

## Supramolekulare Elektrochemie

Pierre L. Boulas, Marielle Gómez-Kaifer und Luis Echegoyen\*

Dreißig Jahre nach ihren Anfängen ist die supramolekulare Chemie noch immer ein rapide wachsendes Gebiet. Immer größere Molekülaggregate werden hergestellt (häufig durch Selbstorganisation), und an die Untersuchungsmethoden werden immer höhere Anforderungen gestellt. Die klassischen NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden sind oft nicht mehr ausreichend. Zwar sind gerade hier bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden, doch für eine vollständige Charakterisierung supramolekularer Aggregate sind oft weitere Methoden erforderlich. Wenn die Aggregate darüber hinaus spezifische Funktionen erfüllen sollen, wie das in der Biologie und in den Materialwissenschaften der Fall ist, dann ist die Untersuchung ihrer elektronischen

Eigenschaften von grundlegender Bedeutung. Elektrochemische Methoden sind nicht nur hierfür gut geeignet, sondern lassen sich auch für die Herstellung supramolekularer Aggregate nutzen. Neuere Entwicklungen wie Potential-Puls-Methoden haben die Empfindlichkeit elektrochemischer Methoden gesteigert. Diese Methoden sind vor allem bei Verbindungen, die an der Oberfläche von Elektroden gebunden sind, hilfreich und informativ. Ferner können sie angewendet werden, um in Wirt- und Gastmolekülen elektronische Veränderungen zu induzieren, die eine supramolekulare Aggregation bewirken oder auch verhindern. Somit können diese Verbindungen als Schalter dienen, um intermolekulare Wechselwirkungen an- oder abzuschalten und so auf moleku-

lerer Ebene Informationen zu lesen oder zu schreiben. Diese Schaltprozesse können auch dazu verwendet werden, einen Transport molekularer oder ionischer Spezies, z.B. durch Membranen, herbeizuführen. Elektrochemische Methoden sind für die supramolekulare Chemie von grundlegender und praktischer Bedeutung. Wir beschreiben hier, wie mit diesen Methoden die Eigenschaften von Wirt-Gast-Komplexen und supramolekularen Aggregaten einerseits analysiert und andererseits beeinflußt werden können.

**Stichwörter:** Aggregate • Cyclovoltammetrie • Elektrochemie • Redoxreaktionen • Supramolekulare Chemie

### 1. Einführung: Elektrochemie und supramolekulare Chemie

Es erscheint angebracht, diesen Aufsatz mit der Frage zu beginnen, warum sich ein Chemiker, der sich mit supramolekularer Chemie beschäftigt, für Elektrochemie interessieren sollte. Ziel eines elektrochemischen Experiments ist es in der Regel, Redoxpotentiale zu bestimmen und diese mit den Moleküleigenschaften in Beziehung zu setzen. In der supramolekularen Chemie hat die Elektrochemie jedoch viel mehr zu bieten:<sup>[1]</sup> Es lassen sich nicht nur supramolekulare Prozesse wie die Selbstorganisation an Festkörperelektroden verfolgen, sondern durch strukturelle oder elektronische Veränderungen ist auch eine Steuerung supramolekularer Prozesse möglich. Gerade diese Anwendungsmöglichkeiten sind weniger bekannt und werden daher oft unterschätzt.

[\*] Prof. L. Echegoyen, Dr. P. L. Boulas, Dr. M. Gómez-Kaifer  
Department of Chemistry, University of Miami  
Coral Gables, FL 33124 (USA)  
Telefax: Int. + 305/284-4571  
E-mail: lechegoyen@umiami.ir.miami.edu

Durch Änderungen des Redoxpotentials kann die Bindungsaffinität von Liganden für Gastmoleküle oder -ionen vergrößert oder verringert werden. Solche Liganden können daher als effektive Redoxschalter betrachtet werden (siehe Abschnitt 2). Beispiele dafür sind die redoxaktiven Lariatether<sup>[2a-c]</sup> und Flavinophane.<sup>[2d]</sup> Die Redoxumschaltung wurde auch bei molekularen Pendelbusen angewendet (siehe Abschnitt 5).<sup>[3]</sup> In ähnlicher Weise kann man elektrochemisch auch deutliche strukturelle Änderungen in supramolekularen Systemen herbeiführen. Von den Arbeitsgruppen um Lehn,<sup>[4]</sup> Abruña<sup>[5]</sup> und Constable<sup>[6]</sup> wurden viele Studien über Heliolate veröffentlicht; als Beispiel mag ein Septipyridinsystem dienen:<sup>[5d]</sup> Je länger in diesem die chelatisierenden Liganden sind, desto mehr bestimmt die Oxidationsstufe der chelatisierten Ionen, ob zwei-, drei- oder vierkernige Komplexe gebildet werden. Durch Einstellung der Oxidationsstufe der Ionen kann der Elektrochemiker somit zwischen den unterschiedlichen Komplexen hin- und herschalten.

Zusätzlich zu diesen Beispielen, bei denen redoxchemisch unterschiedliche Bindungszustände und die Strukturen von Aggregaten gesteuert werden, spielt die Elektrochemie eine

wichtige Rolle bei der redoxgesteuerten Selbstorganisation und bei der Herstellung neuer Materialien durch Elektrokristallisation. Diese haben wir genutzt, um Einkristalle von Oligopyridin-Ruthenium-Komplexen mit niedrigen Oxidationsstufen des Metallzentrums zu erhalten, die interessante physikalische Eigenschaften haben.<sup>[7]</sup> Die Elektrokristallisation ist auch bei Metalloporphyrinen eingesetzt worden, um molekulare Leiter herzustellen, die Strukturen mit gestapelten Metallionen aufweisen.<sup>[8]</sup>

Wegen des doppelten Nutzens der Elektrochemie, einerseits als Auslöser, um supramolekulare Wechselwirkungen herbeizuführen und zu steuern, und andererseits als Detektor, um Veränderungen zu verfolgen und zu messen, ist sie in der supramolekularen Chemie sehr leistungsfähig und hilfreich. Sie ist zweifellos eine der wichtigsten Methoden in der supramolekularen Chemie und dabei eine der am einfachsten anwendbaren.

## 2. Redoxschalter und externe Bindungssteuerung

Das Thema Redoxschalter ist in der supramolekularen Chemie seit weit über zwei Jahrzehnten von erheblichem Interesse und ist dort einer der wichtigsten Anwendungsbereiche der Elektrochemie. Da eine ausführliche Erörterung dieses Themas den Rahmen des vorliegenden Aufsatzes sprengen würde, wird der Leser daher für eine detailliertere Betrachtung auf eine Reihe ausgezeichneter Übersichten verwiesen.<sup>[2c, 9]</sup> In der Mitte der 80er Jahre bestand großes Interesse an redoxschaltbaren Kationenrezeptoren als Modelle für biologische Transportsysteme.<sup>[9c]</sup> Gegenwärtig werden redoxschaltbare Wirt-Gast-Komplexe von vielen Autoren als Hauptkomponenten für potentielle molekulare Apparate und Sensoren vorgeschlagen.<sup>[10]</sup> Unabhängig von ihren Strukturen und beabsichtigten Funktionen sind die Grundprinzipien elektrochemischer Schalter immer dieselben.

*Pierre L. Boulas wurde in Villefranche/Saône geboren und wuchs in Libreville (Gabun) auf. Er erhielt sein Diplom 1992 an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux. 1992 trat er der Arbeitsgruppe von Professor Kadish an der University of Houston, Texas, bei und promovierte dort 1995 im Fach Analytische Chemie über die Elektrochemie und Spektroelektrochemie von Fullerenen, Fullerenderivaten und neuartigen Metalloporphyrinoiden. Im August 1995 trat er als Stipendiat des Petroleum Research Fund und der National Science Foundation der Arbeitsgruppe von Professor Echegoyen an der University of Miami, Florida, bei. Dort beschäftigt er sich mit der elektrochemischen und spektroelektrochemischen Untersuchung von Fullerenderivaten und supramolekularen Komplexen sowie mit der Elektrosynthese neuartiger Materialien auf Fullerenzbasis.*



P. L. Boulas



M. Gómez-Kaifer



L. Echegoyen

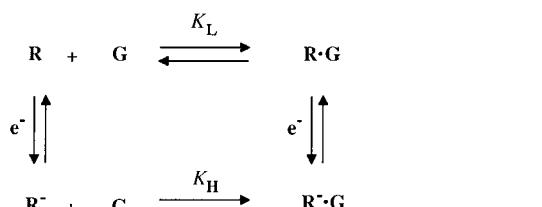
*Marielle Gómez-Kaifer wurde als Tochter eines Arztes und Biochemikers und einer Künstlerin in Miami, Florida, geboren und wuchs dort auf. 1981 erhielt sie den Bachelor of Fine Arts Degree und wendete sich danach den Naturwissenschaften zu. 1991 erwarb sie Bachelor of Science Degrees sowohl in Chemie als auch in Mikrobiologie/Immunologie. Unterstützt durch ein Doktorandenstipendium der National Science Foundation verbrachte sie 1992 ein Jahr an der University of Texas in Austin und kehrte anschließend an die University of Miami zurück, wo sie ihre Doktorarbeit über die Untersuchung redoxaktiver Calixarene mit elektrochemischen sowie ESR- und NMR-spektroskopischen Methoden abschloß. Zur Zeit arbeitet sie als Postdoktorandin über eingekapselte Redoxzentren.*

*Luis Echegoyen wurde in Havanna geboren und wuchs in Puerto Rico auf. Nach seinem Bachelor of Science Degree (1971) und seiner Promotion (1974) an der University of Puerto Rico in Rio Piedras sowie einem einjährigen Aufenthalt als Postdoc an der University of Wisconsin-Madison war er für zwei Jahre Mitarbeiter der Union Carbide Corporation. 1977 ging er als Assistant Professor zurück an die University of Puerto Rico, wo er 1980 zum Associate Professor befördert wurde. 1982 ließ er sich beurlauben, um bei der National Science Foundation in Washington, D. C., als Program Officer für Chemische Dynamik zu arbeiten. Gleichzeitig hatte er eine Aushilfsprofessur an der University of Maryland-College Park inne. Danach ging er als Associate Professor an die University of Miami-Coral Gables, wo er 1987 zum Professor befördert wurde. 1990 arbeitete er in seinem Freisemester mit Professor J.-M. Lehn an der Université Louis Pasteur in Straßburg zusammen. Er erhielt 1996 den Florida-American Chemical Society Award. Echegoyen hat über 120 Beiträge veröffentlicht. Seine Forschungsinteressen liegen seit Beginn der 80er Jahre auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Zur Zeit beschäftigt er sich mit der Elektrochemie und der NMR-Spektroskopie supramolekularer Aggregate mit Schwerpunkt auf deren möglichen Anwendungen.*

## 2.1. Das Prinzip eines Redoxschalters

Das Prinzip eines elektrochemisch schaltbaren Systems ist einfach: Die Affinität der oxidierten und der reduzierten Form eines schaltbaren Moleküls gegenüber einer zweiten Spezies muß unterschiedlich sein. Der Oxidationszustand bestimmt somit die thermodynamische Stabilität des aus dem Rezeptor und dem Gast gebildeten Komplexes. Die unterschiedliche Wechselwirkung in derartigen Systemen ist üblicherweise rein elektrostatisch; der Rezeptor und/oder der Gast muß redoxaktiv sein. Die Anforderungen an einen elektrochemisch schaltbaren Rezeptor oder Gast sind im wesentlichen dieselben. Für die redoxaktive Komponente ist eine reversible, heterogene Elektronentransfer-Kinetik Voraussetzung, und sie muß eine starke Wechselwirkung mit der Bindungskomponente eingehen. Bei einer starken bindenden Wechselwirkung werden die komplexierten und die freien Formen im Voltammogramm unterschiedliche Redoxkurven aufweisen. Dies ist ideal für analytische Anwendungen, da die Intensität jeder Kurve proportional zur Konzentration der entsprechenden komplexierten oder freien Spezies ist. In derartigen Systemen gibt es zwei eindeutig festgelegte Bindungszustände, die problemlos voltammetrisch unterschieden werden können und die als „On-off“- oder genauer als „High-low“-Zustände bezeichnet werden. Die Bindungsaffinität beider Formen der schaltbaren Verbindung muß ausreichend hoch sein, wenn bei der Voltammetrie für die beiden Zustände getrennte Redoxkurven auftreten sollen.<sup>[11]</sup> Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt, wenn man versucht, aus den Voltammetriedaten Informationen über die Bindungskonstanten zu erhalten, besonders dann, wenn keine Computersimulation vorgenommen wird.

Ein elektrochemisch schaltbares System lässt sich in der Regel durch ein einfaches Rechteckschema beschreiben, wobei das Redoxgleichgewicht mit der reversiblen Bindungsreaktion gekoppelt ist (Schema 1). Wir nehmen hierbei an,



Schema 1. Rechteckschema für ein redoxschaltbares System.

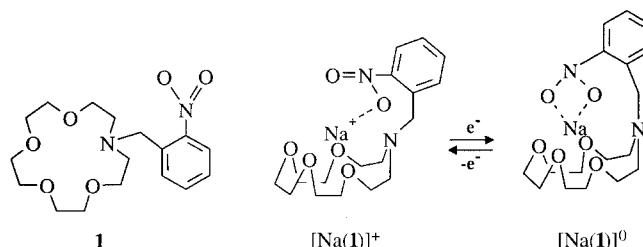
dass der Rezeptor R elektronegativ ist. In Schema 1 bildet der Rezeptor R in seiner reduzierten Form ( $R^-$ ) stabilere Komplexe mit dem Gast G als in seiner oxidierten Form (R). Die Bindungskonstante  $K_H$  ist demnach viel größer als die Bindungskonstante  $K_L$ . Die Größe  $K_H/K_L$  wird als Bindungsverstärkung bezeichnet. Der Wert von  $K_L$  bestimmt, ob R oder  $R \cdot G$  an der Elektrodenoberfläche reduziert wird. Ist  $K_L$  groß, so wird der bereits gebildete Komplex  $R \cdot G$  elektrochemisch zu  $R^- \cdot G$  reduziert. Die Diffusion der Gastspezies ist dabei ohne Bedeutung. Ist  $K_L$  hingegen klein, so ist R die Spezies, die elektrochemisch reduziert wird und anschließend den Gast unter Bildung des Komplexes  $R^- \cdot G$  bindet. In

diesem Fall verläuft nach der Reduktion des freien Rezeptors zum „High“-Bindungszustand ( $R^-$ ) die Komplexierung hauptsächlich diffusionskontrolliert, d.h., sie hängt von der Diffusion verfügbarer Gastmoleküle zum reduzierten Rezeptor ab. Im allgemeinen treten bei einem niedrigen  $K_L$ -Wert ( $10^3 \text{ M}^{-1}$ ) keine getrennten Voltammetriekurven für die Redoxprozesse von freiem R und  $R^- \cdot G$  auf, es sei denn, die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexierung und der Dekomplexierung sind sehr groß. Typisch für ein System mit niedrigem  $K_L$ -Wert ist eine Verschiebung des Halbweltenpotentials der freien Wirtspezies, wenn man der Lösung eine Gastverbindung zusetzt.<sup>[12]</sup> Wenn ein effizienter Transport der Gastspezies erwünscht ist, sollte  $K_L$  nicht zu hoch sein, damit eine Freisetzung des gebundenen Gasts verhindert werden kann. Eine eingehende Erörterung dieses Themas findet sich in Lit.<sup>[13]</sup>

## 2.2. Frühe Beispiele für Redoxschalter

### 2.2.1. Lariatether und andere makrocyclische Wirtverbindungen

Die in Abschnitt 2.1 erläuterten Prinzipien lassen sich problemlos bei dem umfassend beschriebenen Lariatether **1** anwenden<sup>[11b, 14]</sup> (Schema 2), einer typischen redoxaktiven



Schema 2. Der freie und der  $\text{Na}^+$ -bindende Lariatether **1**.

Wirtverbindung, deren Affinität zu einer Gastverbindung durch Reduktion stark erhöht werden kann. Die optimale Anordnung der Nitrogruppe in **1** (ortho zur Kronenethergruppe) ermöglicht eine starke Wechselwirkung mit einem an den Makrocyclus gebundenen Kation, z.B.  $\text{Na}^+$ . In Gegenwart substöchiometrischer Mengen an  $\text{Na}^+$  treten zwei Reduktionskurven auf: eine für die freie Form **1** und eine für die  $\text{Na}^+$ -bindende Form  $[\text{Na}(1)]^+$  (Abb. 1).<sup>[11b]</sup>

Das Reduktionspotential von  $[\text{Na}(1)]^+$  war gegenüber dem von **1** um 260 mV anodisch verschoben, da das Nitroaren-Radikal anion durch  $\text{Na}^+$  stabilisiert wird. Die Cyclovoltammetriesimulation von  $[\text{Na}(1)]^+$  war einfach durchführbar, und dies ermöglichte die Bestimmung der Bindungsverstärkung ( $K_H/K_L$ ) gemäß Gleichung (1).<sup>[11a]</sup>

$$K_H = K_L \exp[-F(E_F^0 - E_C^0)/RT] \quad (1)$$

In dieser Gleichung stehen  $E_F^0$  und  $E_C^0$  für die formalen Potentiale der freien bzw. der komplexierten Spezies, die häufig aus den Halbweltenpotentialen berechnet werden. Die Bindungsverstärkung für  $[\text{Na}(1)]^+$  wurde zu  $2.5 \times 10^4$  berech-

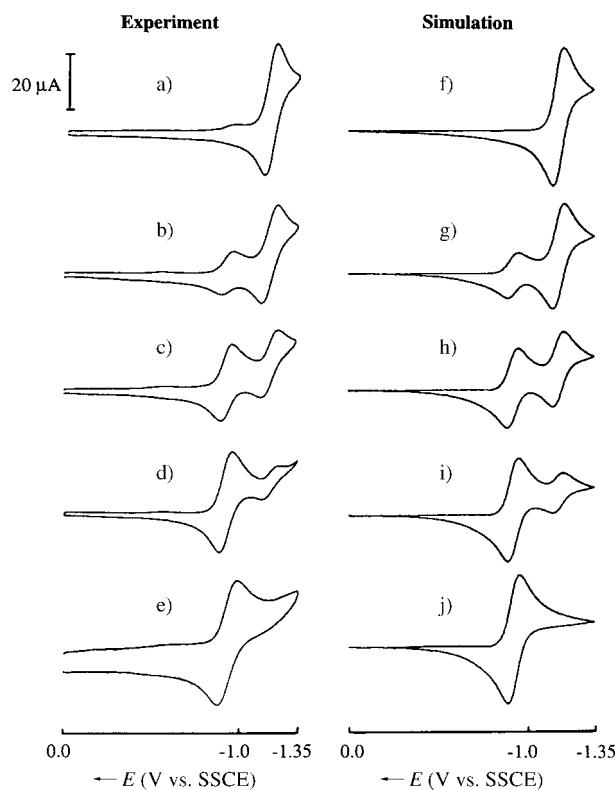
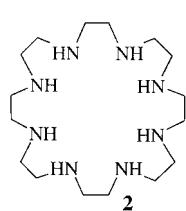


Abb. 1. Cyclovoltammogramme einer 1 mM Lösung des Lariatethers **1** in Gegenwart zunehmender Mengen an  $\text{NaClO}_4$ . a)–e): Experimentell erhaltene Voltammogramme; Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $0.10 \text{ M} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , Potentiale gegen die kochsalzgesättigte Kalomelelektrode (SSCE). f)–j): Simulierte Voltammogramme. a) und f) 0.0; b) und g) 0.25; c) und h) 0.50; d) und i) 0.75; e) und j) 1.0 Äquiv.  $\text{NaClO}_4$ .<sup>[11b]</sup>

net. In vielen Fällen kann sich die Reduktionskurve des Komplexes mit zunehmender Konzentration des Kations verschieben. Da eine Verschiebung des Potentials um nur 10 oder 20 mV bereits eine Abweichung der berechneten Bindungsverstärkung um eine Größenordnung zur Folge hat, wird die beste Abschätzung für diesen Faktor durch eine Voltammetriesimulation über den gesamten Kationenkonzentrationsbereich erreicht. Es sollte auch erwähnt werden, daß die nach Gleichung (1) bestimmten  $K_{\text{H}}$ -Werte deutlich zu klein sein können, wenn  $K_{\text{L}} \leq 10^4 \text{ M}^{-1}$  ist.<sup>[11b]</sup>

Gelegentlich treten bei den komplexierten Spezies niedrigere Spitzenströme auf als bei den freien Spezies, und zwar vor allem, wenn ein kleines Gastmolekül anstelle des üblicherweise größeren Wirts die redoxaktive Spezies ist. Bei einem vollständig reversiblen Prozeß sind die bei komplexierten Spezies festgestellten geringeren Spitzenströme auf den kleineren Diffusionskoeffizienten des Komplexes zurückzuführen und nicht auf elektrochemische Irreversibilität oder störende chemische Reaktionen.

Ein derartiges System ist von Lehn et al. beschrieben worden. Sie untersuchten den Polyaminmakrocyclus **2**, der das vergleichsweise kleine Ferrocyanid-Ion bindet.<sup>[15]</sup> Hier verschiebt sich das Oxidationspotential ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) durch die Bindung an **2**



zu positiveren Werten. Bei substöchiometrischen Mengen an **2** treten zwei Redoxkurven auf und nach Zusatz von 1.2 Äquivalenten an **2** eine einzelne, deren Stromintensität deutlich niedriger ist als die beim nicht komplexierten Ferrocyanid-Ion (Abb. 2).<sup>[15]</sup> Die geringere Intensität beruht

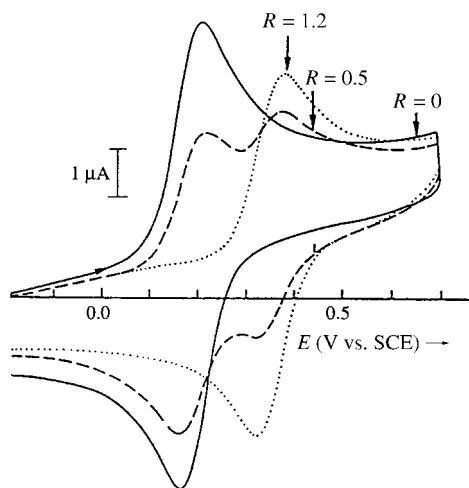


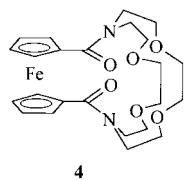
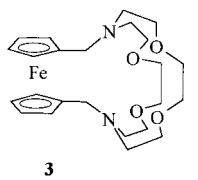
Abb. 2. Cyclovoltammogramme von Ferrocyanid (0.9 mM in 0.1 M KCl, pH = 5.5) in Gegenwart zunehmender Mengen an **2**. Platin-Scheibenelektrode; Vorschubgeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Potentiale gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE);  $R = c(\mathbf{2})/c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$ .<sup>[15]</sup>

ausschließlich auf den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten des freien und des gebundenen Ferrocyanid-Ions und nicht auf einer Veränderung der Reversibilität.

