

# Untersuchung eines photolumineszierenden Kupfer(I)-Komplekkations mit außergewöhnlich hohem Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>-Redoxpotential: [Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (bfp = 2,9-Bis(trifluormethyl)-1,10-phenanthrolin)\*\*

Mark T. Miller, Peter K. Gantzel und Timothy B. Karpishin\*

Kupfer(I)-bis(1,10-phenanthrolin)-Komplexe werden vor allem wegen ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften intensiv untersucht.<sup>[1]</sup> In diesen Systemen geht die Emission von angeregten tiefliegenden Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Zuständen aus.<sup>[2]</sup> Da sich diese am besten mit Cu in der Oxidationsstufe +2 beschreiben lassen, wird angenommen, daß sich diese pseudotetraedrischen Kupfer(I)-Komplexe in Richtung auf eine quadratisch-planare Geometrie im angeregten Zustand hin reorganisieren.<sup>[3]</sup> Substituenten an Position 2 und 9 verringern den Grad der Verzerrung im angeregten Zustand,<sup>[3, 4]</sup> was bei den meisten Kupfer(I)-Komplexen 2,9-disubstituierter 1,10-Phenanthroline zu einer Emission bei Raumtemperatur führt.<sup>[5]</sup> Photochemische Untersuchungen an [Cu(N-N)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen (N-N = 1,10-Phenanthrolinligand) mit 2,9-Dialkyl- und 2,9-Diarylsubstituenten ergaben, daß die Substituenten aufgrund ihrer Größe die Elektrochemie des Grundzustands und die Emissionseigenschaften der Komplexe in Lösung stark beeinflussen.<sup>[3, 4, 5b, g, 6]</sup> Voluminösere Substituenten erhöhen das Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>-Redoxpotential durch Stabilisierung der Kupfer(I)-Spezies und erhöhen ferner sowohl die Lebensdauer als auch die Energie der angeregten MLCT-Zustände.

Metallkomplexe mit elektronenarmen Liganden werden häufig wegen ihrer hohen chemischen Stabilität und der in einigen Fällen erhöhten Reaktivität als Katalysatoren untersucht.<sup>[7]</sup> Der Einfluß von elektronenziehenden Gruppen auf die Photochemie von Kupfer(I)-Komplexen, deren Einsatz in photokatalytischen Prozessen bereits in großem Umfang untersucht wurde,<sup>[1b, c, 8]</sup> sind diesbezüglich von besonderem Interesse. Wir berichten im folgenden über die Untersuchung des Kupfer(I)-Komplekkations [Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (bfp = 2,9-Bis(trifluormethyl)-1,10-phenanthrolin). Im Vergleich zu früher untersuchten lumineszierenden [Cu(N-N)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen verändern die Trifluormethylgruppen die elektronische Struktur des Komplexes sehr stark und verstärken so die Fähigkeit des Kupfer(I)-Komplexes, als Photooxidans zu wirken.

Der an Luft stabile Komplex [Cu(bfp)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.<sup>[9]</sup> In Abbildung 1 ist eine ORTEP-Darstellung des Kations gezeigt. Die Struktur von

