

Abb. 2. Die La-Leitungsbänder des d-Blocks aus EHTB-Rechnungen für LaI, E_F gestrichelt (eV). Das Iod-Valenzband liegt unterhalb von -12.0 eV. $X = a^*/2, 0, 0$; $K = a^*/3, b^*/3, 0$; $Z = 0, 0, c^*/2$. (Parameter aus E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 287.)

werden, in denen die Bildung von Metallatomclustern durch Ladungsdichtewellen induziert wird^[17]. Anhand von Weissenberg-Aufnahmen der $hk0$ - und $hk1$ -Schichten konnte ausgeschlossen werden, daß bei Raumtemperatur eine Überstruktur vorliegt. Die magnetischen Messungen liefern keinen Hinweis auf einen Phasenübergang oberhalb 6 K.

Eingegangen am 16. Juli 1994 [Z 7133]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Halogenverbindungen · Lanthanoidverbindungen · Metallische Leiter · Semiempirische Rechnungen

- [1] G. Meyer, *Chem. Rev.* 1988, 88, 93.
- [2] a) A. Simon, H. Mattausch, N. Holzer, *Angew. Chem.* 1976, 88, 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 624; b) K. R. Poppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 294; c) H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* 1980, 19, 2128; d) H. Mattausch, A. Simon, N. Holzer, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 466, 7; e) R. Araujo, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3082.
- [3] a) D. G. Adolphson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1820; b) R. L. Dake, J. D. Corbett, *ibid.* 1977, 16, 2029.
- [4] a) H. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 530, 43; b) G. Meyer, S.-J. Hwu, S. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 4811; c) A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 550, 50; d) H. Mattausch, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* 1992, 616, 157.
- [5] F. Ueno, K. R. Ziebeck, H. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* 1984, 21, 804.
- [6] a) J. D. Corbett, R. A. Sallach, D. A. Lokken, *Adv. Chem. Ser.* 1967, 71, 56; b) E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 459, 187.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von LaI: Gitterkonstanten, $a = 3.9297(4)$, $c = 9.710(1)$ Å aus Guinier-Pulveraufnahmen ($\lambda = 1.540562$ Å), $V = 129.86(4)$ Å³, $Z = 2$, hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 94). Datensammlung auf einem Rigaku-AFC6-Diffraktometer mit monochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung, ($h, k, \pm l$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS) gelöst. R -Werte: $R(F) = 0.028$, $R_w = 0.029$ für 49 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$, $I > 3\sigma(I)$) und 7 Variable. Durch die Kristallform (Plättchen, $0.05 \times 0.15 \times 0.6$ mm³) gab es erhebliche Absorptionsprobleme ($\mu = 278.9$ cm⁻¹) ($R = 0.054$), die wir mit der DIFABS-Methode korrigierten (N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 158; Transmissionsbereich 0.581–1.175). Dies beseitigte die Anisotropie in den Schwingungsellipsoïden beider Atome sowie die zugehörigen „Geisterpeaks“ (3.0 – 2.11 eÅ⁻³) in der Differenz-Fourier-Synthese. Eine inverse NiAs-Struktur kann ausgeschlossen werden, denn für sie ergaben sich schlechtere Ergebnisse bei der Verfeinerung sowie inkonsistente Temperaturfaktoren (B-Werte). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58680 angefordert werden.
- [8] J. Nakahara, H. Franzen, D. K. Misemer, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 4080.
- [9] a) D. S. Dudas, J. D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3434; b) S. M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J. D. Corbett, P. Klavins, R. N. Shelton, *ibid.* 1988, 27, 1791.

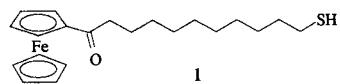
- [10] R. P. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, 37, 751.
- [11] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Third European Crystallographic Meeting*, Zürich, Schweiz, September, 1976, S. 356.
- [12] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 1991, 15, 191.
- [13] C. Michaelis, H. Mattausch, H. Borrman, A. Simon, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, 607, 29.
- [14] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 598/599, 25.
- [15] S. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Solid State Commun.* 1985, 54, 657.
- [16] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6093.
- [17] C. Rovira, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4094.