Über Unterschiede zwischen den Diffusionskoeffizienten komplexierter und freier Spezies wurde auch bei elektrochemischen Untersuchungen von anderen supramolekularen Systemen wie Cyclodextrin-Einschlußkomplexen berichtet.<sup>[16]</sup> So verringert sich z.B. der Diffusionskoeffizient von Ferrocyanid bei der Komplexierung durch ein aminosubstituiertes  $\beta$ -Cyclodextrin.<sup>[16a]</sup> Bei Voltammetriesimulationen muß in solchen Fällen auch der Unterschied der Diffusionskoeffizienten berücksichtigt werden, um das beobachtete Verhalten genau wiederzugeben, bei dem auch Verschiebungen der Redoxpotentiale möglich sind. Durch Simulationen kann man auch über Änderungen der Diffusionskoeffizienten Informationen über die Bindungskonstanten ableiten.<sup>[16a]</sup>

## 2.2.2. Ferrocenylmakrocyclen und Kryptandenschalter

In den 80er und frühen 90er Jahren schritt die Entwicklung komplexerer redoxschaltbarer Kationenrezeptoren rasch voran. Systeme auf Ferrocenbasis waren dabei vorherrschend, wahrscheinlich wegen ihrer einfachen Herstellung und ihrer unproblematischen Elektrochemie. Ferrocen wird bei leicht erreichbaren Potentialen in einer quasireversiblen Einelektronen-Oxidation zu Ferrocenium oxidiert und ist gegenüber protischen Lösungsmitteln und molekularem Sauerstoff recht unempfindlich. Außerdem verhält sich der Ferrocenligand wie eine „Redoxantenne“, denn sein Oxidationspotential reagiert empfindlich auf die Bindung anderer Moleküle. Gokel et al. haben die Verbindung **3** synthetisiert, eine Redoxschalterverbindung, in der Ferrocen als Kappe eines Diazakryptanden dient.<sup>[17]</sup>

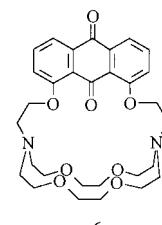
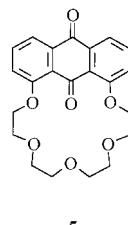


Es zeigte sich, daß durch Komplexierung von Alkali-, Erdalkali- oder Silberionen das Oxidationspotential der Ferroceneinheit um bis zu 290 mV zu positiveren Werten verschoben werden konnte. Dies entspricht einer negativen Bindungsverstärkung um den Faktor  $10^4$  zugunsten des neutralen Ferrocenliganden. (Bei einer negativen Verstärkung gehen wir davon aus, daß durch Oxidation des Liganden die Bindung des Gastmoleküls benachteiligt wird.) Die Bindung unterschiedlicher Kationen führte hier zu charakteristischen Halbweltenpotentialen; dies könnte zu Anwendungen in der Analytik führen.<sup>[10f]</sup> Bei dem ähnlichen Ferrocenylmakrocyclus **4** wurde in Gegenwart von  $\text{Be}^{2+}$  ebenfalls ein High-low-Verhalten mit getrennten Oxidationskurven (große  $K_L$ - und  $K_H$ -Werte) sowohl für die freien als auch für die Komplexformen festgestellt.<sup>[18]</sup> Unterschiede in den Intensitäten von Kathoden- und Anodenstrom ließen jedoch eine Zersetzung des **4**· $\text{Be}^{2+}$ -Komplexes während der Messung vermuten. Das Voltammetrieverhalten von **4** in Gegenwart von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  war typisch für Systeme mit niedrigen  $K_L$ -Werten: Es wurde nur eine Oxidationskurve für den freien und den komplexierenden Liganden festgestellt, deren Halbweltenpotential gegenüber dem des freien Liganden verschoben war.<sup>[18]</sup>

Zu den wichtigen Ergebnissen, die mit Ferrocenylmakrocyclen erzielt wurden, zählt der Transport von Kationen durch eine Flüssigmembran mit Hilfe eines elektrochemisch schaltbaren Ferrocenylkronenethers, worüber Saji und Kinoshita 1986 berichteten.<sup>[19]</sup> Sie fanden heraus, daß der Kationentransport durch eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Flüssigmembran durch Oxidation der Ferroceneinheit verstärkt wird, denn der  $\text{Na}^+$ -Komplex ist im oxidierten Zustand destabilisiert, wodurch die Freisetzung des  $\text{Na}^+$ -Ions in die andere Phase begünstigt ist. Interessanterweise haben Fabrizzi et al. einen neuartigen Ferrocenylrezeptor hergestellt, dessen Affinität für Kationen nach Oxidation erhöht ist.<sup>[20]</sup> Beer et al. gelang die Synthese und Charakterisierung einer großen Zahl von Ferrocenylrezeptoren sowie einer Reihe von Rezeptoren auf Cobaltocen- und Ruthenocenbasis.<sup>[21]</sup>

### 2.2.3. Redoxschalter auf Chinonbasis

Bei anderen Verbindungen wurden redoxaktive *p*-Benzochinon- oder Anthrachinon-Gruppen als schaltbare Antennen für eine verbesserte Kationenbindung verwendet. Bei der Chinoneinheit finden zwei aufeinanderfolgende Einelektronen-Reduktionen zum Radikal anion und zum Dianion statt.<sup>[22]</sup> In unserer Arbeitsgruppe wurden Anthrachinon-Kronenether wie **5** und Kryptanden wie **6** entwickelt.<sup>[23, 24]</sup> **5** weist in Abwesenheit von  $\text{Na}^+$  zwei reversible Einelektronen-Reduktionskurven auf,<sup>[23]</sup> doch in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten  $\text{Na}^+$  spaltet sich jede Kurve in zwei Kurven auf, die die Redoxprozesse der freien und der komplexierenden Liganden widerspiegeln. Beim Kryptanden **6** wird sogar das Reduktionspotential der Anthrachinoneinheit nach der Bin-



dung von zwei  $\text{Li}^+$ -Ionen um 400 mV anodisch verschoben. Einer solchen Potentialverschiebung entspricht eine Bindungsverstärkung von  $8 \times 10^5$ .<sup>[24]</sup> Die weitere Reduktion zum Dianion führt zu einer Gesamtbindungsverstärkung von  $10^{11}$  bezogen auf den freien Kryptanden – ein äußerst eindrucksvoller Schaltreffekt. Der Kryptanden **6** konnte darüber hinaus zwischen Lithiumisotopen unterscheiden.<sup>[25]</sup>

Der Kryptanden **6** kann auch  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen binden. Im reduzierten Zustand bindet **6**  $\text{K}^+$ -Ionen so stark, daß sie durch den [2.2.2]-Kryptanden nicht kompetitiv entfernt werden können. Die Verwendung von Anthrachinoneinheiten als redoxschaltbaren Komponenten in Kationenrezeptoren wurde von Echegoyen, Torres et al. mit der Untersuchung einer Reihe von Anthrachinon-Diazakronenethern und Bis(Anthrachinon)verbindungen mit Diazakronenetherspacern fortgesetzt.<sup>[26]</sup> Bei einigen dieser Systeme war die Bindungsverstärkung für  $\text{Na}^+$  nach Einelektronen-Reduktion größer als  $10^5$ .

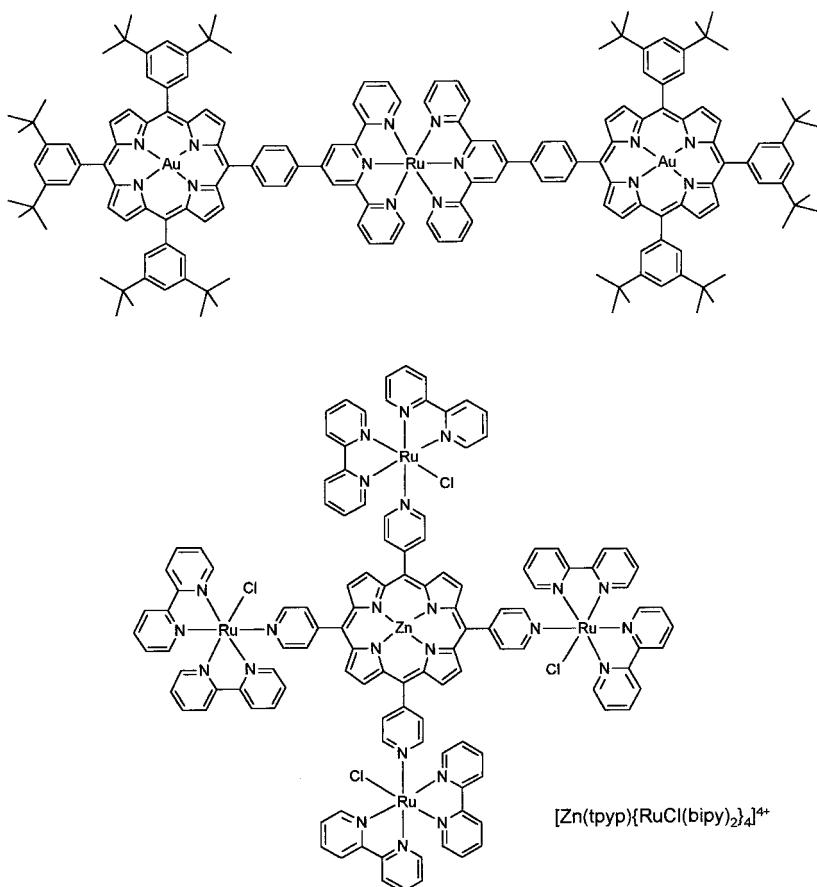
### 2.2.4. Andere schaltbare Systeme

Viele weitere Kryptanden, z. B. Azobenzolkryptanden, sind ebenfalls untersucht worden.<sup>[27]</sup> Ihre Selektivität für  $\text{K}^+$ -Ionen war höher als die der bereits erwähnten, hauptsächlich  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{Li}^+$ -selektiven Kryptanden. Eine verlässliche Bindungsselektivität zusammen mit einer redoxschaltbaren Bindungsverstärkung ist eine große Herausforderung für zukünftige Arbeiten. Die Verstärkung der Anionenbindung durch Schaltermechanismen ist weniger erforscht worden als die der Kationenbindung. Die meiste Forschungsarbeit auf diesem Gebiet ist von Beer et al. geleistet worden.<sup>[28]</sup> Ihre Strategie bestand darin, mehrfach positiv geladene Redoxgruppen einzusetzen, die dann elektrochemisch zu Zuständen negativerer Ladung geschaltet wurden. Für meßbare Veränderungen mußte ein Überschuß einer anionischen Gastverbindung zugesetzt werden. Die Bindungseffekte sind mit einer Größenordnung von 50 mV oder weniger ziemlich gering, was auf sehr niedrige Bindungsverstärkungen hinweist. Für eine weitere Erörterung dieser Arbeiten wird der Leser auf Lit.<sup>[29]</sup> verwiesen. Neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Redoxschaltung der Bindung von Ionen beschäftigen sich mit der Verwendung komplizierterer Trägersysteme. Dies wird in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

## 3. Porphyrinoide

### 3.1. Porphyrinoide und supramolekulare Chemie

Die Synthese von Porphyrinoiden<sup>[28b, 30-37]</sup> ist ein sehr intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, und eine große Viel-



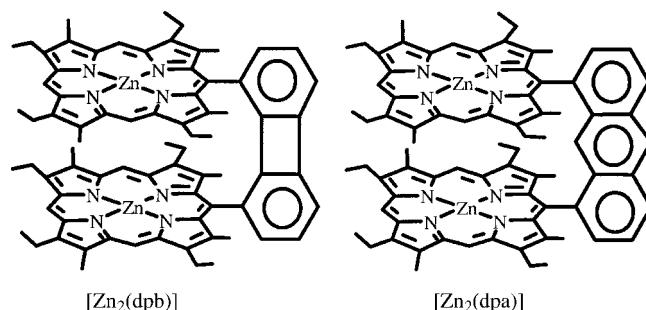
Schema 3. Porphyrine als Bausteine für supramolekulare Aggregate.

falt porphyrinartiger Verbindungen mit Hohlräumen unterschiedlicher Form und Größe ist beschrieben worden. Porphyrinartige Verbindungen sind als Bausteine bei der Bildung einer Reihe supramolekularer Aggregate eingesetzt worden; zwei Beispiele sind in Schema 3 dargestellt.<sup>[36]</sup> Es sind viele Arbeiten veröffentlicht worden, in denen die Selbstorganisation von Porphyrinoligomeren und die Bindungseigenschaften dieser supramolekularen Rezeptoren behandelt werden.<sup>[35]</sup> Außer der Variation von Größe und Form der Hohlräume sind ohne Schwierigkeiten auch Substitutionen am Porphyrinoidmakrocyclus möglich. Dadurch kann eine Feinabstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Porphyrinoidliganden erreicht werden.<sup>[37]</sup> Einige dieser derivatisierten Porphyrinoide haben bereits ihr Leistungsvermögen als Wirtverbindungen für eine Reihe von Gastverbindungen unter Beweis gestellt.<sup>[28b, 37a, b]</sup> Porphyrinoide sind somit vielversprechende Bausteine für die Herstellung supramolekularer Aggregate.

### 3.2. Cofaciale Bis(metallo)diporphyrine als Elektrokatalysatoren

Cofaciale Bis(metallo)diporphyrine (Schema 4) wurden mit dem Ziel hergestellt, die Wechselwirkung zwischen nahe beieinander liegenden redoxaktiven Zentren zu untersuchen wie im Fall der Cytochrome,<sup>[38]</sup> einen Mehrelektronen-Trans-

fer zu erreichen<sup>[39]</sup> oder neue Katalysatoren für die Reduktion oder Oxidation von kleinen Substraten wie O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> zu finden.<sup>[40]</sup> Ihre katalytische Aktivität kann durch Cyclovoltammetrie (CV) oder Voltammetrie an einer rotierenden



Schema 4. Beispiele für cofaciale Bis(metallo)diporphyrine.

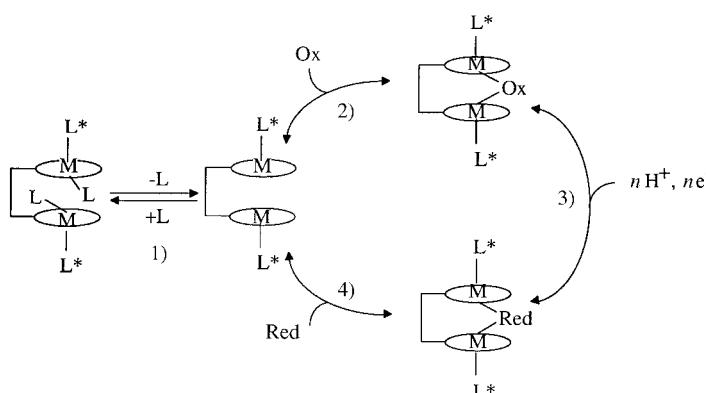
Scheibenelektrode (rotating disk electrode, RDE) auf einfache Weise bestimmt werden.<sup>[41, 42]</sup> Bei der CV genügt ein Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven, die für ein Substrat an einer blanken Elektrode und an einer mit dem cofacialen Bis(metallo)diporphyrin modifizierten Elektrode erhalten wurden, um eine katalytische Aktivität nachzuweisen. Eine höhere Stromdichte sowie eine geringere Substratüberspan-

nung bei der Verwendung einer modifizierten Elektrode weisen verlässlich darauf hin, daß der cofaciale Komplex die Reduktion oder Oxidation des Substrats katalysiert.<sup>[40]</sup>

Die RDE-Voltammetrie ist ebenfalls sehr nützlich, da sie mehr Informationen über die Kinetik des Katalyseprozesses liefert, und durch voltammetrische Messungen mit Hilfe rotierender Ring-Scheiben-Elektroden (rotating ring-disk electrode, RRDE),<sup>[42c]</sup> lassen sich Kenntnisse über elektrochemische Eigenschaften der Zwischen- und der Endprodukte der katalytischen Reaktion gewinnen.

Die elektrochemischen Untersuchungen solcher Porphyrine führten zu dem Schluß, daß die Starrheit und die Länge des Spacers oder des Linkers zwischen den beiden Porphyrineinheiten eine entscheidende Rolle für die Eignung des cofacialen Komplexes als Katalysator spielen. Ist der Spacer zu beweglich, so nehmen die Porphyrine keine „Face-to-face“-Konformation ein. Röntgenstrukturanalysen haben ergeben, daß in solchen Fällen die beiden Porphyrineinheiten seitlich verschoben sind, um eine maximale  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung zu erreichen. Ist die Verknüpfung der beiden Porphyrineinheiten hingegen zu starr, so bietet die Geometrie des Hohlraums, in dem das Substrat gebunden werden soll, nicht genügend Spielraum, um sich den Strukturveränderungen während des katalytischen Prozesses anzupassen. Ist der Linker zu lang, so besteht keine elektronische Kopplung zwischen den beiden Chromophoren. Anthracen- und Biphenylenlinker genügen dem Kompromiß hinsichtlich Länge und Starrheit am besten.<sup>[44]</sup>

In Schema 5 ist der Vorschlag für einen vollständigen Katalyseprozeß dargestellt. An diesem Beispiel läßt sich besonders gut demonstrieren, daß die Elektrochemie sowohl



Schema 5. Cofaciale Bis(metalloc)diporphyrine als Elektrokatalysatoren.<sup>[40]</sup> 1) Bildung des aktiven Zentrums; 2) und 4) Substratbindung oder Produktfreisetzung; 3) Mehrelektronen-Transfer.  $L^*$  = größerer Ligand, der die äußeren Koordinationsstellen blockiert (z. B. Lösungsmittelmolekül oder Imidazol);  $L$  = kleinerer Ligand, der durch das Substrat ersetzt werden kann.

als Auslöser für supramolekulare Prozesse als auch als Nachweismethode eingesetzt werden kann. Die Substratbindung, die die katalytische Aktivität ermöglicht, wird durch den Redoxzustand des Substrats gesteuert; ebenso ist die Freisetzung des Produkts vom cofacialen Bis(metalloc)diporphyrin redoxkontrolliert.

### 3.3. Dendritische Porphyrine

Die Forschung auf dem Gebiet der Dendrimere hat in den letzten zehn Jahren drastisch zugenommen.<sup>[45–50]</sup> Dendritische Porphyrine sind eine wichtige Klasse von Dendrimeren mit interessanten Eigenschaften, die industriell genutzt werden könnten. Anfangs wurden dendritische Porphyrine synthetisiert, um die Umgebung der Häm-Zentren, z. B. bei Cytochrome c, zu imitieren.<sup>[46]</sup> Die erste derartige Verbindung wurde von Inoue et al. hergestellt.<sup>[47]</sup> Sie verwendeten elektrochemische Methoden ausschließlich dazu, Redoxpotentiale zu messen und mit den elektronischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen. Einige Beispiele für untersuchte Dendrimeren sind in Schema 6 wiedergegeben.

Das Redoxverhalten dendritischer Porphyrine unterscheidet sich wegen des Einflusses der Dendrimerverzweigung um das Porphyrinzentrum auffallend von dem gewöhnlicher Metalloporphyrine.<sup>[49]</sup> Mit zunehmender Größe der Dendrimerhülle (Abb. 3a bis 3c) wird der Porphyrinelektrophor stärker durch die elektronenreichen, dendritischen Äste abgeschirmt, wodurch die Reduktionen schwieriger und die Oxidationen einfacher werden. Beim Zinkporphyrin-Dendrimer der dritt-

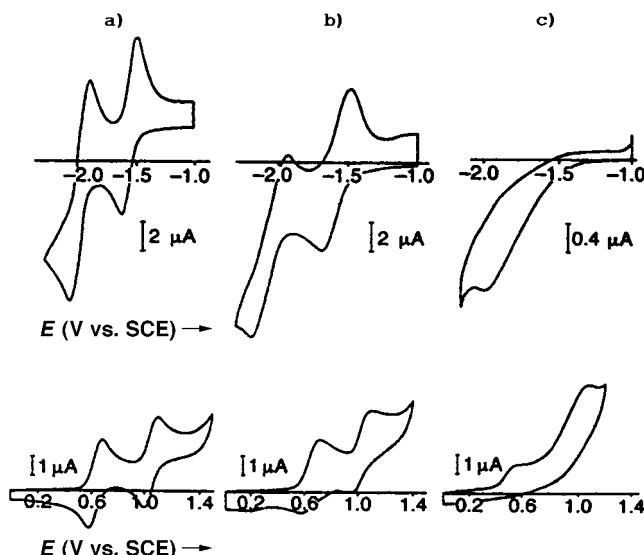
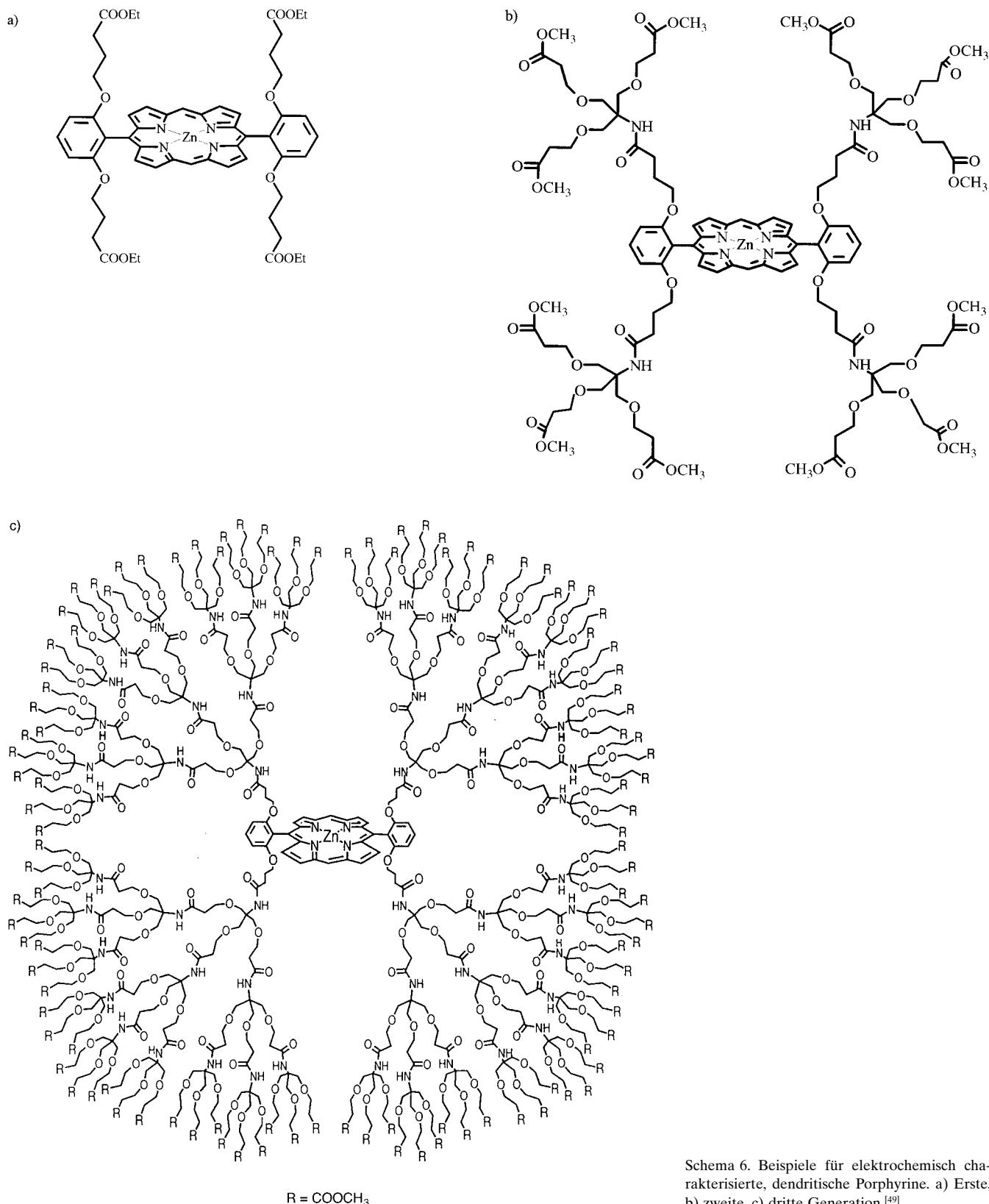


Abb. 3. Cyclovoltammogramme für die Reduktion (oben) und für die Oxidation (unten) der dendritischen Porphyrine, die in Schema 6 dargestellt sind.<sup>[49]</sup> Dendrimeren der a) ersten Generation, b) zweiten Generation und c) dritten Generation. Oben: THF, 0.1M  $NBu_4PF_6$ , Quecksilbertropfelektrode als Arbeitselektrode, Vorschubgeschwindigkeit  $8\text{ Vs}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ . Unten:  $CH_2Cl_2$ , 0.1M  $NBu_4PF_6$ ; Platin-Arbeitselektrode, Vorschubgeschwindigkeit  $0.1\text{ Vs}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ .<sup>[49]</sup>

ten Generation treten nur noch schwach erkennbare und hauptsächlich irreversiblen CV-Prozesse auf. Ersteres lässt sich teilweise mit dem sehr kleinen Diffusionskoeffizienten der Spezies erklären, während die Irreversibilität auf die Überlagerung von Redoxprozessen des Porphyrinkerns und der funktionellen Gruppen an den Dendrimerverzweigungen zurückzuführen ist. Diese beeinflussen nicht nur die Reaktionen am Porphyrinring, sondern auch die des Metallions. Wie Diederich et al.<sup>[50]</sup> berichteten, hängen bei Eisenporphyrindendri-



Schema 6. Beispiele für elektrochemisch charakterisierte, dendritische Porphyrine. a) Erste, b) zweite, c) dritte Generation.<sup>[49]</sup>

meren die Halbwellenpotentiale für die Reduktionen des Metallions,  $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$  und  $Fe^{II} \rightarrow Fe^{I}$ , stark von der Größe des Dendrimers ab, das das Metalloporphyrin umgibt. Außerdem schirmt das Dendrimer das Metallzentrum gegen die äußere Umgebung und besonders gegen das Lösungsmittel ab.<sup>[50]</sup>

### 3.4. Rutheniumhaltige Metalloporphyrine

Beispiele für rutheniumhaltige Komplexe sind in Schema 3 wiedergegeben.<sup>[36]</sup> Obwohl mehrere Architekturen, die auf der Fähigkeit pyridinartiger Liganden zur Komplexierung

von Rutheniumionen beruhen, entworfen und hergestellt worden sind, ist nach unserem Kenntnisstand nur eine dieser Verbindungen,  $[Zn(tpyp)\{RuCl(bpy)_2\}_4]^{4+}$ , eingehend elektrochemisch untersucht worden (Schema 3; tpyp = Tetrapyrindylporphyrin, bpy = 2,2'-Bipyridin).<sup>[36b]</sup> Das Cyclovoltammogramm dieser Verbindung läßt eine Vielzahl von Redoxprozessen erkennen (Abb. 4), in Einklang damit, daß es vier

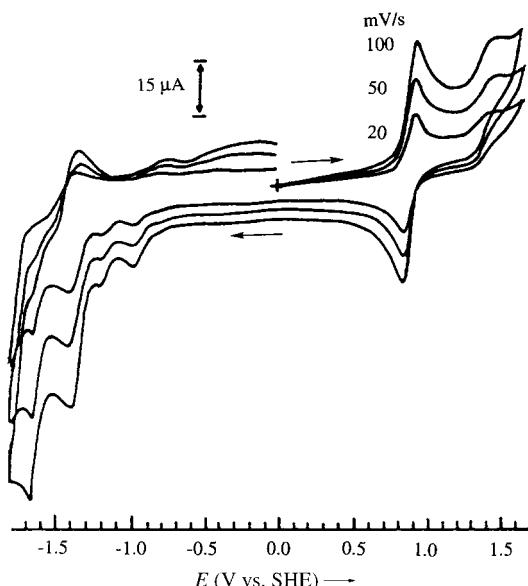


Abb. 4. Cyclovoltammogramm (DMF, 0.1 M  $NEt_4ClO_4$ , Arbeitselektrode: Platin-Scheibenelektrode) für die Reduktion und die Oxidation von  $[Zn(tpyp)\{RuCl(bpy)_2\}_4]^{4+}$  (0.99 mM); Potential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE).<sup>[50]</sup>

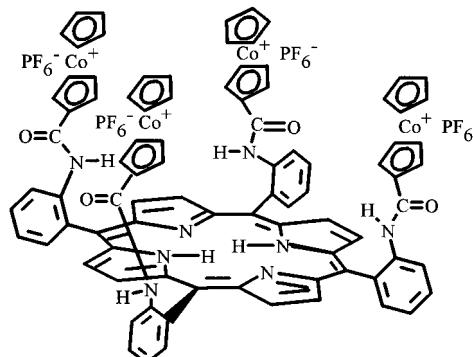
mögliche Elektronentransferstellen gibt: das Metallzentrum ( $Zn$ ), den Porphyrinring, die Ruthenium(II)-Ionen und die (Bi)pyridinliganden.

