–603.
- [6] DTA/TG von [Bu₄N][Cu(CF₃)₄]: Δm bei 142.5 °C: 38.8 %.
- [7] [Bu₄N][Cu(CF₃)₄] (nur Cu-C-Schwingungen): IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 372 cm⁻¹, w (E_g); Raman (Festkörper, 23 °C): $\tilde{\nu}$ = 232 cm⁻¹, vs, p, (A_{1g}), 212 sh, w, dp (B_{1g}) (zum Vergleich Ag[Ag(CF₃)₄]: IR: 325 cm⁻¹, w; Raman: 225 cm⁻¹, vs, p, 210 cm⁻¹, sh, dp [5]).
- [8] ¹⁹F-NMR-Spektren (CCl₃F-Standard): δ(19F) ist unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Art des Lösungsmittels: Pyridin – 31.5; DMSO – 32.3; DMF – 33.2; THF – 33.8; CH₃CN – 33.9; CH₃OH – 34.0; CH₂Cl₂ – 34.7; ¹³C-NMR-Spektren [D₆]Aceton: δ(13C) = 135.7. Bei -30 °C kann ¹J(F,C) zu 374 Hz bestimmt werden.
- [9] [PNP][Cu(CF₃)₄] (C₄₀H₃₀CuF₁₂NP₂, M = 878.15), tetragonal, Raumgruppe P4₁ (Nr. 76), a = 950.9(3), c = 4245.2(10) pm, V = 3.838(3) nm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.52 g cm⁻³, μ(MoKα-Strahlung) = 6.98 cm⁻¹. Im Bereich 2θ ≤ 5° wurden 3889 Reflexe gemessen, von denen 2160 symmetrie-unabhängig, nach |F| ≥ 4σ(F) als beobachtet eingestuft und für die Strukturrechnungen verwendet wurden. Die vollständige anisotrope Verfeinerung mit 506 Parametern endete bei R_F = 0.063 und wR_F = 0.063. Die Meßtemperatur betrug 293 K. CAD4-Diffraktometer (MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å), die Datenreduktion mit dem Molen-Programmsystem, die Strukturlösung mit dem Programm SHELXS86 und die übrigen Strukturrechnungen mit dem Programm SHELX76. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57323, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *26*, 1–18.

β-Na₃Hg: ein Feststoff mit geschmolzener Natriumteilstruktur im Temperaturbereich 36–60 °C

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Matthias Rochnia

Na₃Hg ist die natriumreichste binäre Natrium-Quecksilber-Verbindung; sie existiert in einer α-Modifikation (T < 36 °C, modifizierter Na₃As-Typ, Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur^{[1])} und in einer β-Form (36 °C < T < 60 °C, modifizierter Li₃Bi-Typ, Röntgenpulveruntersuchung^{[1,2])}. In dieser Arbeit berichten wir über temperaturabhängige Einkristallstudien an β-Na₃Hg. Sie klären nicht nur die bislang ungeklärte Abweichung der Realstruktur dieser Verbindung vom idealen Li₃Bi-Typ, sondern liefern in Kombination mit Wärmekapazitäts-Messungen auch den überraschenden Befund, daß die Natriumteilstruktur im Temperaturbereich 36 °C < T < 60 °C, also im gesamten Existenzbereich der festen β-Phase, als „geschmol-

* Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dipl.-Chem. M. Rochnia
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 801170, D-70511 Stuttgart