Molekulare Erkennung an Grenzflächen: Bindung von Ferrocenylgruppen, die in einer Monoschicht verankert sind, durch eine amphiphile Calixaren-Wirtverbindung**

Litao Zhang, Luis A. Godínez, Tianbao Lu, George W. Gokel und Angel E. Kaifer*

Die Selbstorganisation von Alkanthiolen auf Goldoberflächen ist eine der gebräuchlichsten Methoden für die Herstellung von geträgerten Monoschichten mit einem hohen Grad von molekularer Ordnung^[1]. Die Herstellung ähnlicher Monoschichten, die gleichzeitig molekulare Erkennungsstellen aufweisen, ist sowohl von fundamentaler als auch von praktischer Bedeutung. Berichte über Koordinationsphänomene bei geträgerten Monoschichten sind jedoch rar^[2]. Wir zeigen nun, daß Ferrocenylgruppen, die kovalent an eine geträgte Alkanthiolmonoschicht gebunden sind, effizient durch einen amphiphilen Rezeptor in der umgebenden wäßrigen Lösung komplexiert werden können. Die wesentliche Erkenntnis dieser Arbeit ist, daß der amphiphile Charakter ausgeprägt sein muß, um die in der Monoschicht verankerten Gastmoleküle zu binden.

Die gemeinsame Organisation des Ferrocenderivats **1** mit Thiolendgruppe und einem Alkanthiol ergibt gemischte Monoschichten, bei denen man durch geschickte Wahl der Kettenlänge des Alkanthiols den Grad der Zugänglichkeit der Ferrocengruppen aus der umgebenden Lösung sehr leicht variiieren kann^[3]. Wird eine Goldtropfenelektrode in eine ethanolische Lösung von 0.25 mM **1** und 0.75 mM Decanthiol ($C_{10}H_{21}SH$) getaucht, so erhält man durch Selbstorganisation eine Monoschicht der beiden Komponenten, bei der die Ferrocengruppen aus dem hydrophoben Innenbereich herausragen. Das Cyclovoltammogramm dieser geträgerten Monoschicht in 1.0 M $HClO_4$ (Abb. 1) ist durch die reversible Oxidation der an der Oberfläche fixierten Ferrocen-



[*] Prof. A. E. Kaifer, L. Zhang, L. A. Godínez
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Telefax: Int. + 305/662-4007

Dr. T. Lu, Prof. G. W. Gokel
Department of Molecular Biology and Pharmacology
Washington University School of Medicine
Campus Box 8020, 660 S. Euclid Avenue, St. Louis, MO 63110 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (A.E.K., CHE-9000532 und CHE-9304262) und von den National Institutes of Health (G.W.G., GM-36262 und AI-27179) gefördert. L.Z. dankt der University of Miami für ein Maytag-Stipendium und L.A.G. dankt der Universidad Nacional Autónoma de México für ein Graduiertenstipendium.