Zwei reversible Oxidationen können im Cyclovoltammogramm deutlich unterschieden werden: Die erste (0.92 V) hat die Intensität einer Vierelektronen-Oxidation und kann der Oxidation  $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$  zugeordnet werden, die an allen vier  $\{Ru(bpy)_2\}$ -Liganden stattfindet. Die gleichzeitige Oxidation aller vier  $Ru^{II}$ -Zentren weist darauf hin, daß zwischen den Rutheniumzentren nur eine schwache Kopplung besteht. Die zweite Oxidation (1.5 V) entspricht der Einelektronen-Oxidation des Porphyrinrings. Interessanterweise entspricht die erste reversible Einelektronen-Reduktion bei dieser Tetrarutheniumverbindung der Reduktion  $Zn^{II} \rightarrow Zn^I$ , was spektroelektrochemisch bestätigt wurde. Im Unterschied dazu wird beim nicht rutheniumhaltigen  $[Zn(tpyp)]^{2+}$  zuerst der Porphyrinring reduziert.<sup>[51]</sup> Die zweite Reduktionskurve bei  $-1.2$  V (die reversibel ist, wenn nur die ersten beiden Potentialkurven durchfahren werden) entspricht einem Ein-elektronen-Transfer, an dem der Porphyrinring beteiligt ist. Der Mehrelektronenprozeß bei  $-1.35$  V ist eine Überlagerung der zweiten Reduktion am Porphyrinring mit den Reduktionen jeweils eines Bipyridinliganden der vier  $\{Ru(bpy)_2\}$ -Einheiten. Die Reduktion der übrigen vier Bipyridinliganden findet bei  $-1.67$  V statt. Die Untersuchungen dieses rutheniumhaltigen Zinkporphyrins lassen erkennen, wie

kompliziert das elektrochemische Verhalten supramolekularer Aggregate ist, die mehrere Elektronentransferstellen aufweisen.

### 3.5. Anionenerkennung durch einen Porphyrinrezeptor

Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich Derivatisierungen am Porphyrinring einfach durchführen. Interessante Anionenerkennungseigenschaften weist das in Schema 7 darge-



Schema 7. Ein Anionensor auf Porphyrinbasis.

stellte Porphyrin auf:<sup>[28b]</sup> Dieser neuartige Anionensor hat eine bemerkenswerte Affinität für Halogenid-Ionen,  $H_2PO_4^-$  und  $HSO_4^-$  gegenüber  $NO_3^-$ . Die Anionenbindung des Porphyrinsensors wurde NMR- und UV/Vis-spektroskopisch sowie elektrochemisch verfolgt. Versetzt man Lösungen des Porphyrinwirts mit einem anionischen Gast, so treten interessanterweise ausschließlich Verschiebungen bei den Oxidationspotentialen des Porphyrinrings und bei den Reduktionspotentialen der Cobaltoceneinheiten auf, während keine Veränderung der Reduktionspotentiale des Porphyrinrings durch die Bindung des Anions nachgewiesen werden konnte.<sup>[28b]</sup> Es sind noch zwei weitere Beispiele für Rezeptoren auf Porphyrinbasis bekannt: Der erste ist ein Wirt für einen Ubichinon-analogen Gast<sup>[52]</sup> und der zweite ein Sapphyrin-Cytosin-Konjugat für den selektiven Transport von Guanosin-5'-monophosphat durch Membranen.<sup>[37a]</sup> Leider wurden sie nicht elektrochemisch untersucht.

### 3.6. Elektrochemisch induzierte Selbstorganisation von Porphyrinoiden

Porphyrinartige Verbindungen sind nicht nur wegen ihrer biologischen Bedeutung von Interesse, sondern auch wegen ihrer möglichen Verwendbarkeit als Werkstoffe, z.B. als „molekulare Metallwerkstoffe“<sup>[53]</sup> oder als Katalysatoren.<sup>[40]</sup> Daher wurden viele neue, leitende Materialien hergestellt mit Porphyrin und Porphyrinderivaten als Bausteinen.<sup>[8, 54-56]</sup> Die elektrochemische<sup>[8, 55]</sup> oder chemische<sup>[54, 56]</sup> Oxidation einer Reihe von Metalloporphyrinoiden,  $[M(P)]$ , bei denen  $P$  für ein Phthalocyanin, ein Porphyrin oder ein Porphyrcen steht, führt zu molekularen Leitern, die in der Regel alle dieselbe

Stapelstruktur haben. Dieses Strukturmotiv läßt sich am besten als ABAB-Stapelfolge auffassen, wobei A und B in einem Winkel gegeneinander geneigt sind, der von der Art des Makrocyclus abhängt. Während die undotierten Materialien stapelartig kristallisieren, wobei die Einheiten gegeneinander verschoben sind, kristallisieren die dotierten Materialien oft in einer Weise, bei der die Metallatome übereinander liegen (Abb. 5).

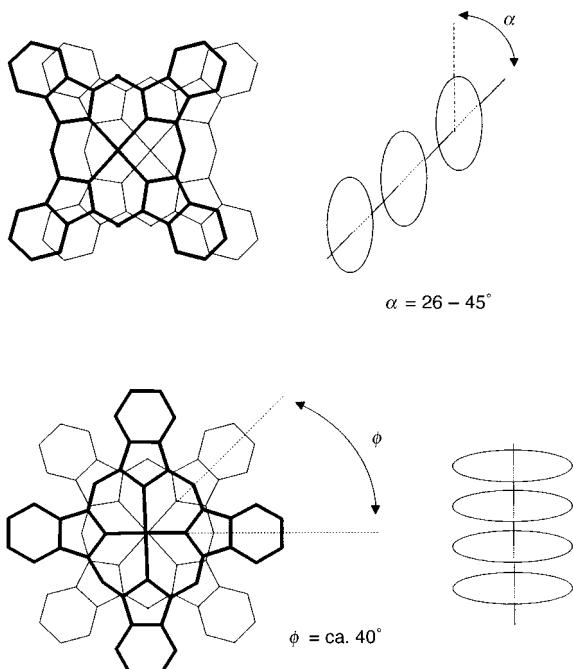


Abb. 5. Schematische Darstellung der Strukturen undotierter (oben) und dotierter kristallisierte Metalloporphyrinoide (unten).<sup>[57]</sup>

Die Leitfähigkeit dieser Materialien nimmt um mehrere Größenordnungen zu, wenn man von undotierten zu dotierten übergeht.<sup>[54, 55]</sup> Für die Dotierung können z.B.  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{ReO}_4^-$  verwendet werden. Wie bereits erwähnt, können die molekularen Leiter durch chemische oder durch elektrochemische Oxidation hergestellt werden. Diese bietet mehr Möglichkeiten, denn sie erlaubt eine einfache Änderung des Dotierungsmittels und höhere Dotierungsgrade. Beide Faktoren, die Art des Dotierungsmittels und der Oxidationsgrad des Metalloporphyrinoids, sind entscheidend für die physikalischen Eigenschaften des Endprodukts, z.B. die Leitfähigkeit.<sup>[8, 54-57]</sup> Die Liste der Verbindungen, die durch partielle Oxidation von Metalloporphyrinoiden hergestellt worden sind, ist umfangreich und würde den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen. Wir beschränken uns daher auf ein Beispiel: die Elektrokristallisation eines Porphycensubstrats,  $[\text{Ni(ompc)}]_{2.5}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$  ( $\text{ompc} = 2,3,6,7,12,13,16,17$ -Octamethylporphycen).<sup>[8]</sup> Einkristalle dieser Verbindung wurden bei einer galvanostatischen Elektrolyse (5  $\mu\text{A}$ ) an der Anode eines Zweielektrodensystems erhalten. Die Elementarzelle der Einkristalle enthält zehn Makrocyclen (Abb. 6).

Das Strukturmotiv ist erwartungsgemäß durch gestapelte Makrocyclen geprägt, die um 90° gegeneinander verdreht sind (siehe Abb. 5). Die Stapel der Metallomakrocyclen sind von

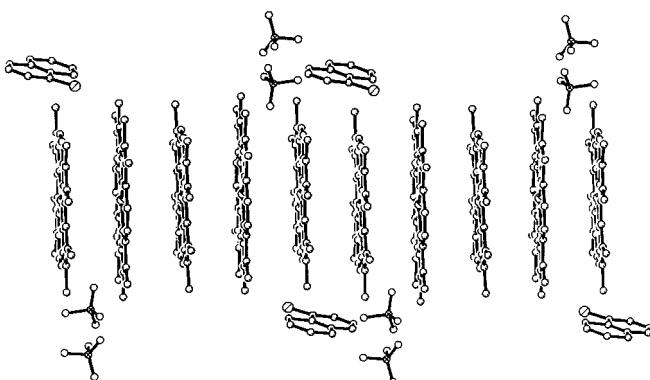


Abb. 6. Elementarzelle von elektrooxidiertem  $[\text{Ni(ompc)}]_{2.5}(\text{BF}_4)_2$ .<sup>[8]</sup>

Kanälen umgeben, in denen sich Gegenionen ( $\text{BF}_4^-$ ) und Lösungsmittelmoleküle (1-Chlorophthalin) befinden. Innerhalb der Elementarzelle sind die zehn Makrocyclen als Pentamere angeordnet. Die Gegenwart von vier  $\text{BF}_4^-$ -Ionen pro Pentamer lässt auf vier Oxidationsstellen pro Pentamer schließen. Innerhalb eines Pentamers betragen die Abstände zwischen den Makrocyclen 3.33 bis 3.38 Å, während der Abstand zwischen benachbarten Pentameren 3.40 Å beträgt. Man nimmt an, daß durch die 90°-Staffelung der aufeinanderfolgenden Bausteine eine minimale sterische Hinderung zwischen den Ni-Porphycenen gewährleistet ist. Die Leitfähigkeit von 0.06  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  (bei Raumtemperatur) dieses durch Elektrokristallisation erhaltenen Porphycens erwies sich als thermisch aktivierbar.<sup>[8]</sup>

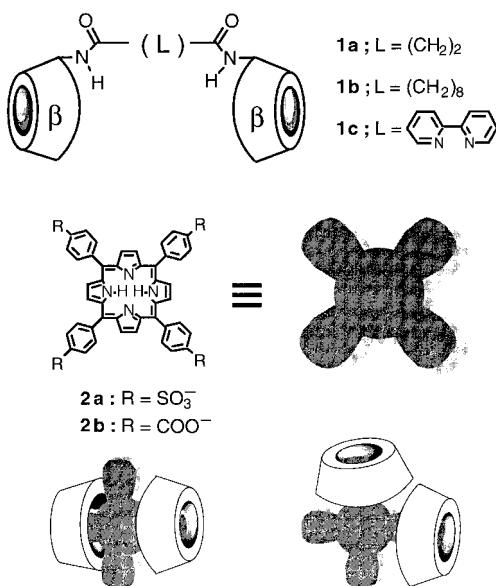
Eine wichtige Frage, die für alle aus Metalloporphyrinen hergestellten, elektrisch leitenden Materialien wie die soeben beschriebene Verbindung beantwortet werden muß, betrifft den Leitungsmechanismus. Elektrochemische Untersuchungen an Nickelporphycenen ergaben, daß die erste Reduktion dieser Verbindungen ein Ein-Elektronenprozeß am Ring ist.<sup>[58]</sup> Deshalb wurde vermutet, daß die Elektronenleitung in  $[\text{Ni(ompc)}]_{2.5}(\text{BF}_4)_2$  auf einem intermolekularen Elektronentransfer von einem Ring zum nächsten beruht, was ESR-spektroskopisch tatsächlich nachgewiesen werden konnte.<sup>[8]</sup> Modifiziert man das zentrale Metallion in diesem System, indem man z.B. Nickel(II) gegen Cobalt(II) austauscht, so könnte dies eine andere Art von Leitfähigkeit über die Metallionen der Verbindung bedingen. Ein Beispiel dafür ist bekannt: Phthalocyaninatocobaltiodid.<sup>[54d]</sup>

### 3.7. Ausblick

Fortlaufend wird über neue Porphyrinsysteme berichtet, so daß es fast unmöglich ist, stets den aktuellen Stand der Porphyrinliteratur zu überblicken. Dieser Abschnitt soll dazu dienen, in jüngerer Zeit veröffentlichte Porphyrinsysteme zu beschreiben, die in der supramolekularen Chemie eine bedeutende Rolle spielen könnten. Die elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind noch nicht untersucht worden; dies sollte nach unserer Meinung noch geschehen.

Ein bedeutendes Thema ist die elektrochemische Untersuchung von Porphyrinoligomeren, wobei vor allem die von Wojaczynski et al.<sup>[59]</sup> beschriebenen Eisen- und Galliumporphyrintrimere von Interesse sind. Auch das elektrochemische Verhalten des ersten zweikernigen  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{porphyrin})]$ -Systems, das bereits als ein Biomimetikum für Mangan-Peroxidase vorgeschlagen wurde, könnte aufschlußreich sein.<sup>[60]</sup> In den letzten Jahren wurden Porphyrin[2]catenane beschrieben, bei denen durch einfache Protonierungen und Deprotonierungen eine Steuerung der Konformation möglich ist.<sup>[61]</sup> Diese Verbindungen könnten einen neuen Typ supramolekularer Aggregate repräsentieren, bei denen durch elektrochemische Schaltung eine Konformationskontrolle möglich ist. Die Selbstorganisation von Cyclodextrinen und Porphyrinen schließlich ist bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden.<sup>[62, 63]</sup>

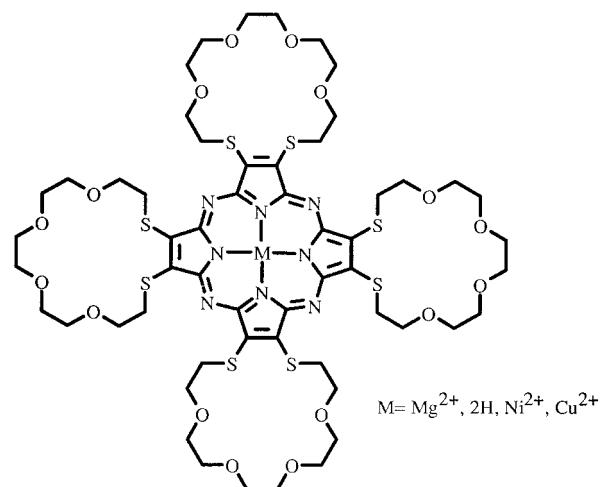
Mehrere Arten von Porphyrin-Cyclodextrin-Komplexen sind hergestellt worden mit dem Ziel, die hydrophobe Umgebung um die Häm-Zentren in Hämproteinen zu imitieren (Schema 8).<sup>[62a, 62b]</sup> Weitere Gründe für die Untersuchung



Schema 8. Porphyrin-Cyclodextrin-Einschlußkomplexe.<sup>[62]</sup>

von Porphyrin-Cyclodextrin-Einschlußkomplexen sind die Suche nach neuen supramolekularen katalytischen Systemen,<sup>[62c]</sup> die Unterdrückung der Porphyrinaggregation<sup>[62d]</sup> oder -dimerisierung<sup>[62e-g]</sup> sowie die Verstärkung der Spin-Gitter-Relaxation von Wasserprotonen durch Manganporphyrin-Cyclodextrin-Komplexe.<sup>[62h]</sup> Trotz des großen Interesses an diesem Gebiet sind die elektrochemischen Eigenschaften von Porphyrin-Cyclodextrin-Einschlußverbindungen bisher wenig erforscht.

Seit 1985 sind Kronenether und Porphyrine oft miteinander verknüpft worden, um zu Verbindungen mit mehreren Bindungsstellen für Metallionen zu gelangen.<sup>[64]</sup> Ein Beispiel sind die Octathioporphyrinz-Kronenether, deren Grundgerüst in Schema 9 dargestellt ist.<sup>[65]</sup> Wie wir zeigen konnten, sind mit Porphyrinoiden und ihren Metallkomplexen ästhetische und



Schema 9. Grundgerüst eines Octathioporphyrinz-Kronenethers.

hochentwickelte molekulare Architekturen aufgebaut werden. Da die Porphyrinchemie und die supramolekulare Chemie hier ineinander übergehen, sollten die Methoden und Konzepte beider Gebiete dazu beitragen, ein äußerst ertragreiches Forschungsgebiet zu schaffen. Natürlich dürfte die Elektrochemie wegen der besonderen Informationen, die sie liefern kann, dabei eine entscheidende Rolle spielen.

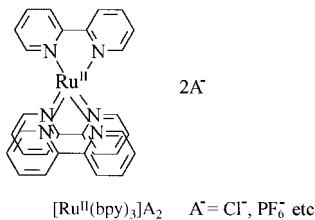
#### 4. Systeme auf Pyridinbasis

Pyridine, darunter Bipyridine, Terpyridine und andere oligomere Pyridine, sowie Bichinoline gehören zu den am häufigsten verwendeten Liganden bei der Herstellung supramolekularer Verbindungen. In diesem Abschnitt wollen wir Koordinationsverbindungen mit solchen Liganden betrachten. Die elektrochemischen Eigenschaften der bekannten, auf Bipyridin basierenden Cyclophansysteme werden in Abschnitt 5 beschrieben. Die große Zahl von Veröffentlichungen schließt einen vollständigen Überblick über dieses Forschungsgebiet aus, so daß wir uns auf Kryptate auf Pyridinbasis, Helicate, „molekulare Drähte“ und die gestapelten und gitterförmigen Aggregate, die vor kurzem die Literatur der supramolekularen Chemie beherrscht haben, konzentrieren wollen. Außerdem soll kurz auf die elektrochemischen Eigenschaften von Dendrimeren, denen Bipyridinkomplexe zugrundeliegen, eingegangen werden.

Die Mehrheit der hier beschriebenen Komplexe wird einfach durch Selbstorganisation an einem Übergangsmetallionen-Templat erhalten. Da viele der Metallionen selbst elektroaktiv sind, ist die Elektrochemie dieser Systeme genauso ergiebig und komplex wie die der in Abschnitt 3 beschriebenen Porphyrinoide. In vielen Fällen hat die Änderung des Valenzzustands des Übergangsmetallions tiefgreifende Auswirkungen auf die Art der Koordination in einem Komplex. Dies gilt vor allem für Kupferkomplexe, von denen wir im folgenden einige beschreiben werden. Veränderungen der Oxidationsstufe des Metallions können auch dazu führen, daß z.B. einkernige in zwei- oder dreikernige Strukturen übergehen.

## 4.1. Komplexe und Kryptate auf Pyridinbasis

Unter den Liganden der Pyridin- und Polypyridinmetallkomplexe ist Bipyridin der am besten untersuchte Ligand.<sup>[66]</sup> Eine große Zahl von 2,2'-Bipyridinkomplexen mit Metallionen ist bekannt, z.B. die Tris(bipyridin)-Komplexe, und die meisten von ihnen sind elektrochemisch untersucht worden.<sup>[67, 68]</sup> Als Prototyp für diese Klasse von Komplexen kann der Komplex



untersucht haben. Dieser Komplex hat einige charakteristische Merkmale, deren Beschreibung wichtig ist, da sie für die gesamte Stoffklasse typisch sind.

Im  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex können Elektronentransferprozesse sowohl am Metallzentrum als auch an den Liganden stattfinden. Die Oxidation  $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$  erfolgt in diesem Komplex in einer  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NEt}_4\text{ClO}_4$ -Elektrolytlösung bei 0.82 V gegen Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ).<sup>[70]</sup> Das  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Oxidationspotential des Hexaaquakomplexes liegt hingegen bei -0.46 V.<sup>[71]</sup>  $\text{Ru}^{\text{II}}$  wird somit durch die Chelatliganden stabilisiert. Der freie bpy-Ligand kann zwei Elektronen aufnehmen.<sup>[72]</sup> Im  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex finden die ersten Elektronenübertragungen als Einelektronen-Reduktionen auf die bpy-Liganden bei drei aufeinanderfolgenden Potentialen statt: -1.76, -1.92 und -2.14 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in DMF/ $\text{NEt}_4\text{PF}_6$  (Abb. 7).<sup>[73a]</sup> Diese Reduktionen sind im Ru-Komplex einfacher als beim freien Liganden, die Bindung an das Metallion dürfte demnach die Energie des  $\pi^*$ -Orbitals des Liganden herabsetzen. Daß die Reduktionen nicht bei einem, sondern bei drei verschiedenen Potentialen stattfinden, deutet auf eine elektronische Kopplung zwischen den bpy-Liganden im Komplex hin.<sup>[73b]</sup>

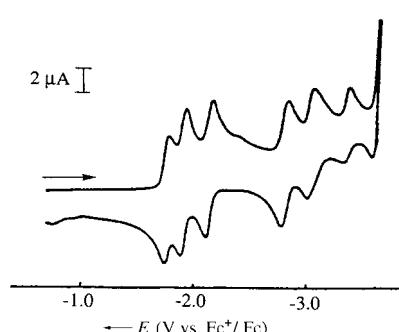
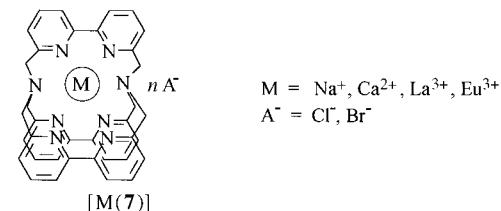


Abb. 7. Cyclovoltammogramm von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (0.5 mM) in DMF, 0.1 M  $\text{NEt}_4\text{PF}_6$ ; Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V s<sup>-1</sup>; -54 °C.<sup>[73]</sup>

Das ESR-Spektrum des Einelektronen-Reduktionsprodukts  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})^-(\text{bpy})_2]^+$  enthält eine einzelne, breite Linie,

wobei die Linienbreite temperaturabhängig ist. Dies läßt eine thermisch aktivierte Delokalisierung („Elektronensprünge“) vermuten.<sup>[74]</sup> In der Tat wurde mehrfach darüber berichtet, daß die  $\pi$ -Orbitale der bpy-Liganden in  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  zwar voneinander getrennt sind, daß jedoch thermisch aktivierte Elektronensprünge von einem Liganden zum nächsten auftreten können.<sup>[74]</sup> Ein ähnliches ESR-Verhalten ist bei der zweifach reduzierten (insgesamt also neutralen) Spezies festgestellt worden.<sup>[74]</sup> Nach der dritten Einelektronen-Reduktion, die zur Bildung des  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^-$ -Anions führt, wird im ESR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur sichtbar, die auf eine Teillokalisierung der Elektronen auf den einzelnen bpy-Liganden hinweist. Die vierte bis sechste Einelektronen-Reduktion für diesen Komplex konnte bei tieferer Temperatur registriert werden.<sup>[73b]</sup> Die Potentiale von -2.78, -3.00 und -3.30 V weisen wiederum auf eine elektronische Kopplung zwischen den Liganden hin. Das Auftreten von sechs getrennten Potentialkurven bei diesem Komplex ist als Bestätigung für ein Modell angesehen worden, in dem von einer Lokalisierung der bei der Reduktion übertragenen Elektronen auf den Liganden ausgegangen wird. Nach diesem Modell haben die reduzierten Spezies Eigenschaften der isolierten Liganden.<sup>[75]</sup> Die Gegenwart des Metallions bietet demnach eine einfache Möglichkeit, um das Potential, bei dem der Ligand reduziert wird, zu regulieren. Das elektrochemische Verhalten von  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  wird als Standard für den Vergleich mit den anderen, nachfolgend erörterten Pyridinsystemen verwendet.