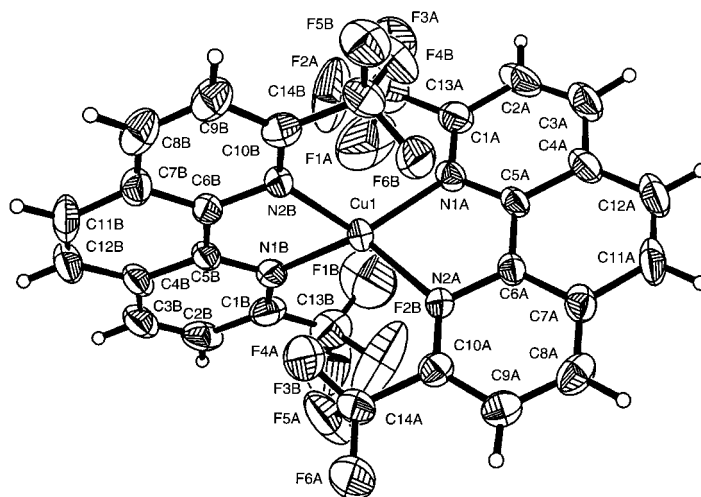


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1-N1A 2.037(6), Cu1-N2A 2.052(6), Cu1-N1B 2.025(6), Cu1-N2B 2.063(7); N1A-Cu1-N2A 83.3(3), N1B-Cu1-N1A 134.6(3), N1A-Cu1-N2B 118.4(3), N1B-Cu1-N2A 124.2(3), N2A-Cu1-N2B 117.0(3), N1B-Cu1-N2B 83.2(3).

[Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ähnelt den bekannten Strukturen von [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin).<sup>[10]</sup> Es bestehen jedoch deutliche Unterschiede. Im festen Zustand weicht das [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ion mehr oder weniger von der D<sub>2d</sub>-Symmetrie ab, was Kristallpackungskräften zugeschrieben wurde.<sup>[11]</sup> Die primäre, üblicherweise beobachtete Abweichung besteht in einer Neigung der beiden zueinander zunächst senkrechten Ligandenebenen in Richtung einer quadratisch-planaren Koordination mit einem Diederwinkel von 72–83° zwischen den Ligandenebenen. In der Struktur von [Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> liegt dieser Winkel dagegen mit 87° näher an 90°, womit die Wechselwirkungen zwischen den CF<sub>3</sub>-Gruppen an gegenüberliegenden Liganden minimal sind. Darüber hinaus weicht die Struktur des Komplexkations [Cu(bfp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> signifikant von der D<sub>2d</sub>-Symmetrie ab. Seine Koordinationsgeometrie läßt sich am besten als verzerrt trigonal-pyramidal beschreiben (Abb. 1).<sup>[12]</sup> Anders als bei [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Komplexen typischerweise zu beobachten ist, bestehen bei [Cu(bfp)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) keine intermolekularen, zu einer Stapelung der Liganden führenden Wechselwirkungen.

Die Absorptions- und die korrigierten Emissionsspektren von [Cu(bfp)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) bei Raumtemperatur in Dichlormethan sind in Abbildung 2 gezeigt. Die bei 462 nm zentrierten Absorptionsbanden (ε<sub>462</sub> = 10900 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) werden MLCT-Übergängen zugeordnet, die denen von [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[2f]</sup> entsprechen. Das bei 650 nm gemessene Anregungsspektrum (ohne Abbildung) ähnelt dem Absorptionsspektrum im Bereich von 400–500 nm. Aus den Daten des Emissionsspektrums bei Raumtemperatur (Abb. 2) wurde die Gibbs-Energie des angeregten Zustands zu 2.1 eV berechnet.<sup>[13]</sup>

Die Lebensdauer der angeregten Zustände und die Quantenausbeuten wurden bei Raumtemperatur in sauerstofffreiem Dichlormethan bestimmt. Die Daten für die beiden gut untersuchten Komplexe [Cu(dmp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Cu(dpp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (dpp = 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) bieten günstige Vergleichsmöglichkeiten.<sup>[5a, b]</sup> Die Messung der Lebensdauer des angeregten Zustands von [Cu(bfp)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) ergab 165 ns. Die-

[\*] Prof. T. B. Karpishin, M. T. Miller, P. K. Gantzel  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Fax: (+1) 619-534-5383  
E-mail: tkarpish@ucsd.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hellman Faculty durch ein Stipendium an T.B.K. unterstützt. Wir danken Professor Y. Tor für die Verwendung seines Emissionsspektrometers und Professor D. Magde für die Verwendung seiner Laserausstattung.