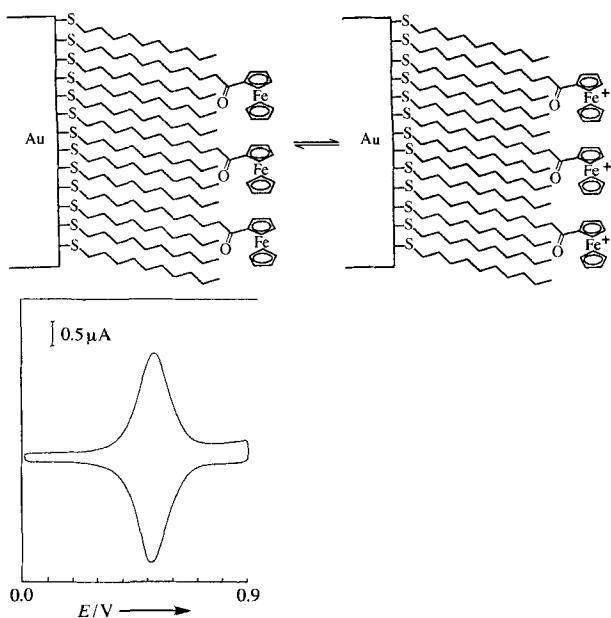
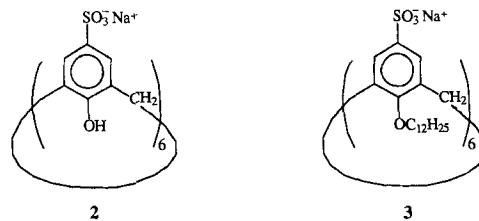


Abb. 1. Cyclovoltammogramm einer gemischten Monoschicht, die durch die gemeinsame Organisation von **1** und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ auf einer Goldtropfenelektrode gebildet wurde. Zur Aufnahme des Cyclovoltammogramms wurde die mit der Monoschicht modifizierte Elektrode in eine 1.0 M Lösung von HClO_4 getaucht. Anfangspotential: 0.0 V gegen kochsalzgesättigte Kalomelektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 0.5 Vs^{-1} .

gruppen gekennzeichnet ($\text{Fc} \rightleftharpoons \text{Fc}^+ + \text{e}^-$). Das aus dem Cyclovoltammogramm bestimmte formale Oxidationspotential betrug $+0.51 \text{ V}$ gegenüber einer kochsalzgesättigten Kalomelektrode, und die Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential (ΔE_p) war bei Vorschubgeschwindigkeiten von 0.5 Vs^{-1} oder darunter typischerweise kleiner als 10 mV . Die Oberflächenbedeckung mit Ferrocengruppen, die durch Integration der anodischen Welle bestimmt wurde, betrug $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, während die maximale Oberflächenbedeckung, die in unseren Experimenten durch Selbstorganisation von reinem **1** (ohne Alkanthiol) erreicht wurde, $4.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ betrug. Alle diese elektrochemischen Parameter stimmen mit publizierten Werten für diese oder ähnliche ferrocenylhaltige, selbstorganisierte Systeme von Monoschichten überein^[4].

Wir haben kürzlich berichtet, daß das sulfonierte Calix[6]aren **2** in wässrigen Medien ein exzellerter Wirt für Ferrocene ist^[5]. Daher waren wir daran interessiert, die Wechselwirkung von Ferrocenylgruppen, die in einer Monoschicht verankert sind, mit diesem Wirt zu untersuchen. Wir konnten aber keinen Hinweis auf eine Bindung finden, da sich der E° -Wert für die Oxidation der Ferrocenylgruppen in der Monoschicht bei Anwesenheit des Calixaren-Wirts in der umgebenden Lösung nicht wesentlich änderte, selbst bei hohen Calixaren-Konzentrationen von $1-2 \text{ mM}$. Dieses hochgeladene, anionische Wirtmolekül muß durch Wassermoleküle sehr stark solvatisiert sein^[6], was eine wirkungsvolle Annäherung an die Ferrocenegruppen in der Grenzfläche Monoschicht/Lösung zu verhindern scheint.

Wir wandten unsere Aufmerksamkeit daher einem amphiphilen Analogon von **2**, dem Dodecoxyderivat **3** zu, das durch O-Alkylierung der Calixaren-Stammverbindung hergestellt wird^[7]. Selbst in sehr niedrigen Konzentrationen hat **3** einen tiefgreifenden Einfluß auf das Redoxverhalten der $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}/\text{1}$ -Monoschicht. Zum Beispiel spaltet bei Anwesenheit von $0.4 \mu\text{M}$ **3** im Cyclovoltammogramm der anodische Peak für die



