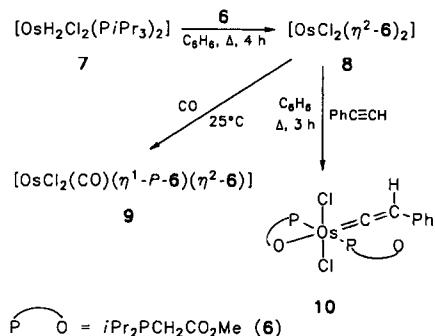


darauf schließen, daß beide Verbindungen in ihrer Struktur sehr ähnlich sind.

Ein Komplex des Typs  $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$  ( $\text{Y} = \text{Heteroatomeinheit}$ ), wie er ursprünglich als Produkt der Reaktion von **2** mit **1** erwartet wurde, ist bei Verwendung des Methyl-oxycarbonylalkylphosphans **6** erhältlich. **8** bildet sich nach vierstündigem Erhitzen einer Hexan-Lösung von **7**<sup>[11]</sup> und **6** auf 110 °C in einer Ausbeute von 90 % (Schema 3). Mit CO



Schema 3.

reagiert **8** erstaunlicherweise nur zu einer Monocarbonyl-, nicht zu einer Dicarbonyl-Verbindung (Ausbeute an **9**: 77%), während mit Phenylacetylen *quantitativ* der Vinylidenkomplex **10** entsteht. Der Os=C-Abstand in **10** beträgt 1.802(6) Å und ähnelt demjenigen in **3b**<sup>[3]</sup>.

**10** liegt in Lösung bei Raumtemperatur in Form von zwei sich rasch ineinander umlagernden Isomeren vor, was an der Breite der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zu erkennen ist. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für den „Auf- und Zuklapp-Mechanismus“ (d. h. für das simultane Öffnen und Schließen einer Os-O-Bindung) beträgt 53 kJ mol<sup>-1</sup> ( $T = 288$  K)<sup>[12]</sup>. Der Carbonylkomplex **9** hat bei Raumtemperatur eine starre Struktur; die *trans*-Stellung der chemisch nichtäquivalenten Phosphanliganden steht aufgrund der großen P-P-Kopplung von 290 Hz außer Zweifel<sup>[13]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**3b:** Eine Suspension von 413 mg (1.18 mmol)  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 mL 2-Propanol wird mit 870  $\mu\text{L}$  (4.70 mmol) **1** versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung auf 2 mL eingeeignet und 25 mL Ether zugegeben. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und zweimal aus Methanol/Ether umkristallisiert wird. Eine zweite Fraktion von **3b** wird aus dem Filtrat isoliert;  $\text{Fp} = 132$  °C; Ausbeute 576 mg (80%).

**5:** Eine Lösung von 214 mg (0.37 mmol) **2** in 10 mL Benzol wird mit 234  $\mu\text{L}$  (1.10 mmol) **4** versetzt und 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird der braune ölige Rückstand mit 10 mL Hexan versetzt und durch mehrstündigiges Rühren zur Kristallisation gebracht; blaßgelber Feststoff,  $\text{Fp} = 176$  °C; Ausbeute 166 mg (71%).

**8:** Eine Suspension von 119 mg (0.20 mmol) **7** in 15 mL Hexan wird tropfenweise mit 120  $\mu\text{L}$  (0.61 mmol) **6** versetzt und 4 h bei 110 °C in einem geschlossenen Reaktionsgefäß erhitzt. Beim Abkühlen fallen orangefarbene Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird das Reaktionsgemisch auf 2 mL eingeeignet, der Niederschlag abfiltriert und mit Ether gewaschen;  $\text{Fp} = 69$  °C; Ausbeute 118 mg (90%).

**10:** Eine Lösung von 93 mg (0.145 mmol) **8** in 5 mL Benzol wird mit 32  $\mu\text{L}$  (0.29 mmol) Phenylacetylen versetzt und 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Rühren mit wenig Hexan zur Kristallisation gebracht; lachsrotes Pulver,  $\text{Fp} = 154$  °C; Ausbeute 103 mg (96%).

Eingegangen am 12. März 1992 [Z 5236]

[1] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

[2] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim,

1983, Kap. 1; b) *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert) (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1989**, 269); c) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293–1326.

[3] B. Weber, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1992**.  
[4] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126–1130.

[5] P. R. Hoffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221–4228.  
[6] a) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198;  
b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190.

[7] H. Werner, W. Knaup, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1121–1125.