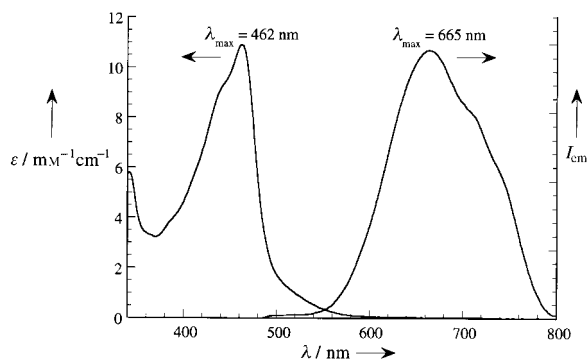


Abb. 2. Absorptionsspektrum und korrigiertes Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ) von  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur.

ser Wert ist etwa doppelt so groß wie der von  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2](\text{PF}_6)$  ( $\tau = 83 \text{ ns}$ ), jedoch deutlich kleiner als der von  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2](\text{PF}_6)$  ( $\tau = 243 \text{ ns}$ ).<sup>[14]</sup> Signifikanterweise beträgt die Quantenausbeute von  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$  das etwa Vierfache derer von  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  sowie das etwa Vierzehnfache derer von  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ .<sup>[15]</sup> Die Quantenausbeute für  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$  in Dichlormethan ist sicher eine der höchsten, die bislang für ein  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$ -Komplekxation gemessen wurden, wenngleich eine absolute Abstufung wegen der mit der Bestimmung von Quantenausbeuten verbundenen Unsicherheiten nicht möglich ist.<sup>[5g]</sup> Bei den obigen drei Komplexen läßt sich der hinsichtlich der Quantenausbeuten beobachtete Trend ( $\text{dmp} < \text{dpp} < \text{bfp}$ ) auch bezüglich der Energien der zugehörigen angeregten Zustände beobachten.<sup>[13]</sup> Anhand der Geschwindigkeitskonstanten des strahlungslosen ( $k_{\text{nr}} = (1 - \phi)/\tau$ ) und strahlenden Zerfalls ( $k_{\text{r}} = \phi/\tau$ ) wird deutlich, daß der Trend bei den Quantenausbeuten primär auf Änderungen bei den Geschwindigkeiten des strahlenden Zerfalls beruht. Demnach nehmen die  $k_{\text{r}}$ -Werte in diesen Komplekxationen mit steigender Energie des angeregten Zustands zu, was mit der Theorie in Einklang ist.<sup>[16]</sup>

Das Cyclovoltammogramm<sup>[17]</sup> von  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)$  zeigt zwei reversible Wellen (jeweils Einelektronenprozesse), die einem Liganden-Redoxpaar<sup>[18]</sup> ( $E_{1/2} = -1220 \text{ mV}$  gegenüber gesättigter Kalomelektrode (SCE);  $\Delta E_{\text{p}} = 70 \text{ mV}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.92$ ) und dem  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxpaar<sup>[2h, 5g, 18]</sup> ( $E_{1/2} = +1550 \text{ mV}$  vs. SCE;  $\Delta E_{\text{p}} = 62 \text{ mV}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.93$ ) zuzuordnen sind. Unseres Wissens ist dies das höchste Potential für den reversible Redoxprozeß eines  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Paares, das bislang für einen einkernigen Kupferkomplex gemessen wurde (Abb. 3).<sup>[19]</sup> Die äußerst effiziente elektronenziehende Wirkung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen führt zusammen mit deren großem sterischen Anspruch zu einer beträchtlichen Stabilisierung des Cu-Zentrums im Oxidationszustand +1 für  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$ ; der Redoxexistenzbereich (RER) der Kupfer(I)-Spezies beträgt  $2.77 \text{ V}$ . Der größte bisher für ein  $[\text{Cu}(\text{N-N})_2]^+$ -Komplekxation angegebene RER-Wert beträgt  $2.69 \text{ V}$ .<sup>[5g]</sup>