Ferrocenoxidation in zwei gut aufgelöste Peaks auf, wie in Abbildung 2 oben zu sehen ist. Der erste Peak bleibt bei ungefähr dem Potential, das bei Abwesenheit von **3** beobachtet wird, während der zweite Peak um ungefähr 90 mV in positiver Richtung verschoben wird. Dieser Peak nimmt mit steigender Konzentration von **3** auf Kosten des ursprünglichen Peaks zu. In Gegenwart von $2 \mu\text{M}$ **3** wird nur der durch das Calixaren induzierte Peak beobachtet. Daher ordnen wir dieses neue Redoxpaar der Oxidation von in der Monoschicht verankerten Ferrocenylgruppen zu, die durch amphiphile Calixaren-Wirte komplexiert sind. Abbildung 2 unten zeigt einen Vergleich des Anfangs- (ohne **3**) und des Endvoltammogramms (in Gegenwart von $2.0 \mu\text{M}$ **3**). Die weitere Zugabe von **3** hat keinen Einfluß auf das Redoxverhalten der Monoschicht.

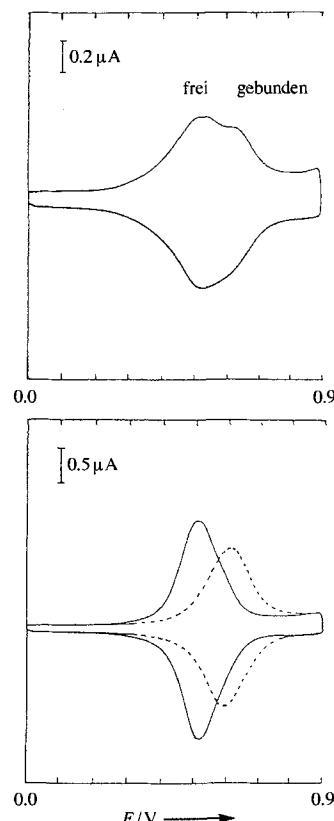


Abb. 2. Oben: Cyclovoltammogramm einer gemischten Monoschicht (Herstellung siehe Text und Legende zu Abbildung 1) in Gegenwart von **3** ($0.4 \mu\text{M}$) in der umgebenden Lösung. Unten: Vergleich der Voltammogramme, die bei Abwesenheit (durchgezogene Linie) und in Gegenwart (gepunktete Linie) von **3** ($2.0 \mu\text{M}$) in der umgebenden Lösung erhalten wurden. Alle anderen Bedingungen waren wie in der Legende zu Abbildung 1 angegeben.

Durchläuft eine Goldelektrode mit einer $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}/\text{1}$ -Monoschicht mehrere Potentialcyclogen, so wird der Ferrocenbedekungsgrad aufgrund der langsamen Zersetzung der oxidierten Ferrocenyleinheiten geringer^[8]. Diese Zersetzungreaktion ist für die kleineren Peakströme, die bei Anwesenheit von $2 \mu\text{M}$ **3** beobachtet werden (siehe Abb. 2 unten), verantwortlich, da dieses Voltammogramm nach mehrmaliger Zugabe des Calixarens und mehreren Potentialcyclogen, die deren Einfluß zeigen sollten, aufgenommen wurde. Zur Kontrolle durchlief eine Goldelektrode

de mit einer $C_{10}H_{21}SH/1$ -Monoschicht mehrere Potentialzyklen zwischen 0.0 und 0.9 V (versus kochsalzgesättigte Kalomelektrode). Dabei stand die Goldelektrode in Kontakt mit einer 1.0 M $HClO_4$ -Lösung, die kein Calixaren enthielt. Wie erwartet nahmen die mit dem Ferrocenredoxpaar verbundenen Ströme kontinuierlich mit der Cyclenzeit ab, aber das Oxidationspotential, gemessen gegen eine kochsalzgesättigte Kalomelektrode, blieb unverändert bei 0.51 V. Daher sind die Änderungen des Oxidationspotentials, die bei Zugabe des Calixarens beobachtet werden, auf Änderungen in der Mikroumgebung des Ferrocens zurückzuführen und nicht auf Änderungen in der Oberflächendichte der Ferrocenyleinheiten in der Monoschicht.