[8] Kristalle aus Methanol/Diethylether (1:5); Kristallgröße 0.1 × 0.2 × 0.4 mm; orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_1$  (Nr. 19);  $Z = 4$ ;  $a = 10.459(2)$ ,  $b = 14.232(3)$ ,  $c = 15.925(3)$  Å,  $V = 2370.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.71$  g cm<sup>-3</sup>; max.  $2\theta = 52^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 293$  K); 2645 gemessene Reflexe, 1645 beobachtet [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ], Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 57.4$  cm<sup>-1</sup>,  $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 88.2 %). Patterson-Methode (SHELXS-86), Verfeinerung mit Programm paket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet, nach der Riding-Methode in die letzte Verfeinerung (vollständige Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit einbezogen;  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.049$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 7.32; Restelektronendichte +1.56/−0.91 eÅ<sup>-3</sup>. Die absolute Konfiguration am Osmium wurde unter Berücksichtigung der abnormalen Dispersion bestimmt. Für das andere Enantiomer beträgt  $R = 0.060$  und  $R_w = 0.069$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturaufklärung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] T. E. Sloan, *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1–36.

[10] M. Schulz, Dissertation, Universität Würzburg, **1991**.

[11] M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.

[12] Für andere Beispiele siehe die Übersicht: A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.

[13] a) P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2043–2047; b) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621–1628.

#### Nitrocyclax[4]arene als Verbindungen für die nichtlineare Optik zweiter Ordnung\*\*

Von Erik Kelderman, Lode Derhaeg, Gerard J. T. Heesink, Willem Verboom, Johan F. J. Engbersen, Niek F. van Hulst, Andre Persoons und David N. Reinhoudt\*

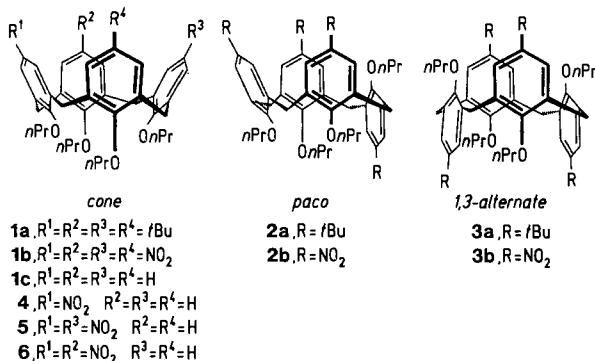
Organische Moleküle mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen und einer unsymmetrischen Ladungsverteilung sind für eine Anwendung in der nichtlinearen Optik (NLO) vielversprechend, beispielsweise zur Frequenzverdopplung von Laserlicht und für elektrooptische Schaltungen<sup>[1–3]</sup>. Bei den bisher untersuchten Molekülen besteht der „NLO-Phor“, d. h. die Struktureinheit, die für die nichtlinearen optischen Eigenschaften verantwortlich ist, aus einem einzigen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem mit einem oder mehreren Elektronendonoren und/oder -acceptoren (D- $\pi$ -A-Moleküle). Eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems

[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Drs. E. Kelderman, Dr. W. Verboom, Dr. J. F. J. Engbersen  
Department of Organic Chemistry  
University of Twente,  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)  
Ir. G. J. T. Heesink, Dr. N. F. van Hulst  
Department of Optoelectronics and Applied Physics  
University of Twente, Enschede (Niederlande)  
Drs. L. Derhaeg, Prof. Dr. A. Persoons  
Department of Chemistry, University of Leuven (Belgien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Netherlands Foundation of Chemical Research (SON), der Foundation for Fundamental Material Research (FOM) sowie der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken J. M. Visser, J. L. M. Vrielink, T. W. Stevens und A. M. Montanaro-Christenhuzs für die Aufnahme der IR-, UV/VIS- und Massenspektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen.

führt zwar zu einer Zunahme der nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , ungünstigerweise aber auch zu einer Verschiebung der Charge-Transfer-Absorptionsbande (CT-Bande) in den längerwelligeren Spektralbereich, was den Einsatz entsprechender Verbindungen als Frequenzverdoppler einschränkt<sup>[1-5]</sup>. Hier beschreiben wir neuartige Verbindungen, die über mehrere D- $\pi$ -A-Systeme verfügen. Dies führt nicht nur zu einer erhöhten Hyperpolarisierbarkeit und einem größeren Dipolmoment, sondern auch zu einer Verschiebung der CT-Banden zu kürzeren Wellenlängen.

Calix[4]arene sind Cyclophane, die aus vier über Methylen-Gruppen verbrückten Phenol-Einheiten bestehen<sup>[6]</sup>. Durch geeignete Funktionalisierung dieser Phenole lassen sich in einem einzigen Calix[4]aren-Molekül also vier D- $\pi$ -A-Einheiten erzeugen. Diese Calix[4]arene können in vier idealisierten Konformationen<sup>[6-9]</sup> mit unterschiedlicher Orientierung der intramolekularen NLO-Phore zueinander vorliegen (Schemma 1).