Die Bestimmung der energetischen Verhältnisse von  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$  im angeregten Zustand,  $^*[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$ , ergab, daß der Komplex möglicherweise bei photokatalytischen und Elektronentransferabfangprozessen eingesetzt werden kann. Die Potentiale im angeregten Zustand betragen:  $E(\text{Cu}^{\text{I}*}/\text{Cu}^{\text{I}}) = +920 \text{ mV}$ ;  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}*}) = -590 \text{ mV}$  (vs. SCE).<sup>[20]</sup> Diese Daten machen deutlich, daß  $^*[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$  ein sehr starkes

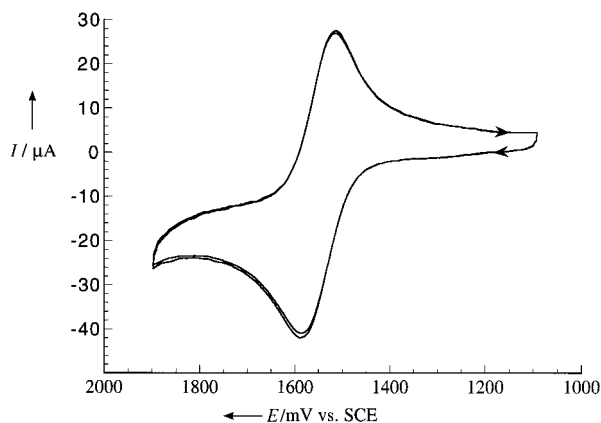


Abb. 3. Cyclovoltammogramm (zwei Cyclen) von  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Bedingungen:  $5 \text{ mM}$   $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)$ ,  $0.1 \text{ M}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode, Durchfahrungs geschwindigkeit  $0.3 \text{ V s}^{-1}$ , interner Standard  $E_{1/2}(\text{Ferrocen/Ferrocenium}) = +450 \text{ mV}$ .

Photooxidationsmittel ist und auch als Photoreduktionsmittel wirken kann. Für den Fall, daß  $^*[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$  als Photooxidans fungieren soll, kann jedoch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers durch eine erhebliche Barriere für einen reduktiven Abfang herabgesetzt werden werden. Diese Barriere ergibt sich aus der hohen Energie zur Inner-sphere-Reorganisation, die mit der Wiederbesetzung eines  $\text{d}\sigma^*$ -Orbitals verbunden ist.<sup>[6, 21]</sup> Dagegen ist das oxidative Abfangen von  $^*[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$ , das das Entfernen eines Elektrons aus einem Ligand-Orbital mit hauptsächlich  $\pi^*$ -Charakter beinhaltet, vermutlich viel schneller.<sup>[2h, 21, 22]</sup> Darüber hinaus ist anzunehmen, daß der oxidative Abfang mit Viologen mit sehr hohen Ausbeuten erfolgen kann.<sup>[2h]</sup> Somit sollte es möglich sein, einen photokatalytischen Cyclus zu realisieren, in dem der stark oxidierende  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^{2+}$ -Komplex im Grundzustand entsteht.

### Experimentelles

Die Komplexe  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2](\text{PF}_6)$  und  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2](\text{PF}_6)$  wurden nach Lit. [2h] hergestellt.

$[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)$ : 1 Äquiv.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ <sup>[23]</sup> in sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 2 Äquiv.  $\text{bfp}$ <sup>[24]</sup> versetzt. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft. Umkristallisieren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ ) liefert intensiv orangefarbene Kristalle in 76 % Ausbeute.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.35$  (d,  $\text{H}_{4,7}$ ), 8.42 (s,  $\text{H}_{5,6}$ ), 9.00 (d,  $\text{H}_{3,8}$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 695 (100)  $[\text{M}^+]$ .