Vor kurzem haben Creager et al. gezeigt, daß die Anwesenheit von langkettigen Alkoholen in der Lösungsphase substantielle anodische Verschiebungen in den Oxidationspotentialen von Ferrocenylgruppen, die in einer Monoschicht verankert sind, hervorruft^[9]. Sie interpretierten diese Beobachtungen als das Ergebnis einer Aggregation des langkettigen Alkohols an der Grenzfläche zwischen Monoschicht und Lösung, die den hydrophoben Charakter der Mikroumgebung des Ferrocens erhöht, dadurch die reduzierte neutrale Form gegenüber der oxidierten kationischen Form begünstigt und das Oxidationspotential zu positiveren Werten verschiebt. Unsere Ergebnisse mit **3** können wegen zweier wesentlicher experimenteller Beobachtungen nicht einfach durch die Aggregation des amphiphilen Calixarens an der Grenzfläche zwischen Monoschicht und Lösung erklärt werden: 1) Die Anwesenheit von **3** in der Lösung verursacht die Aufspaltung des Ferrocenredoxpaars in zwei Paare, die eindeutig der Oxidation von freien und gebundenen Ferrocenyleinheiten zugeordnet werden können. 2) Die Aufspaltung des Ferrocenredoxpaars tritt nur im Konzentrationsbereich zwischen 0.05 und 2 μM **3** auf. Bei einer höheren Konzentration an **3** ändert sich das voltammetrische Verhalten nicht weiter und zeigt somit an, daß alle Ferrocenylgruppen in der Monoschicht gebunden sind, so daß eine weitere Zugabe von Wirtmolekülen keinen Effekt auf den beobachteten E° -Wert hat. Diese Beobachtungen stimmen völlig mit der vorgeschlagenen, an der Grenzfläche stattfindenden Bindung der Ferrocenyleinheiten durch amphiphile Calixaren-Wirte überein. Wir führten mehrere Kontrollexperimente durch, in denen wir die $C_{10}H_{21}SH/1$ -Monoschichten in Lösungen tauchten, die steigende Konzentrationen von Amphiphilen mit nur einer Alkylkette enthielten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 gezeigt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Creager bei langkettigen Alkoholen^[9] verursachten beide untersuchten Amphiphile (Natriumdodecylsulfat

und Dodecyltrimethylammoniumbromid) anodische Verschiebungen des Oxidationspotentials der in der Monoschicht verankerten Ferrocenylgruppen. Das Redoxpaar zeigt jedoch niemals eine Aufspaltung, und die Größe der beobachteten Potentialverschiebungen war kleiner als die Sättigungsverschiebung, die mit **3** auftritt. Diese Beobachtungen sind – wie auch die Unempfindlichkeit der E° -Verschiebungen gegenüber der positiven oder negativen Ladung des Amphiphils – in Übereinstimmung mit der Aggregation der Amphiphile an der Grenzfläche zwischen Monoschicht und Lösung. Die Unterschiede zwischen diesen Daten und denen, die mit dem amphiphilen Calixaren erhalten wurden, legen eindeutig einen spezifischen Mechanismus für die Wechselwirkung zwischen den Ferrocenylgruppen und den Calixaren-Wirten nahe.