Tris(bipyrimidin)-,<sup>[70]</sup> Tris(bichinolin)-,<sup>[70b]</sup> Tris(phenanthrolin)-<sup>[70b, 76]</sup> und Terpyridinkomplexe<sup>[77]</sup> von Übergangsmetallionen, unter denen einige für die Materialwissenschaften interessant sind, wurden von vielen Autoren beschrieben. Einige  $\text{Ru}^{2+}$ -Komplexe mit pyridinartigen Liganden wurden in unserer Arbeitsgruppe durch Elektrokristallisation hergestellt.<sup>[7]</sup> Ferner sind diese Liganden als Bausteine für eine Reihe von Kryptanden und Kryptaten verwendet worden. bpy-Kryptanden können elektrochemisch reduziert werden, und in einigen Fällen wird auch das im Kryptat gebundene Kation, z.B. ein Lanthanoid-Ion wie  $\text{Eu}^{3+}$ , reduziert. In diesen Komplexen wird das Metallion vom Liganden umhüllt und in einer käfigartigen Koordinationssphäre fixiert (siehe Abschnitt 8). Das elektrochemische Verhalten der Kryptate  $[\text{M}(7)]^{n+}$  wurde von uns eingehend untersucht.<sup>[78]</sup> Obwohl



auf die drei bpy-Einheiten insgesamt sechs Elektronen übertragen werden können, lassen sich bei  $[\text{M}(7)]^{n+}$  mit  $\text{M} = \text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{La}^{3+}$  üblicherweise nur die ersten drei Reduktionspotentiale registrieren (Abb. 8).

Die Potentiale dieser Redoxprozesse am Liganden hängen sehr von der Art des Metallions ab. So finden z.B. die ersten

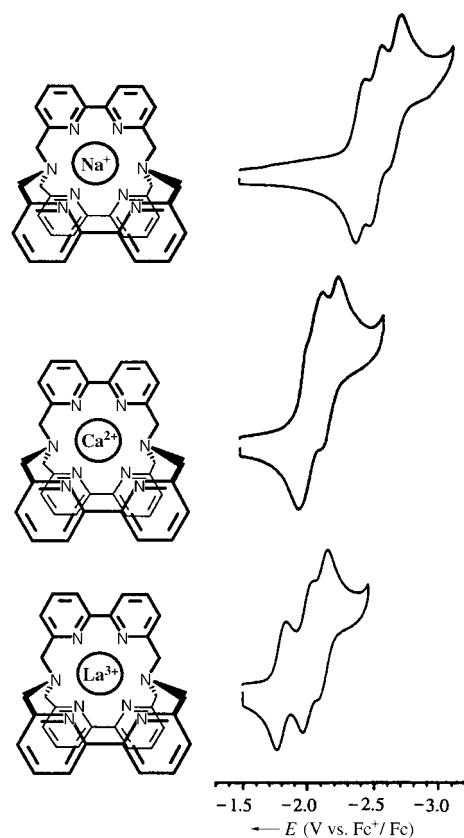


Abb. 8. Cyclovoltammogramme von  $[Na(7)]^+$ ,  $[Ca(7)]^{2+}$  und  $[La(7)]^{3+}$  in DMF, 0.1M  $NBu_4PF_6$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $0.1\text{ Vs}^{-1}$ .<sup>[78b]</sup>

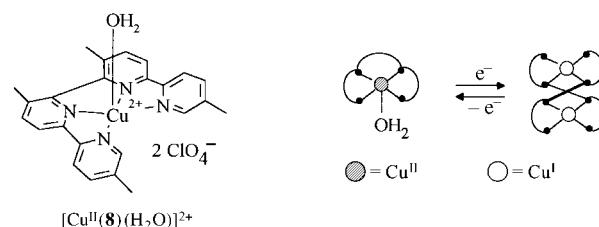
Reduktionen von  $[Na(7)]^+$ ,  $[Ca(7)]^{2+}$  und  $[La(7)]^{3+}$  bei  $-2.40$ ,  $-1.98$  bzw.  $-1.76$  V vs.  $Fc^+/Fc$  statt. Die Verschiebung zu positiven Potentialen in dieser Reihe lässt sich leicht auf der Grundlage der Elektrostatik verstehen. Interessanterweise gab es bei  $[M(7)]^{3+}$  insgesamt sechs Einelektronen-Reduktionen. Die ersten drei Reduktionen entsprechen der Addition von je einem Elektron an jede bpy-Einheit. Ein auffälliger Abstand zwischen der dritten und der vierten Reduktion spiegelt die Elektron-Elektron-Abstoßung wider, die überwunden werden müssen, damit die erste dianionische bpy-Einheit gebildet werden kann. Das Interesse an der Herstellung neuer Materialien war Anlass für die Elektrokristallisation von  $[M(7)]^+$  (siehe Abschnitt 8).<sup>[78a]</sup>

Der  $[Eu(7)]^{3+}$ -Komplex ist ebenfalls elektrochemisch untersucht worden, doch unterscheidet sich dessen Verhalten erheblich von dem der zuvor beschriebenen Komplexe.<sup>[79]</sup> In diesem Komplex erfolgt die Reduktion  $Eu^{III} \rightarrow Eu^{II}$  in DMF/ $NBu_4PF_6$  bei  $-0.245$  V vs.  $Fc/Fc^+$ , zwei Paare schwach aufgelöster, quasireversibler Reduktionskurven folgen. Eine Reihe weiterer Kryptate mit pyridinartigen Liganden sind untersucht worden,<sup>[78b]</sup> sollen hier aber aus Platzgründen nicht beschrieben werden.

#### 4.2. Helicate

Ein weiterer Typ von Komplexen auf Bipyridinbasis, der während der letzten zehn Jahre erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, sind die Helicate. Dies sind aus

Oligopyridinliganden aufgebaute Komplexe, die in Gegenwart von Metallionen zu Verbindungen mit helicalen Strukturen assoziieren.<sup>[80]</sup> Pionierarbeiten wurden auf diesem Gebiet von Constable et al.<sup>[6]</sup> sowie Lehn et al.<sup>[4]</sup> durchgeführt. Diese Komplexe sind erstklassige Beispiele dafür, wie die Redoxschaltung zur Steuerung der Molekülararchitektur verwendet werden kann. Das erste Beispiel für ein  $Cu^{II}$ -System dieses Typs war der Tetramethylquaterpyridin- $Cu^{II}$ -Komplex<sup>[4a]</sup>  $[Cu^{II}(8)(H_2O)]^{2+}$ , der von Lehn et al. hergestellt und elektrochemisch untersucht wurde. Bei diesem Komplex ist durch Schalten der Oxidationsstufe des Kupferions eine Umwandlung vom Monomer zum Dimer möglich (Schema 10).



Schema 10. Dimerisierung von  $[Cu^{II}(8)(H_2O)]^{2+}$  nach Reduktion unter Bildung eines Helicats.

Das Cyclovoltammogramm von  $[Cu^{II}(8)(H_2O)]^{2+}$  lässt eine irreversible Reduktion bei  $0.1$  V vs. SCE erkennen (Abb. 9). Bei einem Potentialdurchlauf in Gegenrichtung nach dieser Reduktion treten zwei reversible Oxidationen mit Halbwel-

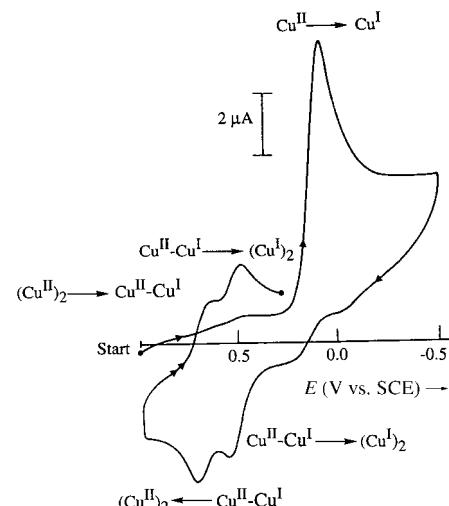
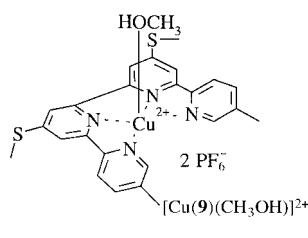


Abb. 9. Cyclovoltammogramm von  $[Cu^{II}(8)(H_2O)]^{2+}$  in  $CH_3CN$ , 0.1M  $NEt_4PF_6$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $0.1\text{ Vs}^{-1}$ .<sup>[4a]</sup>

lenpotentialen bei  $E_{1/2} = 0.53$  und  $0.73$  V vs. SCE auf. Durch die Reduktion bei  $0.1$  V entsteht  $[Cu^I(8)(H_2O)]^+$ , das instabil ist und zu  $[(Cu^I(8))_2]^{2+}$ , einem einfachen Helicat, dimerisiert. Der dimere Komplex unterliegt dann zwei reversiblen Oxidationen (in Abb. 9 gekennzeichnet mit  $(Cu^I)_2 \rightarrow Cu^{II}$ - $Cu^I$  und  $Cu^{II}-Cu^I \rightarrow (Cu^{II})_2$ ), die zum gemischtvaleenten Dimer  $[Cu^{II}Cu^I(8)]^{3+}$  bzw. zu  $[(Cu^{II}(8))_2]^{4+}$  führen. Dieses zerfällt

schließlich, allerdings nur langsam, wobei der monomere Komplex  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{8})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  wiederhergestellt wird. Er liegt tetragonal-pyramidal mit einem apicalen Wassermolekül vor, während in der Helixstruktur von  $[[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{8})]_2]^{2+}$  die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Der Unterschied in den Halbwellenpotentialen für die Oxidation der beiden  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen in  $[[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{8})]_2]^{2+}$  weist auf eine elektronische Kopplung der beiden Metallzentren hin. Für eine ausführliche Erörterung dieses faszinierenden Systems wird der Leser auf Lit.<sup>[4a]</sup> verwiesen.

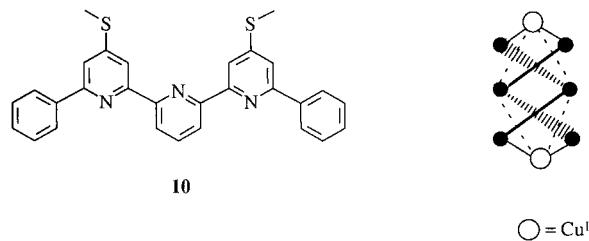
Lehn et al. haben ihre Arbeiten mit dem Design von Oligobipyridinen fortgeführt, die zwischen zwei und fünf durch 2-Oxapropylenbrücken miteinander verbundene Bipyridineinheiten enthalten.<sup>[4b-d]</sup> Ferner haben sie  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe auf der Grundlage von Oligoterpyridinen hergestellt.<sup>[4e]</sup> Constable et al. haben ebenfalls eine Reihe von Oligopyridinliganden<sup>[6]</sup> in Komplexen mit unterschiedlichen Übergangsmetallionen untersucht, darunter ein Quinquepyridinligand mit angeknüpften Ferrocenresten als „Redoxbeobachtern“.<sup>[6b]</sup> Viele dieser Komplexe sind elektrochemisch untersucht worden. Abruña, Potts et al. haben die elektrochemischen Eigenschaften etlicher alkylsulfanylsubstituierter 2,6-Oligopyridine detailliert beschrieben.<sup>[5a-d]</sup> Sie haben als erste über das elektrochemische Verhalten von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen des Liganden **9** berichtet.



Die Voltammogramme des Komplexes  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{9})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$  unterscheiden sich ein wenig von denen des analogen  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{8})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Zwar dimersieren beide  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe bei der Reduktion vollständig zu den entsprechenden  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexen, doch tritt beim Komplex mit dem Liganden **9** nur eine Kurve für die Oxidation zu  $\text{Cu}^{\text{II}}$  auf (in DMSO oder DMF/NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), d.h., es tritt kein gemischtvalenter Zustand auf.<sup>[5a]</sup> Außerdem scheint die Wiederherstellung des monomeren  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{9})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$  sehr viel schneller zu verlaufen als die des monomeren  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{8})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ . Darüber hinaus unterscheiden sich die  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Reduktionspotentiale mit +0.13 V vs. SSCE für  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{8})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  und -0.07 V vs. SSCE für  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{9})(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}$  so auffällig, daß dieser Unterschied nicht durch die vernachlässigbare Abweichung zwischen den Referenzelektroden erklärt werden kann. Es wurde vorgeschlagen,<sup>[5d]</sup> daß eine derartige Abweichung auf die unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen sei. So wäre es möglich, daß im Falle von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{8})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  eine Wechselwirkung von CH<sub>3</sub>CN mit dem Metallzentrum die Reduktion beeinflußt. Bei  $[[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{9})]_2]^{2+}$  finden vier reversible oder quasireversible Reduktionen am Liganden statt bei -1.38, -1.58, -1.83 und -2.02 V vs. SSCE. Spektroelektrochemische Untersuchungen dieses Systems wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[5a]</sup>

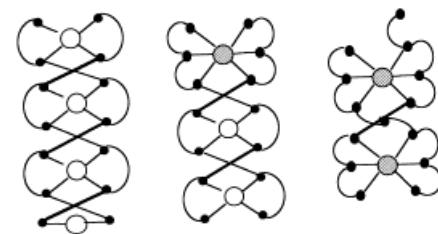
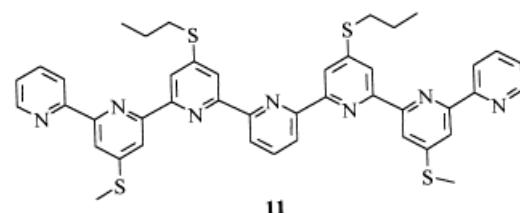
Über das elektrochemische Verhalten von Helicaten mit Quater-, Quinque-, Sexi- und Septipyridinliganden wurde bereits berichtet.<sup>[5a-c, 6]</sup> Die Strukturveränderungen dieser Helicate werden mit zunehmender Länge des Liganden komplizierter.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe sowie Ni<sup>II</sup>-, Ag<sup>I</sup>-, Fe<sup>II</sup>-, Co<sup>II</sup>-,

Zn<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Oligopyridinkomplexe sind elektrochemisch untersucht worden.<sup>[5, 6]</sup> Die Potentialdifferenz zwischen den Redoxprozessen der Metallzentren in diesen Helicaten spiegelt das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den Metallionen wider. So wurde z.B. beim Komplex  $[[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{10})]_2]^{2+}$  eine



Potentialdifferenz von 860 mV zwischen den beiden aufeinanderfolgenden  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxprozessen festgestellt.<sup>[5c]</sup> Die große Potentialdifferenz für die Reduktion deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Kupferzentren in der dimeren Spezies hin. Dies ist in Einklang mit einer Röntgenstrukturanalyse des dimeren Komplexes, derzufolge der  $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$ -Abstand 2.6 Å beträgt.

Als letztes Beispiel dafür, wie man elektrochemisch die Strukturen von Helicaten beeinflussen kann, wollen wir den Liganden **11** (Schema 11) betrachten.<sup>[5d]</sup> Dieser wurde ver-



Schema 11. Vier-, drei- und zweikernige Komplexe mit dem Liganden **11**.

wendet, um zwei-, drei- und vierkernige Komplexe herzustellen, die zwei  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen, zwei  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen und ein  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion bzw. vier  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ionen enthalten. Man würde erwarten, daß in jedem dieser Komplexe die Koordinationsgeometrie der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren oktaedrisch und die der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zentren tetraedrisch ist. Während für die zweikernige Spezies die oktaedrische Koordinationsgeometrie bestätigt wurde, gab es bei der vierkernigen Spezies deutliche Anzeichen für  $D_2$ -Symmetrie.<sup>[5d]</sup> Die  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Redoxkurven von  $[[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{11})]_2]^{4+}$  bei 0.05 und 0.24 V vs. SSCE sind quasireversibel. Beim Dreikernkomplex  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mathbf{11})]^{5+}$  erscheinen die Cu-Oxidationspotentiale bei

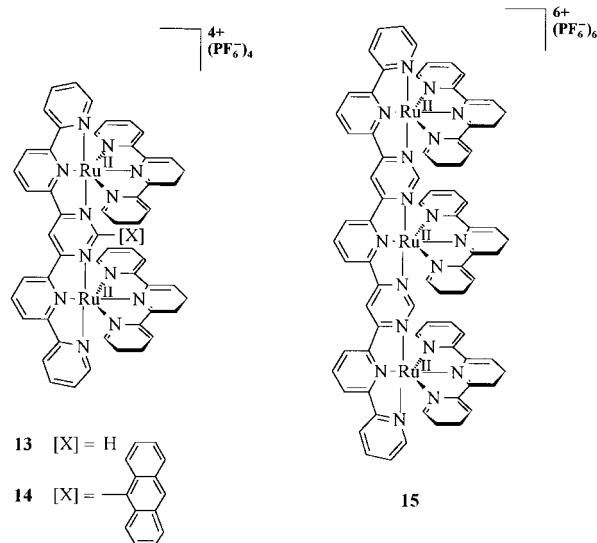
0.01, 0.43 und 0.82 V vs. SSCE und sind ebenfalls quasireversibel. Beim Vierkernkomplex  $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mathbf{11})_2]^{4+}$  treten vier reversible Einelektronen-Oxidationen an den Kupferzentren auf bei Halbwellenpotentialen von  $E_{1/2}=0.02, 0.44, 0.84$  und  $1.08$  V vs. SSCE. Demzufolge bestehen in den zwei-, drei- und vierkernigen Komplexen Wechselwirkungen zwischen den Cu-Ionen. Die für die Liganden beschriebenen Reduktionspotentiale weisen bei den Vierkern- und Dreikernkomplexen merkliche Unterschiede auf; entsprechendes wurde bei den kleineren Oligopyridinhelicaten nicht festgestellt. Beim Vierkernkomplex lagen die Reduktionspotentiale der Liganden bei  $-1.11, -1.27$  und  $-1.49$  V (irreversible Reduktion) vs. SSCE, beim Dreikernkomplex hingegen bei  $-1.42, -1.62$  und  $-1.83$  V (irreversible Reduktion) vs. SSCE. Die Umwandlung vom Vierkern- zum Zweikernkomplex war recht langsam, und spektroelektrochemische Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß mehrere Spezies auftreten und kein einfaches Gleichgewicht vorliegt.

Eine weitere Arbeit verdient es, in diesem Abschnitt erwähnt zu werden: Shanzer et al. haben 1996 ein aus Bipyridineinheiten aufgebautes Tripelhelixsystem hergestellt,<sup>[81]</sup> das eine Koordinationsstelle für ein Fe<sup>II</sup>-Ion (Bipyridin) und für ein Fe<sup>III</sup>-Ion (Hydroxamat) enthält. Durch Schaltung der Oxidationsstufe des Eisenions ist ein reversibler Ortswechsel dieses Ions von einem Ende der Helix zum anderen möglich. Obwohl die Redoxschaltung chemisch und nicht elektrochemisch herbeigeführt wurde, ist dieses System ein gutes Beispiel für ein selbstorganisiertes, redoxschaltbares Helicat. Die Autoren beabsichtigen, diese Komplexe an leitende Oberflächen anzuknüpfen.

### 4.3. Molekulare Drähte auf Oligopyridinbasis

Molekulare Drähte haben während der letzten Jahre besonderes Interesse hervorgerufen.<sup>[82]</sup> Wir wollen hier auf die von Harriman und Ziessel et al. hergestellten, aus alkin-verbrückten Terpyridinen aufgebauten molekularen Drähte **12** näher eingehen, die zwei Ru<sup>II</sup>-Ionen und ein anderes

halten einiger dieser Verbindungen, **13**–**15**, beschreiben. Der Struktur von **14** im Kristall zufolge sind die Ru<sup>II</sup>-Zentren oktaedrisch koordiniert. Das Cyclovoltammogramm von **13** lässt zwei reversible Oxidationspotentiale für Ru bei 1.41 und

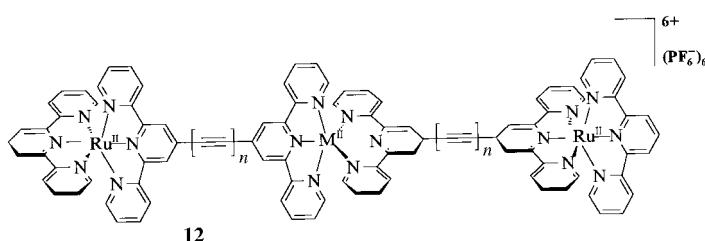


1.57 V vs. SCE erkennen, während die Bipyrimidineinheiten bei  $-0.43$  und  $-1.03$  V vs. SCE reversibel und die Terpyridineinheiten bei  $E_{pc} = -1.50$  und  $-1.59$  V vs. SCE irreversibel reduziert werden ( $E_{pc}$  = kathodisches Spitzenpotential). Ein abreißender Peak bei  $-1.40$  V weist auf die Adsorption der freien Spezies hin. Das elektrochemische Verhalten von **14** ist ähnlich, der Anthrylspacer beeinflußt also nicht die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexes. Der Abstand der Rutheniumionen in **14** wurde zu  $6.40\text{ \AA}$  bestimmt, was eine eher schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren vermuten läßt.

Das Cyclovoltammogramm des Dreikernkomplexes **15** unterscheidet sich von den eben beschriebenen: Die Oxidation der Ru<sup>II</sup>-Ionen findet in zwei Schritten statt; es tritt eine Zwielektronen-Oxidation bei  $+1.47$  und eine Einelektronen-Oxidation bei  $+1.88$  V vs. SCE auf. Diese Oxidation kann dem zentralen Ru<sup>II</sup>-Ion zugeordnet werden, das zwischen den beiden höher geladenen Metallzentren offenbar sehr viel schwieriger zu oxidieren ist. Die Reduktionspotentiale der Liganden in diesem System liegen für die Bipyrimidineinheiten bei  $-0.33$  und  $-1.28$  V, während für die Terpyridineinheiten eine einzige irreversible Adsorptionskurve bei  $-1.62$  V vs. SCE auftritt. Lehn et al. arbeiten zur Zeit an noch komplexeren Systemen, zu denen auch Leiter- und Gitterverbindungen zählen, die in Gegenwart von Übergangsmetallionen assoziieren.<sup>[86]</sup> Die mit den Helicaten und Rechen-Komplexen erhaltenen Ergebnisse lassen auf interessante elektrochemische Eigenschaften dieser neuen Verbindungen hoffen.