Schema 1.

Im *cone*-Konformer (z.B. **1**) befinden sich alle vier Sauerstoffatome der Phenol-Hydroxygruppe auf derselben Seite des Moleküls, im *Partial-cone(paco)*-Konformer (z.B. **2**) dagegen nur drei. Das *1,2*- und *1,3-alternate*-Konformer (z.B. **3**) ist punkt- bzw. radialsymmetrisch. Die verschiedenen Konformationen sind nicht mehr ineinander überführbar<sup>[17b]</sup>, wenn die Phenol-Hydroxygruppen mit Resten größer als 2-Hydroxyethyl alkyliert sind<sup>[10]</sup>. Die *n*-Propylierung von *para*-*tert*-Butylcalix[4]aren<sup>[6]</sup> in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Natriumhydrid als Base lieferte nach fünf Tagen bei Raumtemperatur ausschließlich **1a** in 93 % Ausbeute. In siegendem Benzol mit Kalium-*tert*-butoxid als Base führt diese Reaktion dagegen zu einem 1:1-Gemisch aus **2a** und **3a** in 70 % Ausbeute. Das *paco*-Konformer **2a** und das *1,3-alternate*-Konformer **3a** konnten durch Kristallisation des Rohproduktes aus Chloroform/Methanol ( $\rightarrow$  **2a**) bzw. Chloroform/Hexan ( $\rightarrow$  **3a**) getrennt werden. Nachfolgende *ipso*-Nitrierung<sup>[11]</sup> von **1a**–**3a** lieferte die gewünschten Tetranitrocalix[4]arene **1b**–**3b** in 70 % Ausbeute. Das Mononitro- **4**, das 5,17-Dinitro- **5** und das 5,11-Dinitrocalix[4]aren **6** erhielt man durch Reaktion des Tetrapropoxycalix[4]arens<sup>[12]</sup> **1c** mit Salpetersäure in Dichlormethan und anschließender säulenchromatographischer Trennung des Produktgemisches.

Um den Einfluß der verschiedenen Orientierungen der D- $\pi$ -A-Dipole in den Tetrinitrocalix[4]arenen<sup>[13]</sup> auf die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  zu bestimmen, untersuchten wir die *cone*-, *pac*- und *1,3-alternate*-Konformere **1b**, **2b** bzw. **3b** mit der Methode der feldinduzierten Frequenzverdopplung (electric field induced second harmonic generation, EFISH)<sup>[14]</sup>. Tabelle 1 faßt die für **1b**–**3b** erhaltenen Daten zusammen.

Tabelle 1. Hyperpolarisierbarkeit  $\beta_z$  in Richtung der feldinduzierten  $z$ -Achse, Dipolmomente  $\mu$  und Wellenlängen der längstwülligen Absorptionsbande  $\lambda_{max}$  der Nitrocalix[4]arene **1b–6** und den Vergleichsverbindungen **7** und **8**.

	$\beta_z \times 10^{30}$ [esu]	$\mu$ [D]	$\lambda_{\max}$ [nm]
<b>1b</b>	30	13.8	291
<b>2b</b>	27	6.7	291
<b>3b</b>	0	0	291
<b>4</b>	16	4.5	308
<b>5</b>	15	7.8	302
<b>6</b>	20	8.7	307
<b>7</b>	12	4.6	302
<b>8</b>	—	—	288

$\beta_z$  von **1b** beträgt  $30 \times 10^{-30}$  esu, ca. 30 % des Wertes der Referenzverbindung 4-Methoxy-4'-nitrostilben (**MONS**)<sup>[14a]</sup>, welche ein größeres konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweist. Darüber hinaus hat **1b** ein großes Dipolmoment von 13.8 D.  $\beta_z$  des *paco*-Konformers **2b** ist ähnlich hoch, das Dipolmoment beträgt jedoch nur 6.7 D. Erwartungsgemäß zeigt das radialsymmetrische *1,3-alternate*-Konformer **3b** keine Frequenzverdopplung des eingesetzten 1064-nm-Laserlichts (Nd:YAG-Laser).