Die durch das Calixaren induzierte E° -Verschiebung um +90 mV ist der Verschiebung, die für die Bindung von Ferrocenderivaten durch β -Cyclodextrin in Lösung beobachtet wird, sehr ähnlich^[10]. Dieser Wert steht im Gegensatz zu den größeren negativen Verschiebungen, die für die Bindung von Ferrocenderivaten durch Verbindung **2** in Lösung beobachtet werden^[5]. Im letzteren Beispiel fungiert das Calixaren als anionischer Wirt. Im hier diskutierten Fall tritt der Wirt **3** mit der Ferrocenyleinheit wahrscheinlich primär so in Wechselwirkung, daß er sie gleichsam wie ein Tintenfisch mit seinen aliphatischen „Tentakeln“ einschließt (Abb. 4). Die Änderung in der

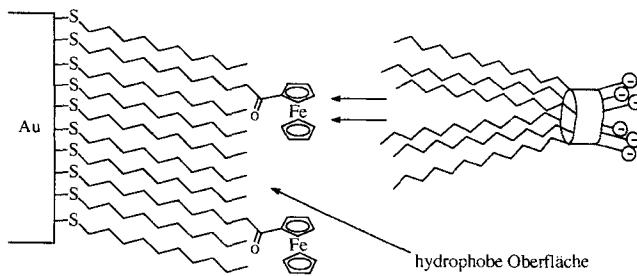


Abb. 4. Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Wechselwirkung zwischen den in der Monoschicht verankerten Ferrocenegruppen und dem amphiphilen Calixaren-Wirt **3**.

Mikroumgebung der Ferrocenylgruppen bei Bindung durch **3** gleicht daher derjenigen, die bei Einschluß durch Cyclodextrin in Lösung auftritt, was die Ähnlichkeit der beobachteten Verschiebungen der Oxidationspotentiale erklärt.

Die gemeinsame Organisation von **1** und Octadecanthiol ($C_{18}H_{37}SH$) führt zu einer Monoschicht, in der das formale Oxidationspotential der Ferrocenylgruppen gegenüber der Anwesenheit des Wirtes **3** in der umgebenden Lösung völlig unempfindlich ist. In diesem Fall sind die Ketten des Alkanthiols lang genug, um die Ferrocenyleinheiten im hydrophoben Innenbereich der Monoschicht völlig einzubetten und so ihre Wechselwirkung mit dem Calixaren-Wirt in der umgebenden Lösung zu verhindern. Daher spielt die Position der Ferrocenylgruppen in der Monoschicht für ihre Bindung durch amphiphile Wirte eine wichtige Rolle.

Wir erbringen in dieser Arbeit den Beweis für die in einer Grenzfläche stattfindende Komplexierung von Ferrocenylgruppen, die in einer Monoschicht verankert sind, durch den kaum wasserlöslichen, amphiphilen Calixaren-Wirt **3**. Diese Bindung wurde elektrochemisch durch die tiefgreifenden Effekte nachgewiesen, die der Wirt in sehr niedrigen Konzentrationen (0.05–2.0 μM) auf das Redoxverhalten der Ferroceneinheiten in der Grenzfläche ausüben. Der Calixaren-Stammverbindung **2** fehlt der amphiphile Charakter, der nötig zu sein scheint, um wir-

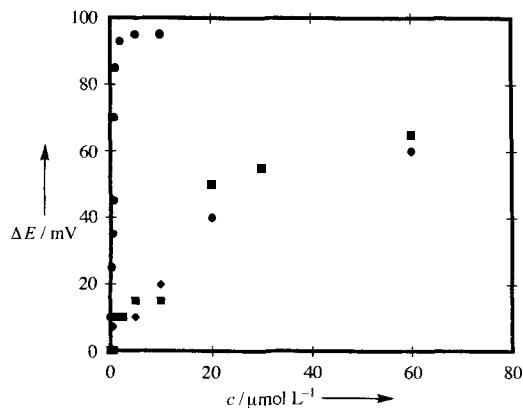


Abb. 3. Verschiebung des Oxidationspotentials der in der Monoschicht verankerten Ferrocenylgruppen, die durch die Addition mikromolarer Lösungen von **3** (●), Natriumdodecylsulfat (■) und Dodecyltrimethylammoniumbromid (◆) induziert wurde.

kungsvolle Rezeptoreigenschaften in Grenzflächenumgebungen zu zeigen. Die in dieser Arbeit berichteten Ergebnisse etablieren in Kombination mit kürzlich veröffentlichten Daten^[11] das Calixaren **3** als eine vielseitig verwendbare Grenzflächen-Wirtverbindung.