### 4.5. Oligopyridindendrimere

Ein weiteres aktuelles Thema ist die Synthese von Oligopyridindendrimeren.<sup>[45]</sup> Die hohe Molekülmasse dieser Verbindungen und die begrenzte Zugänglichkeit machen die



komplexiertes Metallion wie Zn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup> oder Co<sup>II</sup> enthalten.<sup>[83]</sup> Die Halbwellenpotentiale für die Oxidation der Ru<sup>II</sup>-Ionen in diesen Komplexen ähneln denen der nicht derivatisierten Terpyridin-Komplexe, und die Zahl der Alkinbrücken ( $n=1$  oder 2) hatte nur einen geringen Einfluß auf die Oxidations- oder Reduktionspotentiale der Ru<sup>II</sup>-Ionen.

### 4.4. Rechen-, Stapel- und Gitterverbindungen

Ein weiteres sehr aktuelles Thema sind die rechenartigen Moleküle, die in Gegenwart von Übergangsmetallionen assoziieren.<sup>[84, 85]</sup> Wir wollen hier das elektrochemische Ver-

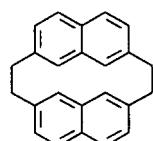
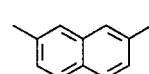
elektrochemische Untersuchung dieser Stoffe zu einer besonderen Herausforderung. Balzani et al. berichteten bereits 1992 über eine zehnkernige Verbindung, bei der ein überbrückender Bis(pyridyl)pyrazinligand und Bipyridin- oder Bichinolinliganden Ru<sup>II</sup>- und/oder Os<sup>II</sup>-Ionen komplexierten.<sup>[87]</sup> Sie beschrieben auch die Differenz-Puls-Voltammetrie (DPV) dieser Komplexe. Puddephatt et al. berichteten über einen an Pt<sup>II</sup>-Ionen koordinierten Bipyridinliganden,<sup>[88]</sup> während Constable et al. einen einfachen Terpyridinliganden für den Aufbau von Terpyridin-Ru<sup>II</sup>-Arborolen (Dendrimeren) verwendeten.<sup>[89]</sup> Die redoxaktiven Stellen dieser Verbindungen werden alle bei demselben Potential reduziert, d.h., sie sind nicht miteinander gekoppelt. Diese Ergebnisse konnten durch neuere Arbeiten von Echegoyen, Newkome et al. bestätigt werden.<sup>[90]</sup> Ein über mehrere Generationen aufgebautes Terpyridindendrimer wies bei der elektrochemischen Untersuchung ausschließlich Potentialkurven auf, die den beiden Reduktionen der Terpyridineinheit entsprachen. Wie bei den in Abschnitt 3 erwähnten Porphyrindendrimeren nimmt die Reversibilität der Redoxprozesse ab, wenn das Dendrimer mit zunehmender Generationenzahl sterisch anspruchsvoller wird.

## 5. Cyclophane

Diese Verbindungsklasse ist in den letzten drei Jahrzehnten eingehend untersucht worden, auch wenn vergleichsweise wenige elektrochemische Untersuchungen an redoxaktiven Cyclophanen durchgeführt worden sind. Die meisten frühen Arbeiten befassten sich mit Metallkomplexen einfacher Cyclophane, während in neueren Arbeiten häufig die redoxschaltbare Bindung von Gastmolekülen beschrieben wird. Die elektrochemisch untersuchten Cyclophane lassen sich in drei Kategorien unterteilen: 1. elektroaktive Cyclophane, 2. Cyclophane, die Metallionen koordinieren (Metallocyclophane) und 3. Cyclophane als Bestandteile von Catenanen, Rotaxanen und molekularen Pendelbussen. Calixarene, eine besondere Klasse von Metacyclophanen, werden in Abschnitt 6 behandelt.

### 5.1. Frühe Untersuchungen an Cyclophanen

Die frühen Arbeiten an elektroaktiven Cyclophanen, z.B. die Untersuchungen von Wasielewski et al.<sup>[91]</sup> oder von Sato et al.<sup>[92, 93]</sup> dienten dem Ziel, die elektrochemischen Eigenschaften nahe beieinander liegender redoxaktiver Zentren zu erforschen. Bei dem Naphthalincyclophan **16** erwies sich z.B. die Konformationsisomerie als entscheidender Faktor für die Redoxchemie: Das „cis“-Isomer von **16** wird in einem Schritt oxidiert, ebenso wie die Modellverbindung **17**. Das „trans“-

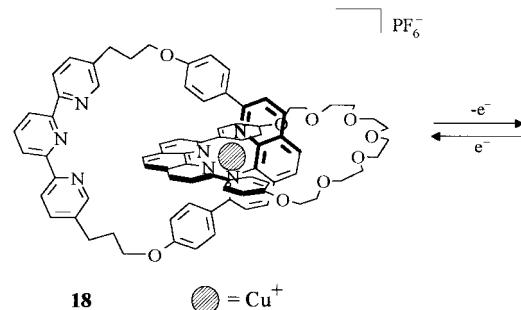
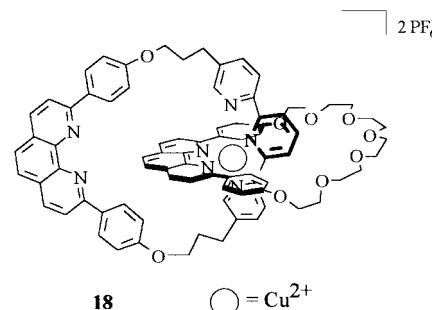
**16****17**

Isomer von **16** wird hingegen in zwei getrennten Schritten oxidiert.<sup>[92]</sup> Dies deutet auf eine elektronische Kopplung zwischen den beiden Naphthalineinheiten in **16** hin. Einige der von Wasielewski et al.<sup>[91]</sup> und von Sato et al. untersuchten Cyclophane waren wesentlich einfacher oxidierbar (bis zu 1 V) als ihre Modellverbindungen, was auf eine Delokalisierung der Ladung hinweist. Im Rahmen dieser frühen Untersuchungen ist auch eine Reihe einfacher Metacyclophane mit unterschiedlichen Substituenten<sup>[93]</sup> und eine Reihe größerer [2n]-Paracyclophane<sup>[94]</sup> elektrochemisch untersucht worden.

## 5.2. Metallocyclophane

Das Interesse an Eisen- und Rutheniumkomplexen von [2n]Cyclophanen und an deren elektrochemischen Eigenschaften begann mit den Arbeiten von Boekelheide et al.,<sup>[95]</sup> doch auch Komplexe mit anderen Übergangsmetallen wurden erforscht.<sup>[96]</sup> Etwas später wurden Eisen-Schwefel-Cluster in einem Cyclophankäfig<sup>[97]</sup> und ein diamagnetischer Di-Eisen-[2.2]Paracyclophan-Komplex<sup>[98]</sup> untersucht. Metallkomplexe von Cyclophanen auf Porphyrinbasis sind gegenwärtig ein aktuelles Thema, das durch Arbeiten von Staab et al.<sup>[99]</sup> sowie Diederich et al.<sup>[100]</sup> vertreten wird.

Ein eleganter Beitrag zum Gebiet der Metallkomplexe von Cyclophanen ist das von Sauvage et al. elektrochemisch untersuchte Catenat **18**, das ein aus Diphenylphenanthrolin(dpp)- und Terpyridin(terpy)-Gruppen aufgebautes Cyclophan und einen damit verketteten dpp-Kronenether als metallbindende Liganden enthält (Schema 12).<sup>[101]</sup> Wie bei den Helicaten führt eine Veränderung der Oxidationsstufe des koordinierten Kupferions zu einer redoxschaltbaren Bindung an unterschiedlichen Stellen des Catenans. Die Cyclophankomponente des „schwingenden“ Catenats **18**

**18**      ● = Cu<sup>+</sup>

Schema 12. Das „schwingende“ Catenat **18**: Vierfache Koordination (oben) und fünffache Koordination (unten) des Kupferions.

kann an Cu<sup>I</sup>- oder Cu<sup>II</sup>-Ionen binden. Die Reduktion Cu<sup>II</sup>→Cu<sup>I</sup> führt zu einem Wechsel der von Cu<sup>II</sup>-Ionen bevorzugten, fünffachen Koordination (terpy/dpp; unten) zu einer vierfachen Koordination (dpp/dpp; oben) des Cu<sup>I</sup>-Zentrums. Die elektrochemischen Prozesse sind sowohl für die vierfach koordinierte als auch für die fünffach koordinierte Spezies reversibel; die Halbwellenpotentiale betragen 0.63 bzw. -0.07 V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN. Das negativere Reduktionspotential der fünffach koordinierten Spezies spiegelt die größere Stabilisierung von Cu<sup>II</sup> in diesem Komplex wider. Die Geschwindigkeiten der Koordinationsvorgänge waren bei der Hin- und der Rückreaktion sehr verschieden: Während die Oxidation Cu<sup>I</sup>→Cu<sup>II</sup> einen langsamen Übergang zur fünffachen Koordination bewirkt (mehrere Tage), dauert die Wiederherstellung der vierfachen Koordination bei der Rückreaktion, Cu<sup>II</sup>→Cu<sup>I</sup>, nur wenige Sekunden. Die langsamere Kinetik der Hinreaktion ist durch weitere, mit diesem Prozeß verbundene Konformationsänderungen erklärt worden.

### 5.3. Schaltbare Cyclophane, Catenane, Rotaxane und molekulare Pendelbusse

Im letzten Jahrzehnt wurde den molekülbindenden Eigenschaften redoxschaltbarer Cyclophane besondere Aufmerksamkeit zuteil. Dariüber berichteten erstmals Diederich et al. 1990.<sup>[2d]</sup> Bei dem von den Autoren als Flavinophan bezeichneten Cyclophan **19** (Schema 13) ließ sich die Fähigkeit zur

Das elektrochemische Verhalten von **20** hat erhebliche Aufmerksamkeit erregt.<sup>[102]</sup> Dieses Cyclophan wurde als Komponente von Catenanen wie in **21**,<sup>[102c, e, f]</sup> von Rotaxanen wie in **22**<sup>[103]</sup> und von molekularen Pendelbussen wie in **23**<sup>[3a]</sup> elektrochemisch untersucht. Anhand von **20** lässt sich somit gut schildern, wie sich der Einbau eines Cyclophans in supramolekulare Aggregate auf seine Redox-eigenschaften auswirkt und wie die Strukturen solcher Aggregate elektrochemisch gesteuert werden können. Die reversiblen Redoxprozesse beim Cyclophan **20** sind charakteristisch für die zugrundeliegende Methylviologeneinheit,<sup>[102f]</sup> d. h., bei jeder dieser Einheiten sind zwei Einelektronen-Reduktionen möglich.

In Abbildung 10 ist das Cyclovoltammogramm des Cyclophans **20** und das von **20** als Bestandteil des Catenans **21** gezeigt.<sup>[102e]</sup> Die erste Reduktionskurve in Abbildung 10a, ein Zweielektronenübergang bei -0.279 V vs. SSCE in CH<sub>3</sub>CN/NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, entspricht der Reduktion beider Viologeneinheiten von **20** zum ent-

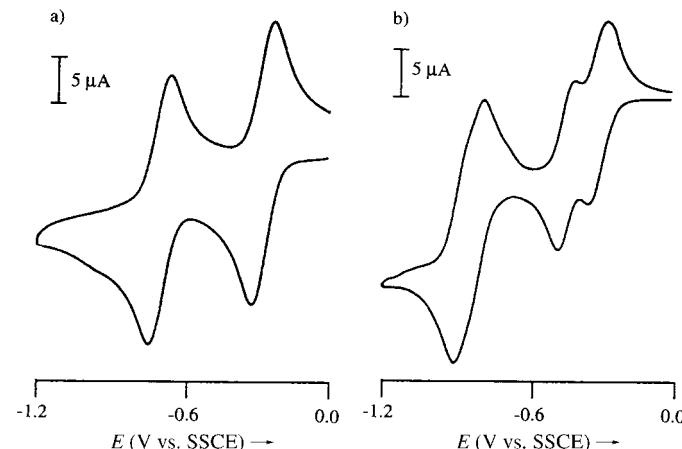
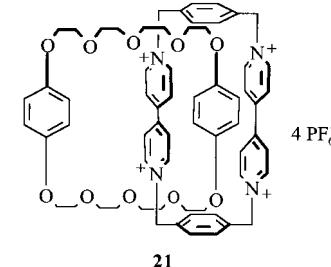
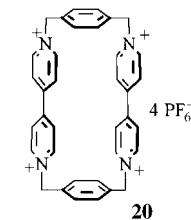
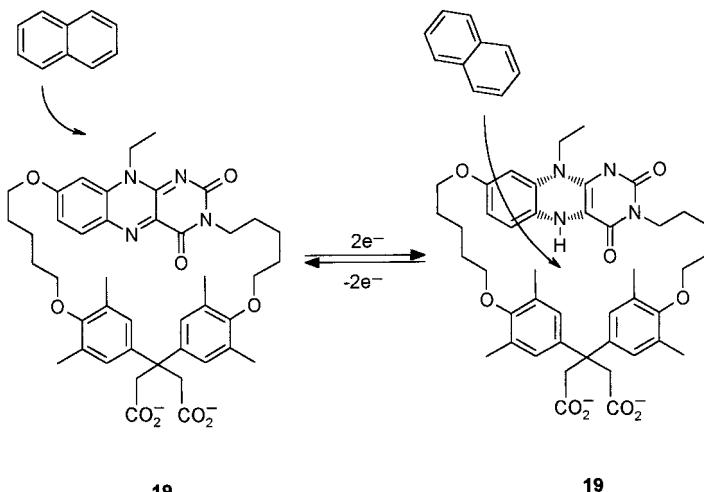


Abb. 10. Cyclovoltammogramme von 0.50 mM Lösungen a) des Cyclophans **20** und b) des Catenans **21** in CH<sub>3</sub>CN, 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>; Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C.<sup>[102e]</sup>

sprechenden Radikalkation, während das zweite Reduktionspotential bei -0.703 V der anschließenden Reduktion (zwei Elektronen) zu den neutralen Viologenen zuzuordnen ist. Das Voltammogramm lässt deutlich erkennen, daß zwischen den Viologeneinheiten keine elektronische Wechselwirkung besteht. Im Unterschied dazu weist das Catenan **21** drei Potentialkurven auf (Abb. 10b), von denen die beiden ersten den getrennten Einelektronen-Reduktionen der beiden Viologeneinheiten entsprechen. Die erste Viologeneinheit wird bei -0.307 und die zweite bei -0.438 V reduziert. Die letzte Zweielektronen-Reduktion, die dem Übergang beider Violo-



Schema 13. Unterschiedliche Bindungsmodi beim Flavinophan **19**: Die oxidierte Form (links) bevorzugt die Bindung von Naphthalin an der Außenseite, die reduzierte Form (rechts) im Inneren des Makrocyclus.

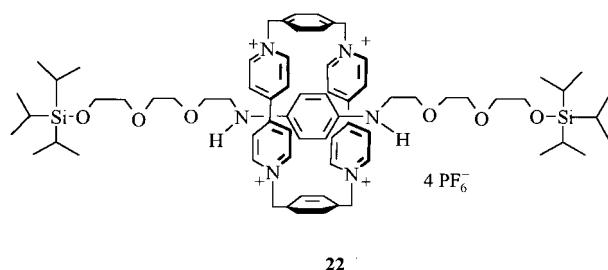
Bindung umschalten. Dies beruhte auf einer Veränderung in der Geometrie der Isoalloxazineinheit, die bei einer Zweielektronen-Reduktion von einer planaren in eine Schmetterlings- oder geknickte Form überging. Die reduzierte Form von **19** bildete Einschlußkomplexe mit Naphthalinen, wohingegen die oxidierte Form eine Bindung an der Außenseite bevorzugte. Beide Komplexe weisen ähnliche Assoziationskonstanten auf. Die Zweielektronen-Reduktion von **19** ist quasireversibel und findet in einem wäßrigen Boratpuffer (pH 10) bei -0.581 V vs. Ag/AgCl statt.

geneinheiten in den neutralen Zustand entspricht, tritt als einzelne Redoxkurve bei  $-0.841$  V auf.

Daß für die beiden ersten Redoxübergänge zwei separate Reduktionspotentiale registriert werden, ist auf topologische Unterschiede zwischen der „inneren“ und der „äußeren“ Viologeneinheit des Catenans zurückzuführen. Die innere Viologeneinheit wird durch die beiden elektronenreichen Hydrochinongruppen stärker stabilisiert als die äußere, die nur mit einer dieser Gruppen wechselwirken kann. Interessanterweise wurde in einer späteren Arbeit an einem ähnlichen, oberflächengebundenen Catenan, das aus **20** und einem Polyether-Hydrochinon-Fadenmolekül mit Thioltermini bestand, keine Aufspaltung der ersten Reduktionspotentiale festgestellt. Das Verhalten dieses Catenans ähnelte vielmehr dem des freien Cyclophans **20**, d.h., die erste Reduktion beider Viologeneinheiten trat als einzelne Zweielektronenpotentialkurve auf.<sup>[105]</sup>

Stoddart, Balzani et al.<sup>[106]</sup> haben kürzlich Catenane untersucht, die aus Kronenethern mit Naphthylspacern und **20** oder anderen Cyclophanen aufgebaut waren, die Viologeneinheiten mit ausgedehnteren  $\pi$ -Elektronensystemen enthielten. In den Cyclovoltammogrammen von **20** als Bestandteil dieser Catenane trat sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Reduktionskurve der Viologeneinheiten eine Aufspaltung auf. Das Cyclophan **20** ist auch als Komponente in einer Reihe von neuartigen Tetrathiafulvalen(TTF)-Makrocyclen verwendet worden, die [3]Pseudocatenane enthalten.<sup>[107]</sup> Bei diesen beeinflußt die Orientierung des durch den TTF-Makrocyclus gefädelten Cyclophans die Reversibilität der Oxidation der TTF-Einheit.

Das Cyclophan **20** ist auch als Ringkomponente im Rotaxan **22** verwendet worden,<sup>[103]</sup> bei dem sowohl das Cyclophan als auch das Fadenmolekül elektroaktiv sind.



Wie in Abbildung 11 gezeigt ist, sind die elektrochemischen Prozesse bei **22** reversibel. Für die erste Reduktion der Viologeneinheiten treten zwei Kurven bei  $-0.272$  und  $-0.362$  V vs. Ag/AgCl auf. Der zweite Elektronentransfer auf die Viologeneinheiten findet in einem Schritt bei einem Halbwellenpotential von  $-0.780$  V vs. Ag/AgCl statt. Während das freie Fadenmolekül zwei Oxidationskurven bei  $0.203$  und bei  $0.732$  V aufweist, werden für die Fadenkomponente im Rotaxan Oxidationspotentiale von  $0.463$  und  $1.505$  V (alle Potentiale gegen Ag/AgCl) gemessen. Daß der Elektronentransfer hierbei langsamer ist, läßt auf ungünstige elektrostatische Verhältnisse schließen.

Im molekularen Pendelbus **23** kann sich das Cyclophan **20** auf einer Benzidin- oder einer Biphenylstation des Fadenmoleküls aufhalten.<sup>[3a]</sup> Das elektrochemische Verhalten von

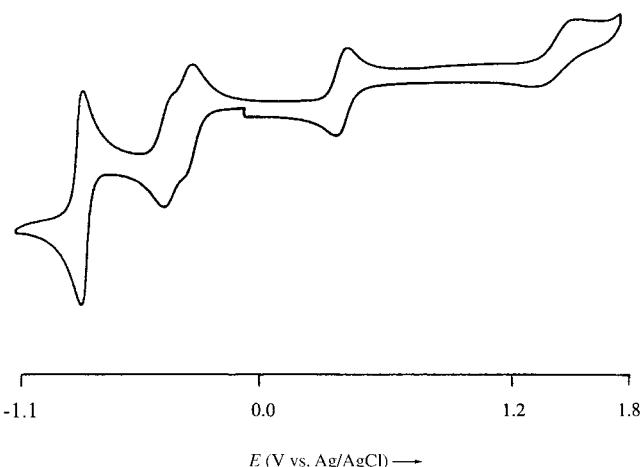
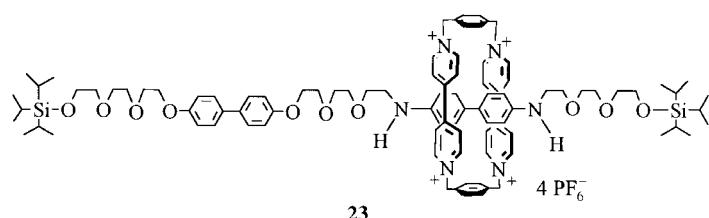
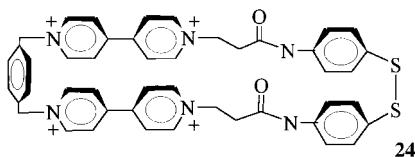


Abb. 11. Cyclovoltammogramm des Rotaxans **22** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $0.10\text{ M}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $200\text{ mVs}^{-1}$ .<sup>[103]</sup>

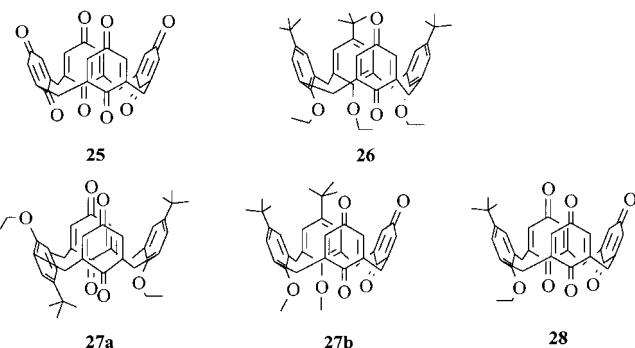


**20** in diesem molekularen Pendelbus ist dem des freien Cyclophans ähnlich; Zweielektronen-Reduktionen treten als einzelne Potentialkurven bei  $-0.235$  und bei  $-0.755$  V vs. Ag/AgCl in  $\text{CH}_3\text{CN}$  auf. Die erste Oxidation der Benzidinstation in **23** findet bei einem positiveren Potential ( $0.570$  V vs. Ag/AgCl) statt als dem der Oxidation beim freien Fadenmolekül, die zweite hingegen bei einem ähnlichen Potential ( $0.720$  V). Die erschwerete erste Oxidation der Benzidinstation in **23** ist der Stabilisierung durch das Cyclophan **20** zuzuschreiben, während die Leichtigkeit der zweiten Oxidation darauf hinweist, daß sich **20** von der Benzidinstation entfernt und sich zu anderen Stellen des Fadenmoleküls bewegt, wahrscheinlich zur Biphenylstation, deren Donoreigenschaften schwächer sind.

Es sind auch analytische Anwendungen für **20** untersucht worden, denn dieser redoxschaltbare Rezeptor bindet sowohl aromatische Aminosäuren als auch Neurotransmitter.<sup>[108, 10d]</sup> Während **20** in organischen Lösungsmitteln selbst im vollständig reduzierten, neutralen Zustand gut löslich ist, ist seine Löslichkeit in wäßriger Lösung im reduzierten Zustand nur gering. Dies führt zur Ausfällung an der Elektrodenoberfläche. Stoddart, Kaifer et al. führten Bindungsstudien unter Verwendung von Nafion-modifizierten Elektroden durch.<sup>[10d]</sup> Dabei war die Differenz-Puls-Voltammetrie von **20** hilfreich, um die Bindung an Catechol, Indol und die von diesen abgeleiteten Neurotransmitter in Konzentrationen im mikromolaren Bereich zu bestimmen. Die durch die Wirt-Gast-Komplexe bedingten Verschiebungen der Halbwellenpotentiale waren gering ( $10$ – $70$  mV).<sup>[10d]</sup> In Fortsetzung dieser Arbeit wurde die Selbstorganisation eines oberflächengebundenen Cyclophans untersucht, das zur molekularen Erkennung befähigt ist: Die Verbindung **24** assoziiert über die



Schwefelatome an die Oberfläche einer Goldelektrode. Mit diesem System gelang die Bindung von Catechol und Indol in noch kleineren Konzentrationsbereichen.



## 6. Calixarene

Die Calixarene sind eine spezielle Klasse von Cyclophanen, die sowohl neutrale als auch geladene Gastverbindungen binden können. Die elektrochemischen Untersuchungen an diesen Systemen können in zwei große Gebiete eingeteilt werden: 1. elektroaktive Calixarene, bei denen die Redoxeinheit ein wesentlicher Bestandteil des  $\sigma$ -Bindungsgerüsts ist, und 2. Komplexe nicht elektroaktiver Calixarene mit elektroaktiven Gastspezies. Die elektroaktiven Calixarene können wiederum in zwei Gruppen unterteilt werden, nämlich in solche, bei denen die elektroaktive Einheit im Cyclophangrundgerüst enthalten ist (d.h., deren phenolische Gruppen z. B. durch Nitroaren- oder Chinoneinheiten ersetzt wurden) und in solche, bei denen elektroaktive Gruppen kovalent an das Gerüst gebunden sind.