Um zu bestimmen, ob die  $\beta_z$ -Werte der vier einzelnen D- $\pi$ -A-Einheiten additiv sind, synthetisierten wir neben **1b** eine Reihe von *cone*-Nitrocalix[4]arenen mit unterschiedlicher Zahl und Stellung der  $\text{NO}_2$ -Gruppen (**4**, **5** und **6**) und verglichen die  $\beta_z$ -Werte und UV-Spektren von **1b** und **4–6** mit denen der Referenzverbindungen 4-Nitroanisol **7** und 2,6-Dimethyl-4-nitro-1-*n*-propoxybenzol **8**<sup>[3, 15]</sup>.  $\beta_z$  des Mononitrocalix[4]arens **4** ist etwas größer als von 4-Nitroanisol **7**. Überraschenderweise hat das 5,17-Dinitrocalix[4]aren **5** nahezu denselben  $\beta_z$ -Wert. Die Flexibilität der vier aromatischen Ringe in der *cone*-Konformation und die intramolekulare Abstoßung der geladenen D- $\pi$ -A-Einheiten könnten für den relativ niedrigen  $\beta_z$ -Wert von **5** verantwortlich sein. Weiterhin sollte der lokale Feldfaktor  $F(\omega)$ , der den Einfluß des elektrostatischen Feldes in der Umgebung des NLO-Phors auf  $\beta$  beschreibt [Gl. (a)], für zwei cofaciale D- $\pi$ -A-Systeme kleiner sein<sup>[1, 2]</sup>. In Gleichung (a) entspricht  $\Delta\mu$  der Differenz der Dipolmomente in Grund- und erstem angeregten Zustand und  $f$  der Oszillatorstärke der CT-Bande.

$$\beta_{\text{CT}} = \frac{3e^2\hbar^2 F(\omega) f \Delta \mu}{2m} \quad (a)$$

Das 5,11-Dinitrocalix[4]aren **6** hat dagegen einen etwas höheren  $\beta_z$ -Wert als **5**. Dies könnte aus einer paralleleren und nicht-cofacialen Anordnung der D- $\pi$ -A-Einheiten resultieren. Auch das größere Dipolmoment von 8.7 D, welches auf eine geringere Dipol-Dipol-Abstoßung in **6** zurückzuführen ist, steht damit in Einklang.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß sich die D- $\pi$ -A-Einheiten in den Calix[4]arenen **1b** und **4–6** nicht völlig voneinander unabhängige NLO-Phore verhalten. Dies wird auch durch die UV-Spektren widergespiegelt. Verglichen mit der Referenzverbindung 2,6-Dimethyl-4-nitro-1-*n*-propoxybenzol **8** zeigen die  $\lambda_{\max}$ -Werte der Nitrocallyx[4]arene **1b** und **4–6** einen bemerkenswerten Trend. Die längstwellige Absorptionsbande von **4** ( $\lambda_{\max} = 308$  nm) ist im Vergleich zu dem von **8** ( $\lambda_{\max} = 288$  nm) um 20 nm bathochrom verschoben, was auf die Wechselwirkung mit weiteren aromatischen Ringen des Calix[4]arens zurückgeführt werden muß. Bemerkenswerterweise nehmen die  $\lambda_{\max}$ -Werte für die CT-Banden der Nitrocallyx[4]arene in der *cone*-Konformation mit steigender Zahl der Nitro-Substituenten geringfügig ab, die  $\mu$ -Werte und die  $\beta$ -Werte dagegen zu. Ein nied-

rigerer  $\lambda_{\max}$ -Wert deutet auf einen erschwerten Elektronen-Transfer vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand hin  $F(\omega)$ . Entsprechend Gleichung (a) resultieren aus einem kleineren  $F(\omega)$  kleinere  $\beta_z$ -Werte, und dies könnte zum nichtlinearen Anstieg von  $\beta_z$  bei zunehmender Zahl starker Dipole in einem Calix[4]aren-Molekül beitragen.

Wegen des großen Dipolmoments (13.8 D) und des präorganisierten Gerüsts der vier NLO-Phore, kann **1b** in einer polymeren Methylmethacrylat (PMMA)-Matrix durch Corona-Polung mit einem starken Gleichstromfeld ausgerichtet werden<sup>[16]</sup>. Für einen Film mit 4.5 Gew.-% **1b** beträgt der Ausrichtungsgrad<sup>[17]</sup>  $\cos^3 \theta$  [Gl. (b)] 0.28; für einen entsprechenden Film mit 2 Gew.-% *N,N*-Dimethylaminonitrostilben (DANS) beträgt  $\cos^3 \theta$  unter identischen Bedingungen dagegen nur 0.02. In Gleichung (b) ist *N* die Dichte der Moleküle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften im Film und *F* der lokale Feldfaktor<sup>[18]</sup>.