Experimentelles

Thiol **1** wurde nach einer bekannten Vorschrift synthetisiert [4a]. Die Calixarene-Wirte wurden in Form der entsprechenden Salze ($\text{Na}_8\text{-}2$ und $\text{Na}_6\text{-}3$) nach der von Shinkai et al. beschriebenen Methode [7] hergestellt. Natriumdodecylsulfat und Dodecyltrimethylammoniumbromid wurden von Fluka bzw. Kodak bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Golddraht (99.999%) wurde von Johnson Matthey bezogen. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel hatten den höchsten Reinheitsgrad, der erhältlich war. Destilliertes Wasser wurde weiter gereinigt, indem es durch ein Barnstead-Nanopur-Vier-Patronen-System geleitet wurde.

Die Goldtropfen-Arbeitselektroden wurden wie bereits beschrieben hergestellt [12]. Die geometrische und die wahre Oberfläche dieser Elektroden wurden nach bekannten Methoden bestimmt [12]. Das Cyclovoltammogramm dieser Elektroden wurde in 1.0 M HClO_4 -Lösung überprüft. Gewöhnlich wurde ein flaches Untergundrauschen im Potentialbereich von 0.0 bei 0.90 V, gemessen gegen eine kochsalzgesättigte Kalomelektrode, gefunden. War dies nicht der Fall, wurde die Elektrode nicht verwendet.

Zur Herstellung der Monoschicht wurde die Goldtropfenelektrode ca. 12 h in sauerstofffreie ethanolische Lösungen, die Mischungen von **1** und dem entsprechenden Alkanthiol enthielten, getaucht. Die Gesamtkonzentration an Thiol betrug stets 1.0 mM. Vor den cyclovoltammetrischen Experimenten wurde die Goldtropfenelektrode gründlich mit reinem Ethanol und anschließend mit gereinigtem Wasser gespült. Zur Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen (Einkammerzelle, Platinplättchen-Gegenelektrode, selbst hergestellte kochsalzgesättigte Kalomelreferenzelektrode) wurde die mit der Monoschicht bedeckte Goldtropfen-Arbeitselektrode in eine 1.0 M HClO_4 -Lösung getaucht (Zellvolumen 10 mL). Für die Bindungsstudien wurden die Wirtmoleküle in diese Lösung durch Zugabe von Mikroliteriquoten aus geeigneten Stammlösungen mit einer Spritze eingebracht.

Ein eingegangen am 20. Juli,
veränderte Fassung am 13. September 1994 [Z 7144]

Stichworte: Calixarene · Cyclovoltammetrie · Dünne Filme · Sandwichkomplexe · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel: a) G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, *6*, 87; b) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437.
- [2] Beispiel aus jüngerer Zeit: E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597.
- [3] G. K. Rowe, S. E. Creager, *Langmuir* **1991**, *7*, 2307.
- [4] a) C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Muisce, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301; b) *Langmuir* **1991**, *7*, 1192; c) K. Uoasaki, Y. Sato, H. Kita, *ibid.* **1991**, *7*, 1510.
- [5] L. Zhang, A. Macias, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1017. Bei pH 7 liegt das Calixaren **2** wegen der Deprotonierung von zwei der sechs Phenol-OH-Gruppen als Octaanion vor. In sauren Medien, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurden, sind alle Phenol-OH-Gruppen protoniert und die beiden Calixarene **2** und **3** liegen wahrscheinlich als Hexaaanionen vor.
- [6] J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Kuneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7558.
- [7] S. Shinkai, S. Mori, H. Kiroshi, T. Tsukabi, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2409.
- [8] a) D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, M. D. Porter, *Langmuir* **1992**, *8*, 2521; b) N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, *10*, 1493.
- [9] S. E. Creager, G. K. Rowe, *Langmuir* **1993**, *9*, 2330.
- [10] a) T. Matsue, D. H. Evans, T. Osa, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3411; b) R. Isnin, C. Salam, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 35.
- [11] A. R. Bernardo, T. Lu, E. C. Cárdenas, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 529.
- [12] M. Gómez, J. Li, A. E. Kaifer, *Langmuir* **1991**, *7*, 1797.