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11209]

**Stichwörter:** Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Kupfer • N-Liganden • Photochemie

- [1] a) D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 83–92; b) C. Kutal, *ibid.* **1990**, 99, 213–252; c) O. Horváth, *ibid.* **1994**, 135/136, 303–324.  
[2] a) J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, Jr., M. W. Blaskie, A. A. Del-Paggio, R. K. Lengel, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2380–2384; b) J. J. McGarvey, S. E. J. Bell, J. N. Bechara, *ibid.* **1986**, 25, 4325–4327; c) C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, C. Kirmaier, D. Holten, *ibid.* **1987**, 26, 3167–3170; d) J. J. McGarvey, S. E. J. Bell, K. C. Gordon, *ibid.* **1988**, 27, 4003–4006; e) W. L. Parker, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5692–5696; f) R. M. Everly, D. R.

- McMillin, *ibid.* **1991**, 95, 9071–9075; g) N. Armaroli, M. A. J. Rodgers, P. Ceroni, V. Balzani, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, J.-P. Sauvage, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 555–558; h) M. Ruthkosky, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6406–6412.
- [3] R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 559–561.
- [4] A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4290–4292.
- [5] a) M. W. Blaskie, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3519–3522; b) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 513–515; c) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4033–4035; d) N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247; e) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11237–11244; f) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *ibid.* **1994**, 116, 5211–5217; g) M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig, A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 172–176; h) M. K. Eggleston, P. E. Fanwick, A. J. Pallenberg, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4007–4010.
- [6] A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4070–4072.
- [7] a) P. E. Ellis, Jr., J. E. Lyons, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 181–193; b) T. G. Traylor, K. W. Hill, W.-P. Fann, S. Tsuchiya, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1308–1312; c) M. W. Grinstead, M. G. Hill, J. A. Labinger, H. B. Gray, *Science* **1994**, 264, 1311–1313.
- [8] a) A. Edel, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 495–498; b) S. Sakaki, G. Koga, F. Sato, K. Ohkubo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1959–1962; c) S. Sakaki, G. Koga, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2330–2333; d) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548; e) S. Sakaki, G. Koga, S. Hinokuma, S. Hashimoto, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1817–1819; f) N. Negishi, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5211–5212; g) F. Franceschi, M. Guardigli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4099–4107; h) J. Sykora, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 159, 95–108.
- [9] Kristallstrukturdaten:  $1.0 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 12.551(5)$ ,  $b = 13.673(5)$ ,  $c = 17.910(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 3074(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.817 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -Scan, 293 K, 4229 unabhängige Reflexe, davon 2572 beobachtet ( $F > 4.0\sigma(F)$ ), Lp-Korrektur, SHELXTL-Verfeinerung: 475 Parameter, H-Atome auf berechneten Lagen einbezogen (C–H 0.96  $\text{\AA}$ ),  $R = 0.0589$ ,  $R_w = 0.0681$ , verfeinert gegen  $F$ , max./min. Restelektronendichte  $0.781/-0.269 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-408014 angefordert werden.
- [10] Die Referenzcodes der Cambridge Structural Database für die Kristallstrukturen von  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  sind: CABKEV, DAWKOB, DMPNCU, DMPNCU01, DMPRCU, MPHCU, MPHCU01.
- [11] a) J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 649–659; b) K. V. Goodwin, D. R. McMillin, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2033–2036.
- [12] Eine verzerrt trigonal-pyramidale Geometrie findet sich auch in der Struktur von  $[\text{Cu}(\text{ocp})_2]^+$  (ocp = Octachlor-1,10-phenanthrolin): C. Titze, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 981–988.
- [13] Die Energie des angeregten Zustands,  $\Delta G_{\text{ES}}$ , wurde unter Verwendung einer auf der hochenergetischen Seite der Emissionsbande gezogenen Tangente ermittelt ( $\pm 5\%$ ): D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M. Jacobs, P. DeMayo, W. R. Ware, *Photochemistry: An Introduction*, Academic Press, New York, **1974**.