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{2d_{33}}{NF\beta_z} \quad (b)$$

Die NLO-Effizienz  $d_{33}$  der gepolten Filme mit 4.5 und 25 Gew.-% **1b** betrug anfangs 0.21 bzw. 1.1 pmV<sup>-1</sup>. Messungen über einen Zeitraum von zwei Monaten ergaben eine Abnahme auf 60 % des ursprünglichen  $d_{33}$ -Wertes, d. h. auf 0.13 bzw. 0.65 pmV<sup>-1</sup>. Diese Werte wurden nach ca. einer Woche erreicht und blieben danach unverändert. Ein Film mit 2 Gew.-% DANS zeigte im Vergleich dazu innerhalb einer Woche eine  $d_{33}$ -Abnahme auf 30 % des ursprünglichen Wertes von 0.21 pmV<sup>-1</sup> und zwar nach einem Monat inaktiv<sup>[19]</sup>.

Die hohe Stabilität des **1b**-Films ist wahrscheinlich eine Folge der Größe des Calix[4]aren-Gerüsts, der eingeschränkten Rotation der einzelnen D- $\pi$ -A-Einheiten sowie der Komplexierung der Methylgruppen des Polymers in diesem Molekül.

Zusammenfassend bleibt zu bemerken, daß diese neue Klasse von NLO-Verbindungen eine einzigartige Kombination von vier nichtkonjugierten D- $\pi$ -A-Dipolen in einem Molekül enthält. Diese Verbindungen vereinen hohe  $\beta_z$ - und  $\mu$ -Werte mit relativ niedrigen  $\lambda_{\max}$ -Werten. Die Verbindungen eignen sich wegen der niedrigen  $\lambda_{\max}$ -Werte zur Frequenzverdopplung des von Dioidenlasern emittierten 820-nm-Lichtes auf blaues 410-nm-Licht<sup>[4, 5]</sup>. Die hohen  $\mu$ -Werte des Tetranitrocalix[4]arens **1b** ermöglichen bei Polung in einer polymeren Matrix einen hohen Ausrichtungsgrad. Gegenwärtig wird eine Funktionalisierung, die zu expandierteren  $\pi$ -Elektronensystemen mit hohen  $\beta_z$ -Werten führt, sowie die Synthese von polymerisierbaren Calixarenen mit großen Dipolmomenten untersucht.

### Experimentelles

Alle Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie UV/VIS- und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Allgemeine Vorschrift für die *ipso*-Nitrierung der *tert*-Butylcalix[4]arene **1a**, **2a** und **3a**: Zu einer Lösung der Calix[4]arene **1a**, **2a** und **3a** (3.0 mmol) in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 30 mL Eisessig wurden bei 0 °C 10 mL (ca. 240 mmol) 100proz.  $\text{HNO}_3$  zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die schwarz-rote Farbe verschwunden war und anschließend in 200 mL Wasser gegossen. Die wäßrige Phase wurde mit 2 × 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit 2 × 50 mL Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeignet. Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol lieferte analytisch reine Verbindungen.

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten für **2b** und **3b** (Meßbedingungen: 250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS): **2b**:  $\delta$  = 8.23, 8.15 (s, 4H; ArH), 7.89, 7.11 (d, 4H,  $J$  = 2.7 Hz; ArH), 4.1–3.3 (m, 16H;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$  und  $\text{OCH}_2$ ), 2.2–1.8 (m, 8H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.2–1.1 (m, 9H;  $\text{CH}_3$ ), 0.62 (t, 3H,  $J$  = 7.5 Hz;  $\text{CH}_3$ ). **3b**:

$\delta$  = 7.96 (s, 8H; ArH), 3.80 (t, 8H,  $J$  = 7.3 Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (s, 8H;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 2.0–1.9 (m, 8H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.05 (t, 12H;  $\text{CH}_3$ ).

Nitrierung des Calix[4]arens **1c**: Zu einer Lösung von 1 g (1.7 mmol) **1c** in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 4 mL Eisessig wurde 1 mL (25 mmol; 15 Äquiv.) 65proz.  $\text{HNO}_3$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit 3 × 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 3 × 25 mL Wasser, mit 3 × 25 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wiederum mit 3 × 25 mL Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeignet. Das Produkt enthielt 30 % Mononitrocralix[4]aren **4** und Spuren des 5,17-Dinitrocralix[4]arens **5** und 5,11-Dinitrocralix[4]arens **6**. Bei einer Reaktionsdauer von 3 h erhöhten sich die Ausbeuten von **5** und **6** auf 30 % bzw. 10 %. Die Produkte wurden säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) getrennt.