## 6.1. Elektroaktive Calixarene

Bei den elektroaktiven Calixarenen sind vor allem Art, Zahl und Lage der elektroaktiven Gruppen im Makrocyclus von Interesse. Befinden sich die Redoxgruppen innerhalb des Cyclophangerüsts, so ist die Gesamtgröße des Calixarens (die durch die übliche Calix[n]-Nomenklatur wiedergegeben wird) für das Verständnis des Redoxverhaltens von Bedeutung. Bei kleineren Calixarenen wie den Calix[4]arenen ist zu erwarten, daß das elektrochemische Verhalten der redoxaktiven Gruppen im Grundgerüst sehr von der Rotationsflexibilität und dem Abstand der Gruppen abhängt. Die unmittelbare Nähe benachbarter Redoxgruppen in kleineren Calixarenen sollte sich deutlich auf das Redoxverhalten auswirken. So sollten identische, benachbarte Redoxgruppen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander reduziert werden, wenn eine elektro- nische Wechselwirkung zwischen den Gruppen besteht.<sup>[104]</sup> Die elektrochemischen Eigenschaften angeknüpfter elektroaktiver Gruppen sollten hingegen weniger durch die Größe des Calixarenmakrocyclus beeinflußt werden, wenn- gleich dies nicht immer zutreffen muß.

### 6.1.1. Calixchinone

Die Calix[4]chinone **25–28** sind typische Beispiele für elektroaktive Calixarene. Die erste Verbindung dieser Klasse war das Calix[4]chinon **25**, dessen elektrochemische Eigenchaften 1989 beschrieben wurden,<sup>[110–112]</sup> und wenig später

machten auch die übrigen Calixchinone auf sich aufmerksam.<sup>[113-117]</sup> An den Chinoneinheiten solcher Verbindungen sind im allgemeinen Zweielektronen-Reduktionen möglich, von denen üblicherweise die erste reversibel und die zweite quasireversibel ist.<sup>[22]</sup> In Gegenwart von Protonen wird das elektrochemische Verhalten von Chinonen allerdings komplizierter.<sup>[22]</sup>

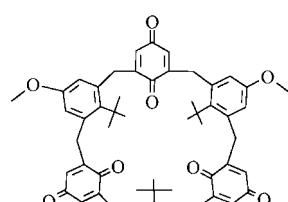
Die Redoxpotentiale der Calix[4]chinone **25–28** hängen sowohl von der Zahl der Chinoneinheiten als auch von deren jeweiliger Lage<sup>[115]</sup> und Orientierung<sup>[114a]</sup> ab. Bei benachbarten Chinoneinheiten ist die Reduktion infolge elektronenziehender Effekte erleichtert, d.h., das Halbwellenpotential ist zu positiveren Werten verschoben. So liegt zum Beispiel das erste Reduktionspotential des Triethoxycalix[4]monochinons **26** in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BuN}_4\text{PF}_6$  bei  $-0.823$  V vs. Ag/AgCl, das des verwandten 1,3-Dichinons **27a** hingegen bei  $-0.699$  V.<sup>[115]</sup> Vergleicht man das elektrochemische Verhalten der beiden Dichinone **27a** und **27b**, so stellt man fest, daß die Position der Chinoneinheiten von Bedeutung ist. Das 1,2-substituierte **27b** wird um ca. 70 mV leichter reduziert als das 1,3-substituierte **27a**. Dies deutet darauf hin, daß zwischen den benachbarten Chinoneinheiten in **27b** eine stärkere elektronische Wechselwirkung besteht als zwischen den Einheiten im 1,3-Isomeren **27a**. Der Abstand der Potentiale aufeinanderfolgender Reduktionen ist ein Maß für diese elektronische Wechselwirkung zwischen benachbarten Redoxzentren. Im Dichinon **27a**, in dem sich die Chinoneinheiten gegenüberstehen, beträgt der Abstand zwischen den Potentialen der ersten Reduktionen beider Chinoneinheiten 140 mV, in **27b** 300 mV. Die Konformationen der Calix[4]chinone beeinflußten die Reduktionspotentiale für das erste und zweite Elektron um bis zu 45 mV.<sup>[114a]</sup>

Die Voltammetrie der chromatographisch trennbaren Konformere **29** und **30** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ergab, daß die erste Chinoneinheit in **29** ( $-0.760 \text{ V}$  vs. SCE) bei einem nur geringfügig positiveren Potential (5 mV) reduziert wurde als die in **30**.<sup>[114a]</sup> Bei der zweiten Reduktion ist der Effekt dagegen deutlicher: Die Potentialdifferenz zwischen der ersten und zweiten Reduktion beträgt für die Chinonein-



heiten in **29** und in **30** 145 mV bzw. 95 mV. Die elektronische Kopplung zwischen den Chinoneinheiten ist im Partial-cone-Konformer **29** anscheinend stärker als in **30**. Mit zunehmender Größe der Makrocyclen in der Reihe vom Calix[4]- über das Calix[6]- zum Calix[8]chinon nimmt auch die konformativale Beweglichkeit der Verbindungen zu. Daraus resultiert ein elektrochemisches Verhalten, das typisch ist für Moleküle mit mehreren identischen Redoxgruppen, die nicht miteinander wechselwirken. So werden beispielsweise beim 1,3,5-Calix[6]trichinon **31** alle drei Chinoneinheiten gleichzeitig reduziert bei  $-0.587$  V vs. Ag/AgCl.<sup>[115]</sup>

Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem der Calix[4]di- oder -trichinone, bei denen jede Chinoneinheit bei einem anderen Potential reduziert wird (Abb. 12).<sup>[115, 118]</sup> Das Calix[6]tri-



**31**

chon **31** kann als eine einfache Erweiterung des Calix[4]dichinons **27a** angesehen werden; bei beiden alternieren die Chinon- und Arengruppen. Die bei **31** festgestellte gleichzeitige Reduktion der Chinoneinheiten könnte auf die höhere konformativale Beweglichkeit des größeren Molekülgerüsts zurückzuführen sein. Untersuchungen mit einer Reihe von Calix[6]dichinonen<sup>[119]</sup> lassen vermuten, daß dies jedoch nicht immer der Fall sein muß (siehe Abschnitt 6.1.3).

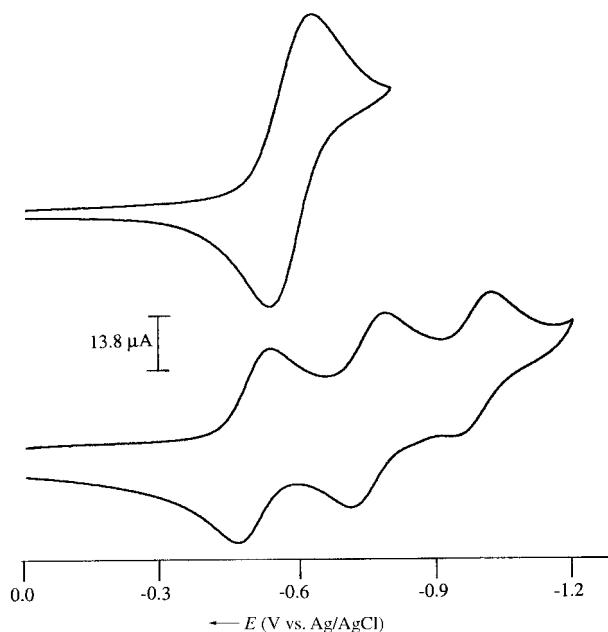


Abb. 12. Cyclovoltammogramme von 1 mm Lösungen des Calix[4]trichinons **28**<sup>[115]</sup> (unten) und des Calix[6]trichinons **31**<sup>[118]</sup> (oben) an einer Glaskohlenstoff-Elektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $22^\circ\text{C}$ .

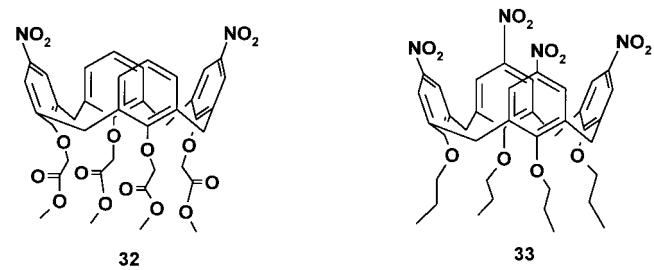
chon **31** kann als eine einfache Erweiterung des Calix[4]dichinons **27a** angesehen werden; bei beiden alternieren die Chinon- und Arengruppen. Die bei **31** festgestellte gleichzeitige Reduktion der Chinoneinheiten könnte auf die höhere konformativale Beweglichkeit des größeren Molekülgerüsts zurückzuführen sein. Untersuchungen mit einer Reihe von Calix[6]dichinonen<sup>[119]</sup> lassen vermuten, daß dies jedoch nicht immer der Fall sein muß (siehe Abschnitt 6.1.3).

### 6.1.2. Kationenbindung durch Calixchinone

Erwartungsgemäß wirkt sich die Bindung von Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall- oder Ammonium-Ionen durch Calixarene – die Bindungskonstanten sind ungefähr so groß wie bei Kronenethern – auf deren elektrochemisches Verhalten aus.<sup>[115–117]</sup> Das Reduktionspotential für das erste Elektron dieser Verbindungen wird in Gegenwart eines gebundenen Ions um Werte zwischen 90 und 600 mV anodisch verschoben, was beträchtlichen Bindungsverstärkungen entspricht.<sup>[115–117]</sup> Neuere Arbeiten legen darüber hinaus die Vermutung nahe, daß die Bindung von Ionen die Konformation der Calixarene beeinflussen kann.<sup>[120, 121]</sup> Diesem Punkt wurde bei der Interpretation der elektrochemischen Eigenschaften freier und nicht freier Calixarene bis dahin nicht viel Bedeutung beigemessen. Da Calixarene in unterschiedlichen Konformationen aber (geringfügig) unterschiedliche Reduktionspotentiale haben können, sollten Konformationsänderungen bei der Bestimmung von Bindungskonstanten durch elektrochemische Methoden unbedingt berücksichtigt werden. Es muß sichergestellt sein, daß keine Potentialverschiebung, die zur Bestimmung von Bindungskonstanten oder Bindungsverstärkungen verwendet wird, zum Teil auf eine Konformationsänderung des Calixarens zurückzuführen ist.

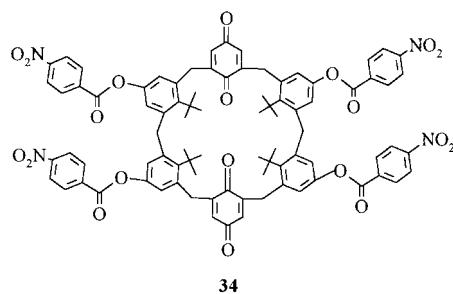
### 6.1.3. Nitrocalixarene

Auch Calixarene mit Nitrogruppen in den *para*-Positionen der Phenolringe sind synthetisiert worden,<sup>[122]</sup> und ihr elektrochemisches Verhalten weicht etwas von dem der bereits beschriebenen Calixarene ab. Anders als beim Calixchinon **26** tritt beim Dinitrocalix[4]aren **32** eine quasireversible Ein-



elektronen-Reduktion an jeder Nitroareneinheit bei  $-1.22$  V vs. Ag/AgCl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  auf.<sup>[119]</sup> Das Cyclovoltammogramm des Tetranitrocalixarens **33** enthält zwei Kurven für Zweielektronen-Reduktionen. Jede Potentialkurve entspricht der gleichzeitigen Reduktion gegenüberliegender Nitroareneinheiten.

Auch ein Calix[6]dichinon mit vier *p*-Nitrobenzoylgruppen (**34**) wurde untersucht.<sup>[119]</sup> Ähnlich wie bei den Dichinonen **27a** und **27b** finden die reversiblen ersten Reduktionen der beiden Chinoneinheiten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$  bei unterschiedlichen Potentialen statt,  $-0.472$  V und  $-0.785$  V vs. Ag/AgCl. Die sperrigen Substituenten am „lower rim“ (Bezeichnung für den Hydroxygruppen tragenden Teil des Calixarengeschäfts) haben möglicherweise eine starrere Konformation zur Folge, als man normalerweise bei einem Calix[6]arenartigen Makrocyclus annehmen würde, so daß zwischen den

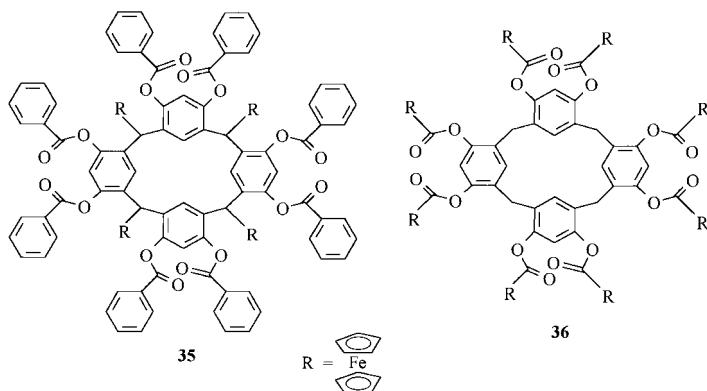


Chinoneinheiten eine unerwartet starke elektronische Wechselwirkung möglich ist. Die zweiten Elektronenübertragungen (auf die Chinonradikale) finden gleichzeitig statt bei einem Potential von  $-1.15$  V vs. Ag/AgCl und sind quasireversibel. Bei  $-1.50$  V vs. Ag/AgCl werden dann die vier Nitroareneinheiten in einem quasireversiblen Elektronentransferprozeß reduziert.

#### 6.1.4. Calixarene mit elektroaktiven Substituenten

Die Anknüpfung elektroaktiver Gruppen am upper rim und lower rim und auch an den Methylenbrücken des Calixarengerüsts ist von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben worden. Beer et al. haben Pyrroleinheiten am lower rim eingeführt zwecks Elektropolymerisation von Calix[4]arenen auf der Oberfläche einer Glaskohlenstoff-Elektrode.<sup>[123]</sup> Weitere Verbindungen sind Calix[4]arene und Resorcinarene mit Metallocen-<sup>[124]</sup> oder  $\{\text{Ru}(\text{bpy})_3\}^{2+}$ -Einheiten<sup>[125]</sup> sowie ein mit einer  $C_{60}$ -Einheit verknüpftes Calix[8]aren.<sup>[126]</sup> Die Ferrocenylresorcinarene<sup>[124b]</sup> ermöglichen einen interessanten Vergleich zwischen dem elektrochemischen Verhalten bei Ferrocenylsubstitution an den Methylenbrücken und bei Ferrocenylsubstitution an den Hydroxygruppen.

Das Cyclovoltammogramm des an den Methylenbrücken substituierten Resorcinarens **35** enthält zwei getrennte Peaks

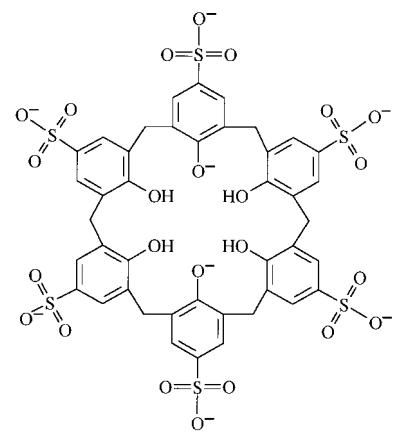
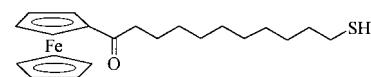


bei  $+0.60$  V und  $+0.69$  V vs. SCE, die zwei Einelektronenübertragungen entsprechen.<sup>[124b]</sup> Die beiden reversiblen Potentialkurven wurden auf die beiden unterschiedlichen Umgebungen der Ferrocenylgruppen zurückgeführt, die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Im Unterschied dazu enthielt das Cyclovoltammogramm des Resorcinarens **36** nur eine Kurve für eine reversible, unabhängige Oxidation aller acht Ferrocenylgruppen bei ungefähr demsel-

ben Potential von  $0.89$  V vs. SCE.<sup>[124b]</sup> Dies ist damit in Einklang, daß in **36** die Ferrocengruppen weiter voneinander entfernt sind als in **35**.

#### 6.2. Calixarenkomplexe mit elektroaktiven Gastmolekülen

Elektrochemische Studien waren auch bei der Untersuchung der Komplexe von Calixarenen mit elektroaktiven Spezies hilfreich. So zeigte sich an Komplexen, die aus Calix[6]aren-sulfonaten und oberflächengebundenen Ferrocenen<sup>[127]</sup> oder gelösten Viologenen<sup>[128]</sup> oder Ferrocenen<sup>[129, 130]</sup> aufgebaut waren, daß die Gegenwart des Calixarens die elektrochemischen Eigenschaften des eingeschlossenen Gastmoleküls beeinflußt.<sup>[127–130]</sup> Ein besonders eindrucksvolles Beispiel ist der Komplex aus dem Ferrocenylthiol **37** und dem Calix[6]aren-hexasulfonat **38**.<sup>[127]</sup> Durch Selbstorganisation an der Ober-



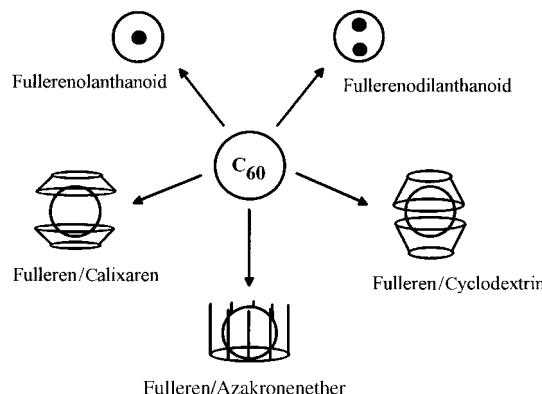
fläche glatter Goldelektroden lassen sich Monoschichten von **37** herstellen. Die Verbindung wird dann bei einem Halbweltenpotential von  $0.51$  V vs. SSCE oxidiert. In Gegenwart sub-mikromolarer Mengen an **38** wird die Potentialkurve für die reine oberflächengebundene Verbindung **37** in zwei Kurven aufgespalten, die der Oxidation der freien und der gebundenen Ferrocenylgruppen entsprechen. Bei einer Konzentration an **38** von  $2 \mu\text{M}$  tritt nur noch eine Kurve beim Potential des gebundenen Ferrocens auf, das um  $90$  mV positiver ist als das des freien, oberflächengebundenen Ferrocens.

### 7. Supramolekulare Elektrochemie von Fullerenen

#### 7.1. Fullerene-Einschlußkomplexe: Fullerenes als Wirt- und als Gastmoleküle

Auch Fullerene-Calixaren-Komplexe haben das Interesse einer Reihe von Autoren<sup>[126, 131–135]</sup> auf sich gezogen. Zwei

Typen von Fulleren-Einschlußverbindungen sind elektrochemisch untersucht worden: Beim ersten Typ, den endohedralem Fullerenkomplexen,<sup>[136]</sup> fungiert das Fullerene als Wirt für ein kleines Molekül oder Ion, z. B. ein Lanthanoid-Ion, während das Fullerene beim zweiten Typ in den Hohlraum eines größeren Moleküls eingebettet ist. Dies kann z. B. ein Cyclodextrin,<sup>[137a–c, f]</sup> ein Calixaren<sup>[126, 131–135, 137]</sup> oder ein Kronenether<sup>[137e]</sup> sein (Schema 14).



Schema 14. Verschiedene Arten von Fullerenkomplexen.

### 7.1.1. Fullerene als Wirtmoleküle

Endohedrale Fullerenkomplexe wurden synthetisiert mit  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  oder  $C_{86}$  als Wirtverbindungen und Lanthanoid-Ionen ( $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  etc.) als Gastverbindungen.<sup>[136]</sup> Sie werden durch die Formel  $M_m@C_{2n}$  beschrieben, wobei M für das Lanthanoid-Ion sowie  $C_{2n}$  für den Kohlenstoffkäfig steht und  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist. Diese supramolekularen Verbindungen sind sehr interessant, da sie durch die ionische Assoziation eines Anions (Fullerid) der Ladung  $n -$  und eines Kations (Lanthanoid) der Ladung  $n +$ , das sich vom Anion nicht entfernen kann, entstehen. Sie können strenggenommen nicht als klassische Komplexe betrachtet werden, da die Ionenpaar-Wechselwirkungen nicht die einzigen Kräfte sind, die das Assoziat zusammenhalten. Schließlich sind auch endohedrale  $C_{60}$ -Komplexe mit Edelgasen im Innern bekannt,<sup>[138]</sup> die definitiv keine Komplexe sind, sondern eher einer „molekularen Rassel“ ähneln. Das Edelgasmolekül ist im Innern des Fulleren gefangen, aber es wird nicht durch intermolekulare elektronische Wechselwirkungen festgehalten. In gewissem Sinne besteht eine Analogie zu den Catenanen, bei denen zwei oder mehr Moleküle wie die Glieder einer Kette zusammengehalten sind.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Fullerenolanthanoide<sup>[139]</sup> unterscheiden sich vollkommen von denen leerer Fulleren, bei denen im allgemeinen Einelektronen-Reduktionen in gleichen Potentialabständen auftreten.<sup>[140, 141]</sup> Obwohl die Fullerenolanthanoide elektrochemisch schrittweise reduziert werden können, erfolgen diese Reduktionen nicht in gleichen Abständen, und es handelt sich auch nicht immer um Einelektronenprozesse. So treten z. B. bei  $Y@C_{82}$  und  $Gd@C_{82}$  vier Reduktionen auf, von denen die zweite ein Zweielektronen-Transfer ist (Abb. 13). Bei  $La@C_{82}$  und  $Ce@C_{82}$  treten dagegen fünf unterscheidbare Einelektronen-

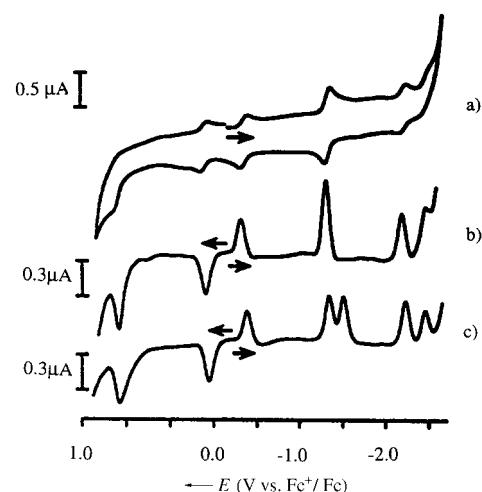
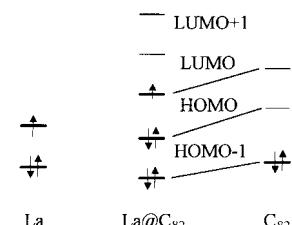


Abb. 13. a) Cyclovoltammogramm von  $Y@C_{82}$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . b) und c) Differenz-Puls-Voltammogramme von  $Y@C_{82}$  bzw.  $La@C_{82}$ ; Vorschubgeschwindigkeit  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Lösungen in 1,2-Dichlorbenzol,  $0.1 \text{ M } NBu_4PF_6$ .<sup>[139b]</sup>

Reduktionen auf. Derzeit gibt es noch keine Erklärung für dieses eigenartige elektrochemische Verhalten der Fullerenolanthanoide. Eine weitere erwähnenswerte Besonderheit des elektrochemischen Verhaltens der Fullerenolanthanoide ist, daß bei ihnen recht leicht eine Einelektronen-Oxidation möglich ist (Abb. 13). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das HOMO der Komplexe mit Metallionen in der Oxidationsstufe + III nur einfach besetzt ist (Schema 15).



Schema 15. MO-Schemata von La,  $La@C_{82}$  und  $C_{82}$ .