- [14] Die Lebensdauern ( $\pm 5\%$ ) der angeregten Zustände wurden in sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Konzentrationen von  $50 \pm 5 \mu\text{M}$  bei mehreren Wellenlängen unter Anregung bei 445 nm gemessen. Die  $\tau$ -Werte für  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$  stimmen mit Literaturwerten gut überein.<sup>[2h, 4, 6]</sup>
- [15] Die Quantenausbeuten ( $\pm 20\%$ ) wurden anhand von korrigierten Emissionsspektren in sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (bpy = 2,2'-Bipyridin) als Standard ( $\phi = 0.042$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bestimmt: J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5583–5590. Für  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $\phi = 3.3 \times 10^{-3}$  und für  $[\text{Cu}(\text{dpp})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $\phi = 8.7 \times 10^{-4}$ . Die Quantenausbeute für  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2](\text{PF}_6)_2$  wurde in Lit. [2h] zu  $\phi = 2.3 \times 10^{-4}$  angegeben.
- [16] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1193–1206.
- [17] Experimentelle Bedingungen siehe Legende zu Abb. 3.
- [18] P. Federlin, J.-M. Kern, A. Rastegar, C. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1990**, 14, 9–12.
- [19] Das Potential des  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Paares im nichtlumineszierenden Komplexkation  $[\text{Cu}(\text{ocp})_2]^+$  (ocp = Octachlor-1,10-phenanthrolin) wurde mit +1040 mV vs. Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  angegeben.<sup>[12]</sup> Gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  beträgt das Potential des  $[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^{2+}/[\text{Cu}(\text{bfp})_2]^+$ -Paares +1100 mV. Für andere N-Cu-Komplexe mit hohem Potential siehe Lit. [5g, 18] und a) B. R. James, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2007–2019; b) T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1014–1019; c) D. Datta, A. Chakravorty, *ibid.* **1983**, 22, 1085–1090; d) E. Müller, C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *ibid.* **1988**, 27, 849–855; e) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *ibid.* **1993**, 32, 4889–4899; f) J. McMaster, R. L. Beddoes, D. Collison, D. R. Eardley, M. Helliwell, C. D. Garner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 685–693.
- [20]  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}) = E(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) + \Delta G_{\text{ES}}$ ;  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}) = E(\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0) - \Delta G_{\text{ES}}$ ; C. R. Bock, J. A. Connor, A. R. Gutierrez, T. J. Meyer, D. G. Whitten, B. P. Sullivan, J. K. Nagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4815–4824. Der Wert  $\Delta G_{\text{ES}}$  wurde zu  $2.14 \pm 0.11 \text{ eV}$  bestimmt.<sup>[13]</sup>
- [21] K. L. Cunningham, C. R. Hecker, D. R. McMillin, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 242, 143–147.
- [22] R. E. Gamache, Jr., R. A. Rader, D. R. McMillin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1141–1146.
- [23] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 90–91.
- [24] R. H. Beer, J. Jimenez, R. S. Drago, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1746–1747.

## Die Anwendung der Barton-Reaktion in der Carboranchemie – Synthese von 2-Hydroxyimino-1-hydroxymethylnona-B-methyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12)\*\*

Axel Herzog, Carolyn B. Knobler und  
M. Frederick Hawthorne\*

In memoriam Derek H. R. Barton

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von Deca-B-methyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12) **1**, das durch elektrophile Methylierung von 1,12-Dicarba-closo-dodecaboran(12) mit Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) hergestellt werden konnte.<sup>[1]</sup> Permethyliertes 1,12-Dicarba-closo-dodecaboran(12) **2** erhielten wir auf ähnliche Weise mit 1,12-Dimethyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12) als Vorstufe.<sup>[1]</sup> Seit diesem ersten Bericht wurden Synthesen weiterer permethylierter polyedrischer Borane mit

[\*] Prof. M. F. Hawthorne, Dr. A. Herzog, Dr. C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90095 (USA)  
Fax: (+1) 310-825-5490  
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert (CHE 9314037).