**4**: Fp = 192–193 °C. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.25 (s, 2H; ArH-NO<sub>2</sub>), 7.0–6.8 (m, 6H; ArH), 6.22 (s, 3H; ArH), 4.47 und 3.20 (AB q, 4H,  $J$  = 13.7 Hz;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.42 und 3.16 (AB q, 4H,  $J$  = 13.5 Hz;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.0–3.7 (m, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 2.0–1.8 (m, 8H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.1–0.9 (m, 12H;  $\text{CH}_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 161.2, 157.0, 155.6 (s, ArC-O), 142.4 (s, ArC-NO<sub>2</sub>), 76.8, 76.5, 76.4 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 30.9, 30.8 (t, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.2, 22.9 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.4, 10.3, 10.0 (q,  $\text{CH}_3$ ).

**5**: Fp = 185–186 °C. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.42 (s, 4H; ArH), 6.74 (s, 6H; ArH), 3.25 (AB q, 8H,  $J$  = 13.7 Hz;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.0–3.8 (m, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 2.0–1.8 (m, 8H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.2–0.9 (m, 12H;  $\text{CH}_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 161.7, 156.1, 142.3, 136.1, 134.0 (s, ArC), 128.7, 123.2, 122.9 (d, ArC), 77.1, 76.7 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 30.8 (t, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.1, 22.9 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.1, 10.0 (q,  $\text{CH}_3$ ).

**6**: Fp = 151–152 °C. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.5–7.4 (m, 4H; ArH-NO<sub>2</sub>), 6.6–6.5 (m, 6H; ArH), 4.6–4.4 und 3.3–3.1 (3 AB q, 8H,  $J$  = 13.7 Hz;  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 4.0–3.7 (m, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 1.9–1.8 (m, 8H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.0–0.9 (m, 12H;  $\text{CH}_3$ ); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 162.2, 156.4 (s, ArC-O), 142.5 (s, ArC-NO<sub>2</sub>), 31.1, 30.8 (t, ArCH<sub>2</sub>Ar), 23.3, 23.2 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.3, 10.2 (q,  $\text{CH}_3$ ).

Die EFISH-Messungen sind in Lit. [14] beschrieben.

Gepolte Filme wurden in sterilen Räumen der Staubklassifikation 1000 bei 20 °C und 5 % Luftfeuchtigkeit hergestellt. Eine Lösung von **1b** (4.5 Gew.-%)/PMMA (*M* = 33 000) in Chloroform wurde auf Pyrexglas aufgebracht; die Dicken der Filmschichten lagen im Bereich von 0.25–1  $\mu\text{m}$ . Die Filme wurden durch Corona-Polung mit einem 8-kV-Feld bei 110 °C über 15 min ausgerichtet und anschließend unter Beibehaltung der Hochspannung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die SHG-Effizienz des Films wurde bei 1064 nm gegen  $\alpha$ -Quarz als Referenz gemessen, um die absoluten  $d_{33}$ -Werte zu bestimmen.

Ein eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5173]

- [1] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690.
- [2] *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1,2 (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, Orlando, FL, USA, 1987.
- [3] L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, G. L. J. A. Rikken, E. W. Meijer, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, *1147*, 61.
- [4] S. Nijhuis, G. L. J. A. Rikken, E. E. Havinga, W. ten Hoeve, E. W. Meijer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1093.
- [5] E. G. J. Staring, G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis, A. H. J. Venhuizen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 401.
- [6] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Chemical Society, Cambridge, 1989; b) *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991; c) C. D. Gutsche, L.-G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1633.
- [7] J.-D. van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5639, zit. Lit.; b) L. C. Groenen, J.-D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2385.
- [8] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4955.
- [9] L. C. Groenen, B. H. M. Ruël, A. Casnati, P. Timmerman, W. Verboom, S. Harkema, A. Pochini, R. Ungaro, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2675.
- [10] Die kürzlich synthetisierten *cone*-Konformere der Tetrakis(2-hydroxethyl)-calix[4]arene isomerisieren in einer DMF-Lösung bei Raumtemperatur langsam zu den *paco*-Konformeren.
- [11] W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, Z. Asfari, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1313.
- [12] Das Tetrapropoxycalix[4]aren **1c** konnte in 80 % Ausbeute ausschließlich in der *cone*-Konformation erhalten werden, wenn man das Calix[4]aren [6c] bei Raumtemperatur 20 h mit 1-Iodpropan in  $\text{NaH}/\text{DMF}$  umsetzte. Unter etwas anderen Reaktionsbedingungen fanden Shinkai et al. [8] ein Gemisch aus *cone*- und *paco*-Konformeren, wobei letztere das Hauptprodukt sind. Für eine allgemeine Studie, in der mögliche Faktoren diskutiert werden, welche zur Bevorzugung einer Konformation der Tetra-*O*-alkylierten Calix[4]arene beitragen, vgl. Lit. [9].
- [13] Ab hier wird die Vorsilbe „Tetrapropoxy“ bei den Calix[4]arenen aus Gründen der leichteren Lesbarkeit weggelassen.
- [14] a) L. Derhaeg, C. Samyn, A. Persoons in *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics* (Hrsg.: J. Messier, F. Kazjar, P. Prasad), Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 177; b) E. Kelderman, W. Verboom, J. F. J. Engbersen,