Das hieße, die Leichtigkeit der ersten Oxidation der Fullerenolanthanoide läge daran, daß die Abspaltung eines Elektrons aus  $M^{3+}@C_{82}$  zu einer Spezies mit ausschließlich doppelt besetzten Orbitalen führt.<sup>[139]</sup>

Ändert man die Art des Metalls im Innern des Käfigs, so wird das elektrochemische Verhalten des endohedralem Fullerenkomplexes davon nur geringfügig beeinflußt. Es wurde vorgeschlagen,<sup>[139b]</sup> daß die 4f-Orbitale der Lanthanoid-Ionen bei den elektrochemischen Eigenschaften der Fullerenolanthanoide keine bedeutende Rolle spielen und daß die erste Reduktion und die erste Oxidation am SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) erfolgen. Dessen Elektronendichte ist hauptsächlich in dem Teil des Fullerenkäfigs lokalisiert, der dem Lanthanoid-Ion am nächsten ist. Je größer das Lanthanoid-Ion ist, desto näher befindet es sich also am Käfig und desto mehr wird die negative Ladung des Käfigs stabilisiert. Mit anderen Worten, je größer das Lanthanoid-Ion ist, desto einfacher ist die Reduktion und

desto schwieriger ist die Oxidation. Die ersten Ergebnisse von Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften endohedrauer Fullerenkomplexe, die zwei Metallkationen enthalten, wurden bereits veröffentlicht.<sup>[139d, e]</sup> Einige wenige elektrochemische Daten wurden angegeben, die hier aber nicht erörtert werden sollen.

### 7.1.2. Fullerene als Gastmoleküle

Es sind in erster Linie drei Arten von Einschlußkomplexen mit Fullerenen als Gastmolekülen synthetisiert worden: C<sub>60</sub>-Cyclodextrin-Komplexe (C<sub>60</sub>/CD),<sup>[137a–c, f]</sup> C<sub>60</sub>-Calixaren-Komplexe<sup>[126, 131–134, 137d]</sup> sowie ein C<sub>60</sub>-Azakronenether-Komplex.<sup>[137e]</sup> Interessanterweise ist der Einschluß eines Fulleren-derivats, C<sub>61</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, in den Hohlraum einer HIV-Protease durch Computer-Modeling untersucht worden, in der Hoffnung, die Reaktivität der Protease zu verändern.<sup>[142a, b]</sup> Die Ergebnisse dieser Studien sind überraschend vielversprechend, und einige Arbeitsgruppen beschäftigen sich nun mit der Untersuchung der biologischen Wirksamkeit von C<sub>60</sub> und seinen Derivaten.<sup>[142c]</sup>

Das elektrochemische Verhalten von C<sub>60</sub>/γ-CD ist beschrieben worden und ist dem von C<sub>60</sub> sehr ähnlich.<sup>[137c]</sup> Bei C<sub>60</sub>/γ-CD schließt sich aber an die dritte Reduktionskurve eine chemische Reaktion an, die zu einer bisher noch nicht identifizierten Spezies führt. Die Wasserlöslichkeit von C<sub>60</sub>/γ-CD ist zwar gering, aber ausreichend, um ein Cyclovoltammogramm aufzuzeichnen (Abb. 14). Dieses enthielt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV s<sup>-1</sup> zwei Kurven für reversible Einelektronen-Reduktionen bei E<sub>1/2</sub> = -0.62 und

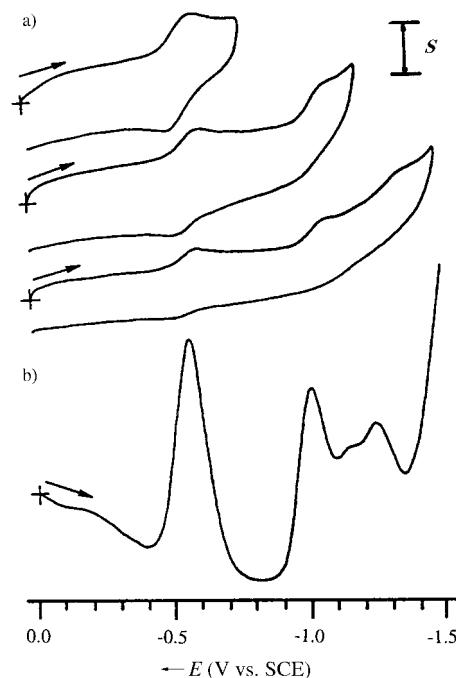
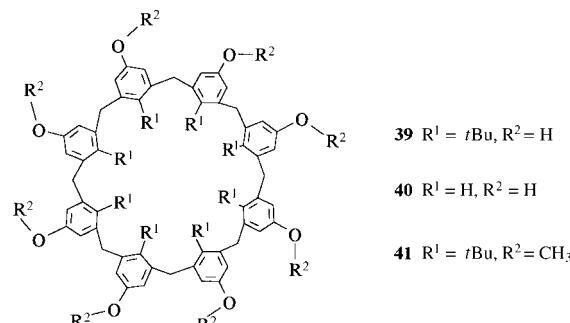


Abb. 14. a) Cyclovoltammogramme und b) Differenz-Puls-Voltammmogramm einer nahezu gesättigten, magentafarbenen  $\gamma$ -CD/C<sub>60</sub> Lösung in Wasser, 0.15 M LiClO<sub>4</sub>, Glaskohlenstoff-Elektrode. CV: Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s<sup>-1</sup>; DPV: Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>, Pulsamplitude 20 mV, Pulsdauer 50 ms. S entspricht 1.0, 1.5, 2.0 und 0.2 mA (von oben nach unten).<sup>[137c]</sup>

-1.03 V vs. SCE und eine irreversible bei  $E_{pc} = -1.34$  V vs. SCE. Bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten (<200 mV s<sup>-1</sup>) war nur die erste Reduktion reversibel, und im Anschluß an die zweite Reduktion fand, wie man durch Differenz-Puls-Voltammetrie zeigen konnte, eine chemische Reaktion statt. Die Autoren vermuteten, daß C<sub>60</sub><sup>-</sup> noch immer in das  $\gamma$ -Cyclodextrin eingebettet ist, während C<sub>60</sub><sup>2-</sup> freigesetzt wird und mit Wasser reagiert.

Der zweite Typ supramolekularer Komplexe mit Fullerenen als Gastmolekülen sind, wie bereits erwähnt, die C<sub>60</sub>/Calixaren-Komplexe.<sup>[126, 131–135, 137d]</sup> Interessanterweise ist das einzige Calixaren, das C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> effizient komplexiert, Verbindung **39** (Schema 16). Vermutlich sind es CH- $\pi$ - und  $\pi$ -

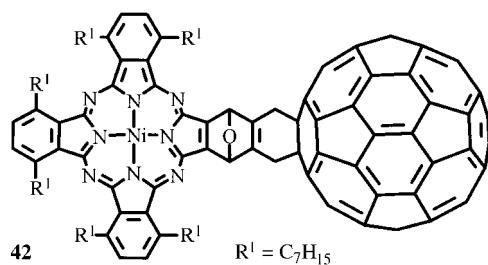


Schema 16. Calix[8]arene, deren Eignung als Wirt zur Komplexierung von C<sub>60</sub> untersucht wurde.

$\pi$ -Wechselwirkungen, die die Bildung derartiger Komplexe bedingen. Soweit uns bekannt ist, gibt es nur eine Veröffentlichung, in der auf das elektrochemische Verhalten von C<sub>60</sub> in Gegenwart von Calixarenen eingegangen wird.<sup>[134]</sup> Dabei handelt es sich um Diethylester von *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren, *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren- und *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren, die, unabhängig von ihrer Größe, mit C<sub>60</sub>-Anionen wechselwirken oder reagieren. Die Produkte dieser Reaktionen sind schwieriger reduzierbar als C<sub>60</sub> selbst. Die Zugabe von Calixarenen zu einer C<sub>60</sub>-Lösung während der elektrochemischen Experimente bewirkte bei negativeren Potentialen als dem zweiten Reduktionspotential von C<sub>60</sub> auch eine Adsorption an der Arbeitselektrode.

### 7.2. Aktuelle Arbeiten über die supramolekulare Chemie von Fullerenen

In den letzten Jahren wurde darüber berichtet, wie C<sub>60</sub> mit dem Ziel derivatisiert wurde, einen Grundbaustein für die Bildung supramolekularer Komplexe zu erhalten. 1995 beschrieben Hirsch et al. die Synthese und das elektrochemische Verhalten von **42**, das durch eine Diels-Alder-Reaktion von C<sub>60</sub> mit einem Phthalocyanin erhalten wurde).<sup>[143]</sup> Das Cyclovoltammogramm dieses Komplexes läßt fünf reversible Einelektronen-Reduktionen erkennen, die entweder am Fullerene oder am Ni-Metallophthalocyanin stattfinden. Es sind auch zwei Komplexe mit einem kovalent an C<sub>60</sub> gebundenen Porphyrin bekannt, und von beiden sind die Reduktionspotentiale beschrieben worden.<sup>[144, 145]</sup> In beiden Fällen treten



sowohl Redoxprozesse an  $C_{60}$  als auch am Porphyrrin auf. Bei all diesen Untersuchungen lassen die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffkäfig und dem angebundenen Molekül nicht sehr ausgeprägt ist, sofern sich beide Moleküle im Grundzustand befinden. Ein letztes Beispiel in dieser Reihe ist ein  $C_{60}[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_3]$ -Addukt, auf das nicht näher eingegangen werden soll.<sup>[146]</sup>

### 7.3. Elektrokristallisation von Fulleridsalzen

Wie wir bereits erwähnt haben, können elektrochemische Methoden, und zwar hauptsächlich die Elektrokristallisation, zur Herstellung neuartiger Materialien verwendet werden. Die Endprodukte sind kristalline, supramolekulare Aggregate mit außergewöhnlichen Eigenschaften. In diesem Forschungsgebiet gehen Elektrochemie, supramolekulare Chemie und Materialwissenschaften wahrhaftig ineinander über. Die erste elektrochemische Herstellung eines Fulleridsalzes wurde 1991 von Wudl et al. beschrieben.<sup>[147]</sup> Versuche dieser Autoren, eine größere Menge einer Lösung von  $C_{60}$  zu erhalten, führten bei Verwendung von Tetraphenylphosphoniumiodid (TPPI) als Leitsalz zur Fällung eines  $C_{60}$ -Salzes,  $(C_{60})(\text{TPP}^+)_3(\text{Cl}^-)_2$ . Da die Probe pulverförmig ausfiel, konnten keine Strukturinformationen erhalten werden.

Die erste Elektrokristallisation eines Fulleridsalzes gelang 1993 Moriyama et al.<sup>[148]</sup> Die nadelförmigen Einkristalle von  $(C_{60})(\text{PPN}^+)$  ( $\text{PPN}^+ = \text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^+$ ) erwiesen sich als luft- und lichtempfindlich und waren bei Raumtemperatur nicht elektrisch leitfähig.<sup>[148]</sup> In dieser Veröffentlichung wurde allerdings keine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung beschrieben. Etwas später berichteten Pénicaud et al. über die Röntgenstrukturanalyse von schwarzen, glänzenden Kristallen von  $[(C_6H_5)_4P]_2(C_{60})(I)_x$  ( $x \ll 1$ ),<sup>[149]</sup> die durch galvanostatische Elektrokristallisation von  $C_{60}$  in einem Toluol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch unter Verwendung von TPPI als Leitsalz erhalten wurden. Der Strukturanalyse zufolge sind die  $C_{60}$ -Monoanionen um mindestens 12.588 Å (Abstand der Mittelpunkte;  $\bar{\sigma}(C_{60}) = 10$  Å) voneinander getrennt. Dies weist darauf hin, daß die  $C_{60}$ -Monoanionen voneinander isoliert sind.<sup>[149]</sup> Das TPPI-Salz war an der Luft stabil, und seine Leitfähigkeit betrug bei Raumtemperatur  $2 - 5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .<sup>[149]</sup> Trotz der Trennung der  $C_{60}$ -Radikal anionen entsprach die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität nicht dem Curie-Weiss-Gesetz.

1994 wurde von Bilow et al.<sup>[150]</sup> die potentiostatische Elektrokristallisation von  $[(C_6H_5)_4P]C_{60} \cdot [(C_6H_5)_4P]\text{Cl}$  in 1,2-Dichlorbenzol beschrieben. Die schwarzen, an der Luft stabilen,

tetragonal-pyramidalen Kristalle dieser Verbindung sind durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden.<sup>[150]</sup> Wie erwartet, ist dieses Salz isostrukturell zu dem von Pénicaud et al. beschriebenen Salz. Die Elektrokristallisation eines analogen Tetraphenylarsonium-Salzes von  $C_{60}$  wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[151]</sup> Es ist wichtig zu erwähnen, daß in den beiden von Pénicaud et al. bzw. Bilow et al. ermittelten Strukturen eine Fehlordnung der  $C_{60}$ -Monoanionen vorlag. Daher kann man sich noch kein genaues Bild davon machen, in welcher Weise der Kohlenstoffkäfig bei der Aufnahme eines Elektrons verzerrt wird. Das erste Beispiel für ein hoch geordnetes Salz von  $C_{60}$  wurde 1995 veröffentlicht: Die chemische Reduktion von  $C_{60}$  mit einem Äquivalent Decamethylnickelocen führte zu  $[\text{Ni}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_2^+][C_{60}]$ .<sup>[152]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse der dunkelroten, parallelepiped-förmigen Kristalle lieferte den Beweis für eine Jahn-Teller-Verzerrung des  $C_{60}$ -Käfigs infolge der Reduktion.

Beim Versuch, neue Materialien mit interessanten elektrochemischen und photochemischen Eigenschaften zu erhalten, haben Foss et al. das Salz  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](C_{60})_2$  durch Elektrokristallisation erhalten.<sup>[153]</sup> Die Leitfähigkeit pulverisierter Proben von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](C_{60})_2$  betrug bei Raumtemperatur  $0.01 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Photoleitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden.<sup>[153]</sup> 1994 berichteten Kobayashi et al. über die erste Elektrokristallisation eines Alkalimetall-Fulleridsalzes,  $\text{Na}_{0.39}C_{60}(\text{THF})_{2.2}$ .<sup>[154]</sup> Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes betrug bei Raumtemperatur  $50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und erhöhte sich bei 100 K auf  $1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .<sup>[154]</sup> Dieses Natriumsalz ist isostrukturell zu anderen, chemisch hergestellten Alkalimetall-Fulleridsalzen der allgemeinen Formel  $M_xC_{60}(\text{THF})_x$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ),<sup>[154]</sup> und die Kristallstrukturdaten weisen darauf hin, daß direkte Wechselwirkungen zwischen den  $C_{60}$ -Monoanionen bestehen (kürzester Abstand: 9.93 Å). Dies könnte eine Erklärung für den metallartigen Charakter des Salzes sein.<sup>[154]</sup> Bisher ist nur ein einziges Fulleridsalz eines höheren Fullerens durch Elektrokristallisation hergestellt worden, wiederum von Pénicaud et al.<sup>[155]</sup> Einkristalle von  $[(C_6H_5)_4P]_2(C_{70})[\text{I}]$  waren an der Luft stabil, und die magnetische Suszeptibilität gehorchte dem Curie-Weiss-Gesetz, was auf isolierte  $C_{70}$ -Monoanionen schließen läßt. Dies konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, die für den kürzesten Abstand zwischen den Zentren der  $C_{70}$ -Monoanionen einen Wert von 12.682 Å ergab ( $\bar{\sigma}(C_{70}) = \text{ca. } 10 \text{ Å}$  entlang des Äquators).<sup>[155]</sup> Wie beim entsprechenden  $C_{60}$ -Salz konnte aber wegen Fehlordnungen im Kristall kein klares Bild darüber erhalten werden, wie die  $C_{70}$ -Molekülstruktur durch die Aufnahme eines Elektrons beeinflußt wird.

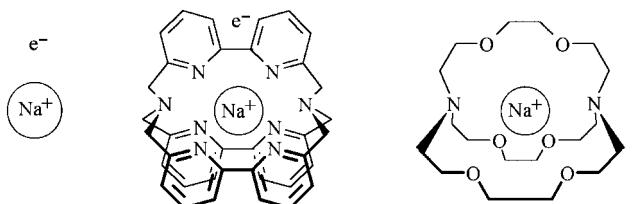
Schließlich sollte darauf hingewiesen werden, daß ausschließlich Salze von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  durch Elektrokristallisation hergestellt worden sind, jedoch keine Salze mit einer höheren Ladung des Fullerens. Die chemische Reduktion von  $C_{60}$  zu  $C_{60}^{2-}$  mit Natrium oder Cobaltocen als Reduktionsmittel wurde hingegen beschrieben.<sup>[156]</sup> Die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen schwarzen, glänzenden Kristalle, die „etwas lichtempfindlich“ waren, führten die Autoren zu dem Schluß, daß das  $C_{60}$ -Dianion bei Raumtemperatur paramagnetisch ist.<sup>[156b]</sup> Die hohe Präzision der Röntgenstrukturanalyse des  $C_{60}^{2-}$  Salzes ließ auch hier eine Jahn-Teller-Verzerrung im Dianion erkennen, durch die die Ikosaedersymmetrie

des neutralen Moleküls zu  $C_1$ -Symmetrie erniedrigt wurde.<sup>[156a]</sup> Diese von Boyd et al. beschriebenen Ergebnisse legen nahe, daß die Elektrokristallisation von  $C_{60}^{2-}$ - und vielleicht auch von  $C_{70}^{2-}$ -Salzen möglich ist und daher in Angriff genommen werden sollte.

## 8. Elektrochemische Bildung „expandierter Atome“

Zwischen reduzierten Kryptaten (Kryptatiumverbindungen) und endohedralem Fullerene-Komplexen besteht eine deutliche Verbindung, obgleich beide dem Anschein nach wenig gemeinsam haben. Ein reduziertes Kryptat erhält man, indem man einen positiv geladenen Kation-Kryptand-Komplex<sup>[78, 157]</sup> zu seiner neutralen Form reduziert. Eine Kryptatiumspezies kann demnach als ein Metallkern angesehen werden, der von einer anionischen Hülle umgeben ist. Die Analogie zu endohedralem Fullerene-Komplexen mit Metall-Ionen wird nun offensichtlich, denn sie bestehen ebenfalls aus einem positiv geladenen Kern, der von einem negativ geladenen, kugelförmigen Schutzschild umgeben ist. Sowohl Kryptatiumverbindungen als auch endohedrale Fullerene-Komplexe sind insgesamt neutral. Würde man sich ihnen aber auf molekularer Ebene nähern, so würde man als erstes die negative Ladungsdichte registrieren, die von den Elektronen auf dem Kryptatliganden oder dem Fullerenkäfig herrührt. Hinter diesem negativ geladenen Schutzschild würde man das positiv geladene Metallion, also den Kern eines derartigen „Pseudoatoms“ vorfinden. Daher werden diese Verbindungen als „expandierte Atome“ bezeichnet.

Vor diesem Hintergrund können Kryptatiumspezies und endohedrale Fullerene-Komplexe als eine Übergangsform zwischen einem Metallatom und einem Elektrid<sup>[158, 159]</sup> betrachtet werden (Schema 17). Im Metallatom, z. B. Natrium, befindet



Schema 17. Die Beziehung von Alkalimetall (links), Kryptatium (Mitte) und Elektrid (rechts).

sich das Valenzelektron im 3s-Orbital. Im Elektrid ist das Elektron des Metalls vom kationischen Zentrum, z. B. Na<sup>+</sup>, getrennt und liegt delokalisiert in Hohlräumen des Kristallgitters vor.<sup>[158]</sup> Im Kryptatium und im endohedralem Fullerene-Komplex ist das Elektron weder auf das entsprechende s-Orbital des Metallkations beschränkt, noch ist die Wechselwirkung mit dem Metall vollständig aufgehoben.

Es ist keine einfache Aufgabe, nachzuweisen, daß in einem Kryptatium die Elektronen, die die Ladung des Metallions ausgleichen, auf dem Kryptatliganden lokalisiert sind. Dies gelang 1991 durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen des ersten hergestellten Kryptatiums, [Na<sub>c</sub>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>

(bpy<sub>3</sub>= aus drei Bipyridineinheiten zusammengesetzter Kryptand; siehe Schema 17).<sup>[78]</sup> Einkristalle dieser Kryptatiumspezies wurden durch Elektrokristallisation an einer Platin-Elektrode gezüchtet, für diesen Zweck wahrscheinlich die effizienteste Methode. [Na<sub>c</sub>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> ist das bis heute einzige Kryptatium, dessen Struktur im Kristall ermittelt werden konnte. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß von den drei kovalent verknüpften Bipyridineinheiten, die den Kryptatliganden bilden, eine planar ist, die beiden anderen jedoch nicht. Außerdem sind die Na<sup>+</sup>-N-Abstände für die planare Bipyridineinheit kürzer als die für die beiden anderen (2.59 Å bzw. 2.82–2.83 Å). Dies läßt vermuten, daß das vom Kryptatliganden aufgenommene Elektron auf der ebenen Bipyridineinheit lokalisiert ist. Folgerichtig läßt sich die Verbindung exakter als [Na<sup>+</sup><sub>c</sub>{(bpy<sup>-</sup>)(bpy<sub>2</sub>)}] beschreiben. Die konzeptionell ähnlichen endohedralem Fullerene-Komplexe wurden noch nicht detailliert strukturell charakterisiert. Ein wichtiges Ergebnis wurde von Takata et al. unter Verwendung von Synchrotronstrahlung erzielt. Es gelang ihnen, die Lage des eingeschlossenen Metallions in Y@C<sub>82</sub> nachzuweisen (Abb. 15).<sup>[160]</sup>

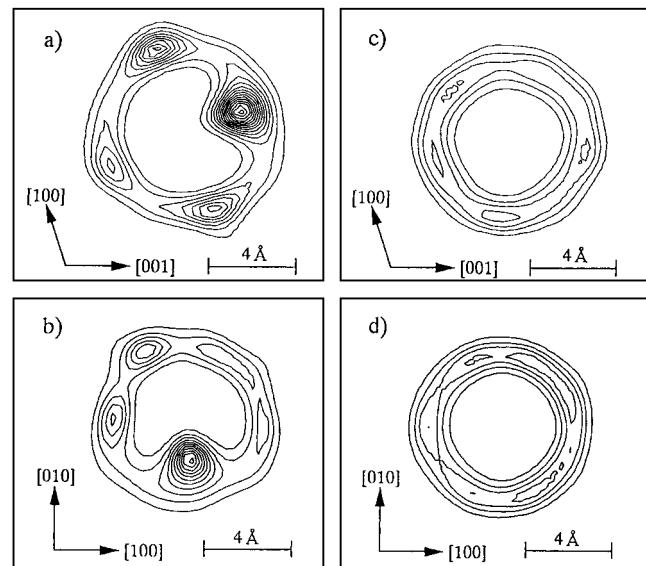


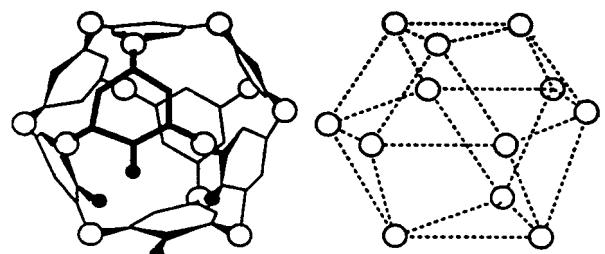
Abb. 15. Die Maximum-entropy-model(MEM)-ElektronendichteVerteilung von Y@C<sub>82</sub> für a) die (010)- und b) die (001)-Schnitte sowie von C<sub>82</sub> für c) die (010)- und d) die (001)-Schnitte. Höhenlinien ausgehend von 0.0 e A<sup>-3</sup> in Abständen von 0.5 e A<sup>-3</sup>. Das Yttriumatom im Inneren von C<sub>82</sub> ist in (a) und (b) deutlich zu erkennen.<sup>[160]</sup>

Die [M(bpy)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>-Verbindungen (M=Fe, Ru oder Os) sind weitere Beispiele für „expandierte Atome“. Obwohl diese kationischen Komplexe bereits seit dreißig Jahren untersucht worden sind, ist ihr Potential als neuartige „expandierte Atome“ erst vor kurzem erkannt worden. In diesen Komplexen sind die drei bpy-Liganden nicht kovalent miteinander verbunden, aber dennoch umgeben sie das Metallion in ähnlicher Weise wie die Kryptanden auf Bipyridinbasis. Diese Verbindungen konnten erfolgreich an einer Platin-Elektrode aus den entsprechenden kationischen Vorstufen, [M(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, durch Elektrokristallisation hergestellt werden.<sup>[7, 161]</sup> Ihre

Strukturen waren zum Zeitpunkt der Niederschrift dieses Aufsatzes noch nicht veröffentlicht, doch scheint die Oktaedersymmetrie der nicht reduzierten Komplexe beibehalten zu werden. Dieses überraschende Ergebnis wird derzeit intensiv untersucht. Verblüffend war auch das Ausbleiben eines Signals in den ESR-Spektren von  $[M(bpy)_3]^0$ -Einkristallen, ganz im Gegensatz zu den von DeArmond et al. berichteten Ergebnissen.<sup>[74, 163]</sup> Diese Autoren beschrieben für dieselben, jedoch als Pulver untersuchten Verbindungen eine 250 G breite ESR-Bande bei  $g=2.23$ , möglicherweise ein Hinweis auf interessante Leiter- oder Halbleitereigenschaften. Bisher ist nur der reduzierte Rutheniumkomplex ausführlich untersucht worden.<sup>[162]</sup>

Messungen der magnetischen Suszeptibilität an elektrochemisch hergestellten Einkristallen ergaben, daß  $[Ru(bpy)_3]^0$  am besten durch das Modell der Lokalisierung der Elektronen auf den Liganden beschrieben wird (siehe Abschnitt 4.1).<sup>[162]</sup> Die durch die Reduktion übertragenen Elektronen sind auf zwei der drei bpy-Liganden eines jeden Moleküls lokalisiert und besetzen die  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden. Ein Vergleich der magnetischen Eigenschaften von  $[Ru(bpy)_3]^0$  in Lösung und im Festkörper lässt vermuten, daß durch Entfernen des Lösungsmittels der Abstand zwischen den Metall- $\pi^*$ -Orbitalen und den  $\pi^*$ -Orbitalen der Liganden verringert wird. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt sich, wenn man für  $[Ru(bpy)_3]^0$  eine eindimensionale Kettenstruktur annimmt, wobei jedes Elektron auf einem Liganden intramolekular mit dem Elektron des anderen reduzierten Liganden und intermolekular mit dem des nächsten Liganden des benachbarten Moleküls gekoppelt ist.  $[Ru(bpy)_3]^0$  ist ein Halbleiter, und die Temperaturabhängigkeit seiner Leitfähigkeit kann mit einem Elektronensprung-Mechanismus erklärt werden.