Bildung eines gemischten Organolithium-Aggregats $\text{Li}_4\text{R}_2\text{nBu}_2$ während der Heteroatom-unterstützten Lithiierung von 1,3-Bis-(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol ($\text{R} = 2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-3,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{HCH}_2$)

Peter Wijkens, Ernout M. van Koten,
Maurits D. Janssen, Johann T. B. H. Jastrzebski,
Anthony L. Spek und Gerard van Koten*

Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit dem potentiell dreizähnigen, monoanionischen Liganden 2,6-Bis(dimethylaminomethyl)phenyl können Organometallverbindungen mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden^[1, 2]: 1) Metalle lassen sich in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren^[3], 2) reaktive Zwischenstufen können isoliert werden^[4] und 3) entstehen zuweilen katalytisch aktive Spezies^[5]. Organometallverbindungen mit diesem Liganden enthalten stets zwei M-C-C-C-N-Chelat-Fünfringe mit einer gemeinsamen M-C-Bindung.

Zur Feinabstimmung der Metallumgebung untersuchten wir die Eigenschaften von Verbindungen, in denen die zwei Chelat-Fünfringe zu Sechsringen mit einer gemeinsamen M-C-C-Einheit erweitert sind. Da bei der Heteroatom-unterstützten Lithiierung – besonders wenn das Heteroatom aus einer tertiären Aminogruppe stammt – hochreine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden können und sich diese Synthesestrategie für Organolithiumverbindungen, welche Heteroatome enthalten, bewährt hat^[6, 7], begannen wir unsere Untersuchungen mit dem Versuch einer Metallierung von 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol an der 2-Methylgruppe.

Die Lithiierung von 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol **1** mit *n*BuLi im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur ergab innerhalb von zwei Stunden einen weißen, kristallinen Niederschlag. Nach dessen ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) schien dieser Niederschlag ein neuartiges Aggregat **2** aus dem lithiierten Liganden und nicht umgesetztem *n*-Butyllithium im Verhältnis 1:1 zu sein^[8] (Schema 1). Das Aggregat **2** wurde durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C- und ⁶Li-NMR-Spektroskopie und durch eine Röntgenstrukturanalyse^[9] charakterisiert (siehe Abb. 1).

Bei einer verlängerten Reaktionszeit von zwei Tagen bildete sich eine gelbe Verbindung **3**, die nach ersten Befunden reiner lithierter Ligand war. Durch die Unlöslichkeit sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln wurde die Charakterisierung von **3** selbst erschwert. **3** konnte aber alternativ in hoher Ausbeute innerhalb von zwei Stunden durch Reaktion von **1** mit *t*BuLi im Molverhältnis 1:1 (siehe *Experimentelles*) hergestellt werden. Die Reaktion von **2** und **3** mit D_2O führt, wie ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie ergaben (siehe *Experimentelles*) in beiden Fällen ausschließlich zum α -Mono-deuteriobenzylidervat, ein Hinweis auf eine quantitative, regioselektive Lithiierung an der 2-Methylgruppe. Dies wird weiterhin durch die alleinige Bildung des α -Trimethylsilylbenzylidervats **4** bei der Reaktion von sowohl **2** als auch **3** mit Me_3SiCl (Schema 1) bestätigt. Darüber hinaus entstanden bei der Reak-

[*] Prof. Dr. G. van Koten, P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, Dr. J. T. B. H. Jastrzebski
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. + 30/523615

Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Laboratory of Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University