- S. Harkema, G. J. T. Heesink, E. Leimusvaara, N. F. van Hulst, D. N. Reinhoudt, L. Derhaeg, A. Persoons, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 626.
- [15] *Standard Ultraviolet Spectra Collection* (Sadler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories), Researchers, Editors & Publishers, USA, **1980**.
- [16] a) M. A. Montazawi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgens, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* **1989**, *6*, 733; b) J.-R. Li, H. J. Wintle, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 4617.
- [17] K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 248.
- [18] Der lokale Feldfaktor ( $F = 2.5$ ) wurde aus den Brechungsindizes des Films ( $n = 1.45$ ) bestimmt. Wegen der geringen Dispersion des Materials sind die Brechungsindizes bei beiden Wellenlängen ungefähr gleich. Bei einem Film mit 4.5 Gew.-% **1b** beträgt die Dichte von **1b** ca.  $4.5 \times 10^{-23} \text{ m}^{-3}$ .
- [19] Hampsch et al. haben für einen Film mit 4.5 Gew.-% DANS einen  $d_{33}$ -Wert von  $0.4 \text{ pmV}^{-1}$  gefunden, was in Einklang mit unseren Ergebnissen ist: H. L. Hampsch, Jianyang, G. K. Wong, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **1990**, *23*, 30640.

## Abhängigkeit der Reaktivität von Ag- und Ni-Clustern auf festen Trägern von der Clustergröße

Von C. N. Ramachandra Rao\*, Venugopal Vijayakrishnan, Asok Kumar Santra und Menno W. J. Prins

Struktur und Eigenschaften von Metallclustern werden intensiv untersucht<sup>[1]</sup>. Es gibt viele grundlegende Fragen im Zusammenhang mit Metallclustern, die beantwortet werden sollten; eine davon ist die Abhängigkeit des metallischen Charakters der Cluster von ihrer Größe. Der anderen wichtigen Frage, die Änderung der Reaktivität von Metallclustern mit ihrer Größe, wurde bereits mit Studien an Alkalimetallclustern in der Gasphase nachgegangen<sup>[2]</sup>. Wir sind daran interessiert, wie die Reaktivität von auf festen Trägern abgeschiedenen Übergangsmetallclustern mit der Größe variiert, was für die heterogene Katalyse von Bedeutung ist. Zu diesem Zweck haben wir die Wechselwirkungen von  $\text{O}_2$  mit auf Graphit abgeschiedenen Ag-Clustern sowie von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}$  mit auf Graphit oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschiedenen Ni-Clustern mit Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. UPS) untersucht. Außerdem haben wir Bremsstrahlungs-Isochromat-Spektroskopie (BIS) und Auger-Elektronenspektroskopie zur Charakterisierung der Cluster benutzt. Diese Untersuchung hat gezeigt, daß die Clustergröße die Reaktivität der Ag-Cluster gegenüber  $\text{O}_2$  und der Ni-Cluster gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}$  entscheidend beeinflußt, d. h. die Clustergröße wirklich eine große Rolle in der heterogenen Katalyse spielt.

Ag und Ni wurden *in situ* bei Raumtemperatur unter Ultra-hochvakuum(UHV)-Bedingungen in der Präparationskammer (Basisdruck ca.  $10^{-10}$  Torr) des Elektronenspektrometers (VG-ESCA3 Mk II) auf den festen Trägern abgeschieden. Die Metalle wurden durch Widerstandsheizung verdampft, dazu wurde, wie bereits beschrieben<sup>[3]</sup>, hochreines, um einen Wolfram-Heizdraht gewundenes Metall eingesetzt. Polykristalliner Graphit wurde bei 600 K ausgeheizt und mit 6-kV-Ar-Ionen gesputtert, um eine amorphe Oberfläche zu erhalten und Oberflächenverunreinigungen zu entfernen. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger wurde *in situ* durch Oberflächenoxidation einer reinen Aluminiumfolie in der Präparationskammer hergestellt. Die Dicke des Oxidfilms betrug ca. 2 nm. Ladungseffekte des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films waren unbedeutend und wurden korrigiert. Wir haben die Clustergröße durch Vergleich der Inten-

sität des Signals für Übergänge aus dem Metallrumpfniveau  $I_M(\text{Ag}, 3d_{5/2}; \text{Ni}, 2p_{3/2})$  mit der Intensität des Signals für Übergänge aus dem Rumpfniveau des Trägers  $I_S$  (C 1s für Graphit und O 1s für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ermittelt. Oberflächenbedekungen  $\theta$  von  $4.8 \times 10^{13}$  und  $6.3 \times 10^{13}$  Atomen pro  $\text{cm}^2$  wurden mit der Methode von Carley und Roberts<sup>[4]</sup> für die kleinsten untersuchten Ag- bzw. Ni-Cluster abgeschätzt, was nach der Methode von Wertheim und DiCenzo<sup>[5]</sup> einem mittleren Clusterradius von 0.5–0.9 nm entspricht. Die Cluster wurden gereinigtem  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  in der Präparationskammer (1 Langmuir =  $10^{-6}$  Torr s) ausgesetzt.

Wir haben die Änderung der Verschiebung der  $\text{Ag}-3d_{5/2}$ -Bindungsenergie  $\Delta E$  (bezogen auf 368.2 eV, dem Wert für Silbermetall) mit der Clustergröße (oder  $I_{\text{Ag}}/I_C$ ) vor dem Studium der Wechselwirkung von  $\text{O}_2$  mit den Clustern untersucht. Die Ergebnisse (Abb. 1 oben) zeigen, daß  $\Delta E$  mit ab-

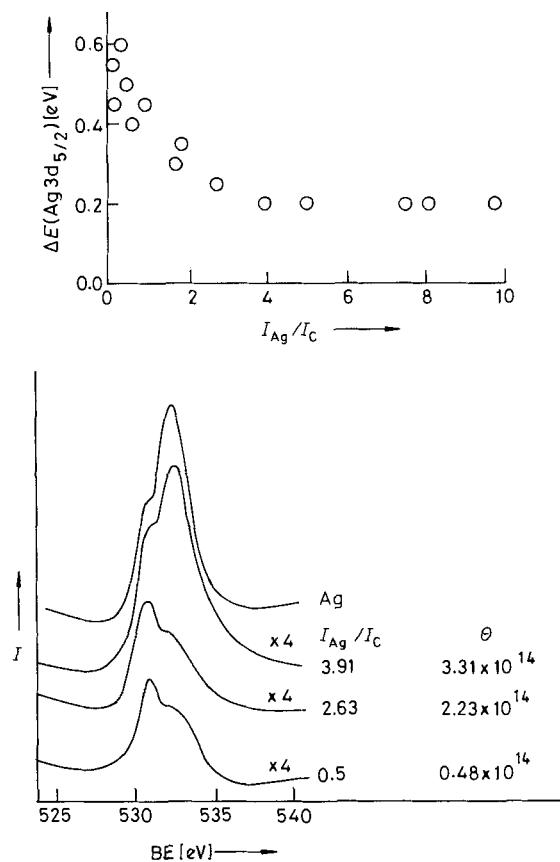


Abb. 1. Oben: Änderung der Verschiebung der  $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie von auf Graphit abgeschiedenen Ag-Clustern gegenüber Silbermetall mit  $I_{\text{Ag}}/I_C$ . Unten: Änderung des O 1s-Spektrums von Ag-Clustern, die 500 L  $\text{O}_2$  bei 80 K ausgesetzt waren, mit der Clustergröße  $I = \text{rel. Intensität}$ ,  $\theta = \text{Oberflächenbedeckung, Zahl der Atome pro cm}^2$ .

nehmender Clustergröße merklich zunimmt, insbesondere dann, wenn  $I_{\text{Ag}}/I_C < 3$ . Der  $\Delta E$ -Wert für den kleinsten Ag-Cluster liegt bei ca. 0.6 eV; die kinetische Energie der Auger-Elektronen ( $\text{Ag}(\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45})$ -Linie) nimmt bei dieser Clustergröße auch um  $\sim 1.2$  eV gegenüber dem Wert für Silbermetall ab. Die deutlichen Veränderungen von  $\Delta E$ , die bei  $I_{\text{Ag}}/I_C \approx 3.0$  auftreten, lassen einen Zustand erkennen, in dem die metallartige Abschirmung vernachlässigbar wird. Die in Abbildung 1 gezeigten, für  $\Delta E$  auftretenden Veränderungen spiegeln damit den Übergang vom Metall zum Isolator wider, der bei abnehmender Clustergröße auftritt. Eine weitere Bestätigung für einen derartigen Übergang haben

[\*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, V. Vijayakrishnan, A. K. Santra, M. W. J. Prins<sup>[+]</sup>  
Solid State and Structural Chemistry Unit and  
CSIR Centre of Excellence in Chemistry  
Indian Institute of Science, Bangalore, 560 012 (Indien)

[+] Ständige Adresse: University of Nijmegen (Niederlande)