1992 berechneten Ross et al.<sup>[164]</sup> die Polarisierbarkeit einer Reihe von kugelförmigen Molekülen mit eingeschlossenen Kationen, den Heterosphärophänen (Schema 18). Diese bis-

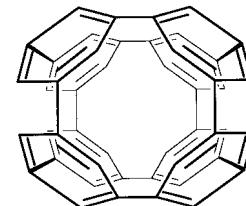


Schema 18. Schematische Darstellung der Heterosphärophäne. ○ = Heteroatom.<sup>[164]</sup>

her noch nicht synthetisierten Verbindungen sind den Kryptatumspezies und den endohedralem Fullerenzomplexen sehr ähnlich. Bei den Thiasphärophänen sollten es die Schwefelatome ermöglichen, daß sich die Elektronen, die die Ladung des eingeschlossenen Kations ausgleichen, über das gesamte Molekül verteilen, und im kristallinen Zustand sollte eine intermolekulare elektronische Kopplung bevorzugt sein. Das Kation wäre durch das von der delokalisierten Ladung

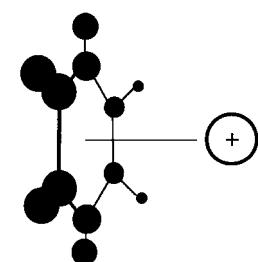
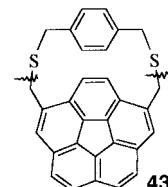
hervorgerufene Feld abgeschirmt, es läge also ein echtes „expandiertes Atom“ vor.

Zwei weitere Arbeiten sind im Zusammenhang mit „expandierten Atomen“ zu nennen: Diederich et al. beschrieben 1995 die elektrochemischen Eigenschaften von Mono- bis zu Hexakisaddukten von  $C_{60}$ .<sup>[165]</sup> Eines der Ergebnisse ihrer Arbeit war, daß das Aufbrechen der  $C_{60}$ -Doppelbindungen durch sechs aufeinanderfolgende Additionen an den Fullerenkäfig die kubische Cyclophanstruktur entdeckte, die in dem Fullerengerüst enthalten ist (Schema 19). Die Synthese eines derartigen Cyclophans könnte ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem neuartigen „expandierten Atom“ sein. Schließlich haben Siegel et al.<sup>[166]</sup> kürzlich die Synthese von **43** beschrieben, dem ersten Corannulencyclophan, das offensichtlich eine geeignete Vorstufe für die Synthese von „expandierten Atomen“ ist, vorausgesetzt, daß die „organische Hülle“ die Delokalisierung der überschüssigen negativen Ladung um ein zentral angeordnetes und gebundenes Kation ermöglicht.



Schema 19. Die in der  $C_{60}$ -Struktur enthaltene Cyclophanstruktur.

Das Konzept des „expandierten Atoms“ ist mehr als nur ein reines Gedankenmodell; Forschung auf diesem Gebiet könnte zur Herstellung neuartiger Materialien mit einzigartigen Eigenschaften führen. Der sicherste experimentelle Nachweis dafür, daß „expandierte Atome“ zugänglich sind, ist die erfolgreiche Synthese endohedralem Fullerenzomplexen, von denen sogar einige, die mehr als ein Metallion enthalten, isoliert und charakterisiert worden sind.<sup>[139d-e]</sup> In diesen Fällen muß außer der elektrostatischen Anziehung zwischen den Kationen und der negativ geladenen Fullerensphäre auch die Abstoßung zwischen den beiden Metallkationen innerhalb des Käfigs berücksichtigt werden. Dies erinnert ein wenig an die Situation von Protonen in Atomkernen. Bei allen bisher erwähnten Beispielen für „expandierte Atome“ ist das Metallkation von benzoiden Hüllen umgeben. Man kann sich somit vorstellen, daß Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[167]</sup> (Schema 20), die als treibende Kraft für die Synthese neuartiger „expandierter Atome“ dienen könnten, in diesen Systemen allgegenwärtig sind.



Schema 20. Die Kation- $\pi$ -Wechselwirkung.

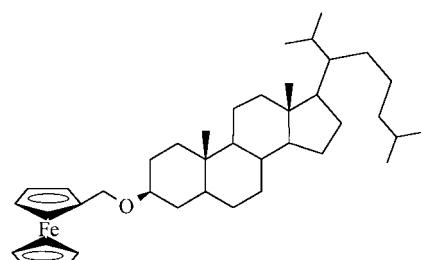
## 9. Ausblick

In den vorangegangenen Abschnitten sind Beispiele dafür vorgestellt worden, wie mit elektrochemischen Methoden einzelne Moleküle, Komplexe und Aggregate, die sich aus

einer relativ kleinen Zahl von Molekülen zusammensetzen, charakterisiert wurden. Da wir diesen letzten Abschnitt nicht für spekulative Prognosen nutzen möchten, haben wir uns dazu entschieden, zwei weitere Projekte unserer Arbeitsgruppe vorzustellen, die die Bedeutung der Elektrochemie für die Bildung und den Nachweis größerer supramolekularer Aggregate hervorheben sollen. In dem einen Fall wurde die Bildung von Aggregaten aus Liposomen elektrochemisch induziert,<sup>[168]</sup> während im anderen Fall mit elektrochemischen Methoden die spontan durch molekulare Erkennung auftretende Aggregatbildung auf einer Oberfläche nachgewiesen wurde.<sup>[169]</sup>

Natürlich vorkommende Doppelschichtmembranen sind aus Phospholipiden aufgebaut, die sich von Glycerin und Fettsäuren ableiten. Der Grund für das Entstehen dieser Membranen liegt vor allem im Gleichgewicht von Hydrophilie und Hydrophobie, das zwischen den Kopf- und Schwanzanteilen dieser Verbindungen besteht. Dieses Gleichgewicht verleiht den hochorganisierten, supramolekularen Aggregaten ihre ungewöhnliche Stabilität. Polare oder geladene funktionelle Gruppen in den Kopfgruppen gehen eine starke Wechselwirkung mit dem umgebenden wäßrigen Medium ein, während die hydrophoben Alkylschwanzgruppen innerhalb der Doppelschicht miteinander wechselwirken. Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, daß ein Kronenether – selbst im nichtkomplexierenden Zustand – bei Anbindung an ein Cholesterinmolekül ausreichend hydrophil ist, um die Bildung nichtionischer Liposome (Niosome) hervorzurufen.<sup>[170]</sup>

Die Anwendung von Redoxschaltern zur Bindungssteuerung ist bereits in Abschnitt 2 erörtert worden. In den dort beschriebenen Fällen wurde auf elektrochemischem Weg in einem Teil eines Moleküls eine Ladung erzeugt. Diese führt zu inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen mit Spezies von entgegengesetzter Ladung, woraus eine Bindungsverstärkung resultiert. Bei der hier beschriebenen Bildung von Doppelschichtmembranen wird die elektrochemische Redoxschaltung dazu verwendet, um geladene Kopfgruppen mit einer erhöhten Hydrophilie zu bilden. Als schaltbare Kopfgruppe wurde ursprünglich Ferrocen gewählt und als hydrophobe Schwanzgruppe diente entweder Cholesterin oder Cholestan (Schema 21).<sup>[168]</sup> Durch elektrochemische

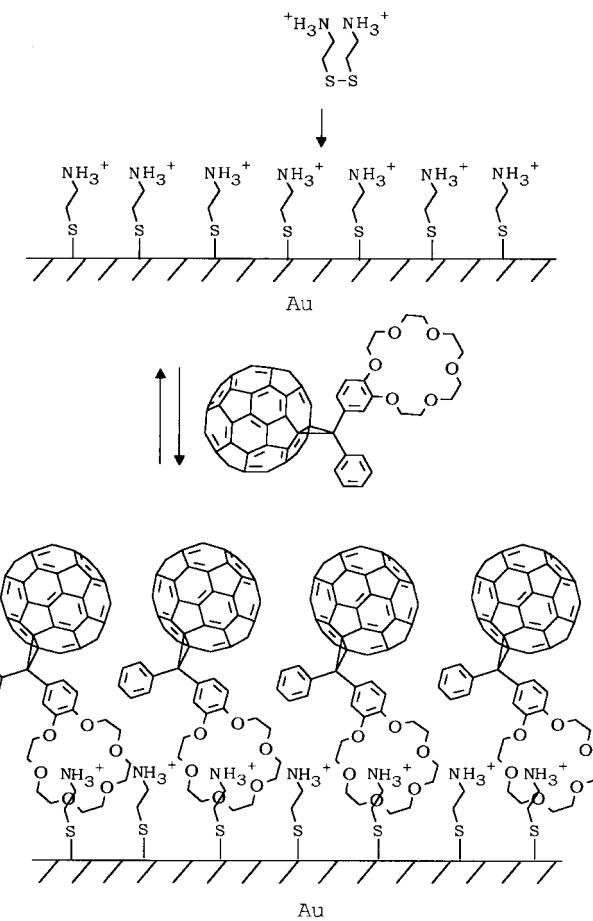


Schema 21. Grundstruktur der Ferrocenylsterioide, die zur Bildung von Liposomen nach Oxidation der Ferrocenkopfgruppen verwendet wurden.

Oxidation der Ferrocenkopfgruppen und anschließende Ultraschallbehandlung in Wasser wurden stabile Vesikel gebildet.<sup>[168]</sup> Diese Vesikel sind recht komplexe Aggregate, die möglicherweise als redoxaktive Systeme zur Freisetzung von

Wirkstoffen angewendet werden können. Bei der chemischen oder elektrochemischen Reduktion der Vesikel zurück zum neutralen Zustand werden sie vollständig zerstört. Weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet wurden kürzlich veröffentlicht.<sup>[171]</sup>

1996 ist ein eindrucksvolles Beispiel beschrieben worden, das den großen Nutzen der Elektrochemie zur Untersuchung komplexer, ausgedehnter Aggregate demonstriert.<sup>[169]</sup> Bei dieser Arbeit wurde nach bekannten Verfahren durch Selbstorganisation eine Cystaminmonoschicht auf der [111]-Fläche einer Goldelektrode aufgebracht.<sup>[172]</sup> Diese Monoschicht (self-assembled monolayer, SAM), die sich spontan bildet, enthält positiv geladene Ammoniumgruppen (Schema 22).



Schema 22. Bildung der Cystaminmonoschicht auf einer Goldoberfläche durch Selbstorganisation und anschließende Wechselwirkung mit einem Fullerenkronenether. Durch molekulare Erkennung zwischen den Ammoniumgruppen und den Kronenetherinheiten bildet sich, ebenfalls durch Selbstorganisation, eine sekundäre Monoschicht aus Fullerenen.

Wenn sie der Lösung eines Kronenetherderivats ausgesetzt wird, so sollte es über Wasserstoffbrückenbindungen durch molekulare Erkennung zur Bildung einer zweiten SAM kommen.<sup>[173]</sup> Zwar können derartige Monoschichten an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung durch reflexionsspektroskopische Methoden untersucht werden, doch bietet die Elektrochemie einen einfachen und bequemen Weg, um die Bildung solcher supramolekularer Aggregate nachzuweisen. Da die Fullereinheit, wie in Abschnitt 7

beschrieben, elektroaktiv ist, ist es sehr einfach, den Strom für die erste Reduktion der Fullereneinheit zum entsprechenden Monoanion zu messen. Der bei einer Lösung desselben Fullerenkronenethers in Abwesenheit der Cystaminmonoschicht gemessene Strom wird von dem in Anwesenheit der Monoschicht gemessenen subtrahiert, um den Oberflächenkonzentrationseffekt zu ermitteln. Nach einer Simulation und entsprechender Eichung des Elektrodenoberflächenbereichs wurde eine Oberflächenbedeckung von  $1.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  bestimmt. Unter der Annahme einer Fläche von  $100 \text{ Å}^2$  pro  $C_{60}$ -Einheit ergibt sich für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche ein Wert von  $1.9 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ . Der doppelte supramolekulare Selbstorganisationsprozeß führt also zu einer Bedeckung der Oberfläche von ca. 75 %.

Diese beiden Beispiele sollen dem Leser eine Vorstellung davon geben, wie die Elektrochemie eingesetzt werden kann, um die Bildung komplexer, supramolekularer Aggregate zu induzieren oder nachzuweisen. Auf dem Gebiet der SAMs ist die Elektrochemie vielleicht sogar die wichtigste Methode zur Untersuchung der Aggregate. Angesichts der Leistungsfähigkeit und der Einfachheit elektrochemischer Methoden dürfte deren Anwendung sowohl in diesem Bereich als auch in der supramolekularen Chemie in Zukunft noch weiter zunehmen.

## Addendum

Seit der Fertigstellung dieses Beitrags hat sich die Anwendung elektrochemischer Methoden auf supramolekulare Systeme rasch weiterentwickelt, und in diesem Addendum möchten wir einige der neuesten Publikationen auf diesem Gebiet hervorheben (Stand November 1997). So haben Rotello et al. im Bereich der Redoxschalter einen neuartigen, elektrochemisch gesteuerten Drei-Komponenten-Schalter auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen entwickelt.<sup>[174]</sup> Kaifer, Morán et al. berichteten über die elektrochemisch schaltbare Bildung von  $\beta$ -Cyclodextrin-Einschlußverbindungen mit Dendrimeren, die bis zu 16 Ferrocenylgruppen enthielten, als mehrfach komplexierbaren Gastverbindungen.<sup>[175]</sup>

In der Arbeitsgruppe um Beer wurden weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Anionenbindung erzielt: Mit einem Calix[4]aren, das eine angeknüpfte  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Einheit enthielt, wurde eine erhöhte Selektivität für  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen erreicht.<sup>[176]</sup> Bei den Cyclophanen wurden vor allem von Becher et al. viele Arbeiten über TTF-Systeme publiziert, darunter Pseudocatenane, Catenane und Rotaxane.<sup>[177]</sup> Mit großer Aufmerksamkeit wurden von Elektrochemikern in der letzten Zeit<sup>[178]</sup> Studien über die zahlreichen kompliziert aufgebauten, ästhetischen Helicate auf Pyridinbasis verfolgt, wenngleich elektrochemische Untersuchungen oft durch Löslichkeitsprobleme oder die geringen zur Verfügung stehenden Mengen eingeschränkt sind.

Auf dem Gebiet der endohedraalen Fullerenkomplexe berichteten Suzuki et al. über die Elektrochemie von  $\text{La@C}_{82}$ ,  $\text{Ce@C}_{82}$ ,  $\text{Gd@C}_{82}$  und  $\text{Y@C}_{82}$ ,<sup>[179]</sup> während Anderson et al. interessante Ergebnisse bei der elektrochemischen Untersuchung von  $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$  erhielten.<sup>[180]</sup> Dessen MOs sind denen der Monometallfullerene offenbar energetisch sehr ähnlich, doch ist die Besetzung der Orbitale natürlich anders, da mehr

Elektronen auf den Fullerenkäfig übertragen wurden. Daher findet die zweite Oxidation und die erste Reduktion bei ähnlichen Potentialen statt wie die erste Oxidation und die zweite Reduktion der Monometallfullerene. Wegen dieser Feststellungen und der Tatsache, daß die neutrale Verbindung ESR-inaktiv ist, schlugen die Autoren die Formel  $\text{Sc}_3^{+}@\text{C}_{82}^{\pm}$  vor. Weitere Fortschritte auf diesem Gebiet wurden von Dunsch et al. erzielt: Sie isolierten drei stabile Isomere von  $\text{Tm}@C_{82}$ , die alle elektrochemisch untersucht wurden.<sup>[181]</sup>

*Die Autoren möchten sich bei all denen bedanken, die in irgendeiner Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben, vor allem bei den Professoren Javier de Mendoza (Madrid), David Gutsche (Fort Worth), David Reinhoudt (Enschede) und Rocco Ungaro (Parma) für ihre Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Calixarene. Besondere Anerkennung gebührt Professor Jean-Marie Lehn für seine Anregungen und seine Mitarbeit, zumal bei den frühen Arbeiten über Kryptatiumverbindungen. Unser Dank gilt außerdem der National Science Foundation (Divisions of Chemistry and Materials Research, Förder-Nr. CHE-9313018 und DMR-9119986, und Graduate Fellowship Program (M. G.-K.)), sowie dem Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society (Förder-Nr. 27827), für ihre finanzielle Unterstützung. Schließlich bedanken wir uns bei Frau Soomi Pyo und Eduardo Pérez-Cordero für ihre Hilfe bei einigen der Abbildungen.*

Eingegangen am 19. September 1996,  
ergänzte Fassung am 31. Januar 1997 [A190]  
Übersetzt von Dr. Sabine Töteberg-Kaulen, Boffzen

- [1] Siehe z.B.: a) A. E. Kaifer in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: J. E. D. Davies, J. A. Ripmeester), Pergamon, Tarrytown, NY, **1996**; b) A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**; c) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. T. Kissinger, W. R. Heineman), Marcel Dekker, New York, **1996**; d) *Physical Electrochemistry* (Hrsg.: I. Rubinstein), Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [2] a) A. E. Kaifer, S. Mendoza in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. W. Gokel), Pergamon, Tarrytown, NY, **1996**, S. 714; b) A. E. Kaifer, L. Echegoyen in *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**, S. 373; c) P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 409–450; d) E. M. Seward, R. B. Hopkins, W. Sauerer, S.-W. Tam, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1783–1790.
- [3] a) R. A. Bissell, E. Cordova, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *Nature* **1994**, 369, 133–137; b) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5275–5291; c) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1459–1461.
- [4] a) J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. Van Meersche, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 661–667; b) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095–1097; c) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394–5398; d) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *ibid.* **1987**, 84, 2565–2569; e) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *ibid.* **1996**, 93, 1397–1400.
- [5] a) K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, H. D. Abruña, C. R. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4422–4435; b) *ibid.* **1993**, 32, 4436–4449; c) *ibid.* **1993**, 32, 4450–4456; d) K. T. Potts, M. Keshavarz-K., F. S. Tham, K. A. Gheyson Raiford, C. R. Arana, H. D. Abruña, *ibid.* **1993**, 32, 5477–5484.

- [6] a) E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1883–1890; b) E. C. Constable, R. Martínez-Mañéz, A. M. W. Cargill Thompson, *ibid.* **1994**, 1585–1594; c) E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1600–1602; d) M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, M. G. B. Drew, C. S. McQueen, J. C. Nutkins, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655–2660; e) E. C. Constable, J. Lewis, M. Schröder, *Polyhedron* **1982**, 1, 311–312.
- [7] E. Pérez-Cordero, N. Brady, L. Echegoyen, R. Thummel, C.-Y. Hung, S.-G. Bott, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 781–788. In derselben Arbeitsgruppe wurden auch Tris(bipyridin)komplexe von Ru<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Os<sup>2+</sup> sowie ein Ru<sup>2+</sup>-Terpyridinkomplex durch Elektrokristallisation erhalten (Arbeiten von E. Pérez-Cordero und S. Pyo). Für weitere Einzelheiten wird auf Abschnitt 8 dieses Aufsatzes und auf Lit.<sup>[161, 162]</sup> verwiesen.
- [8] Siehe z.B.: J.-M. Barbe, P. Richard, M. A. Aukaloo, C. Lecomte, P. Petit, R. Guillard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2757–2758.
- [9] a) Lit.<sup>[2a]</sup>, S. 701; b) Lit.<sup>[2b]</sup>, S. 363; c) M. A. Wilson, A. Pohorille, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6580–6587, zit. Lit.
- [10] Siehe z.B.: a) A. P. de Silva, C. P. McCoy, *Chem. Ind. (London)* **1994**, 992–996; b) A. P. de Silva, H. Q. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42–44; c) P.-L. Agnelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131–5133; d) A. R. Bernardo, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *ibid.* **1992**, 114, 10624–10631; e) K. Leutwyler, *Sci. Am.* **1994**, (8), 87; f) M. T. Rojas, J. C. Medina, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Supramol. Chem.* **1993**, 2, 145–153.
- [11] a) Lit.<sup>[2a]</sup>, S. 707; b) S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z.-H. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2021–2024.
- [12] Lit.<sup>[2a]</sup>, S. 709.
- [13] Lit.<sup>[2b]</sup>, S. 382.
- [14] a) D. A. Gustowski, L. Echegoyen, D. M. Goli, A. E. Kaifer, R. A. Schultz, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1633–1635; b) A. E. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Echegoyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T. P. Cleary, C. R. Morgan, A. M. Rios, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1958–1965.
- [15] F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 144, 279–292.
- [16] Siehe z.B.: a) L. A. Godínez, J. Lin, M. Muñoz, A. W. Coleman, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 645–650; b) P. M. Bersier, J. Bersier, B. Klingert, *Electroanalysis* **1991**, 3, 443–455, zit. Lit.
- [17] a) J. C. Medina, T. T. Goodnow, S. Bott, J. L. Atwood, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 290–292; b) J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10583–10595.
- [18] C. D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 419–421.
- [19] T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 716–717.
- [20] G. De Santis, L. Fabrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3283–3284.
- [21] a) P. D. Beer, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1831–1833; b) P. D. Beer, C. Blackburn, J. F. McAleer, H. Sikanyika, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 378–381; c) P. D. Beer, A. D. Keefe, H. Sikanyika, C. Blackburn, J. F. McAleer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3289–3294, 3295–3300.
- [22] Siehe z.B.: J. Q. Chambers in *The Chemistry of Quinoids Compounds*, Vol. 2, Part I (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1988**, Kap. 12.
- [23] a) D. A. Gustowski, M. Delgado, V. J. Gatto, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7553–7560; b) M. Delgado, D. A. Gustowski, H. K. Yoo, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *ibid.* **1988**, 110, 119–124.
- [24] Z. Chen, O. F. Schall, M. Alcalá, Y. Li, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 444–451.
- [25] L. Echegoyen, R. C. Lawson in *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Tarrytown, NY, **1996**, S. 151.
- [26] a) L. Echegoyen, Y. Hafez, R. C. Lawson, J. de Mendoza, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6383–6386; b) L. Echegoyen, R. C. Lawson, C. Lopez, J. de Mendoza, Y. Hafez, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3814–3820; c) L. Echegoyen, Y. Hafez, R. C. Lawson, J. de Mendoza, T. Torres, *ibid.* **1993**, 58, 2009–2012.
- [27] D. A. Gustowski, V. J. Gatto, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, R. E. Godt, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 923–925.
- [28] a) P. D. Beer, S. E. Stokes, *Polyhedron* **1995**, 14, 2631–2635; b) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hesk, R. Jagessar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1187–1189; c) P. D. Beer, M. G. Drew, C. Hazlewood, D. Hesk, J. Hodacova, S. E. Stokes, *ibid.* **1993**, 229–231.
- [29] Für eine allgemeine Erörterung der Anionenerkennung siehe Lit.<sup>[2a]</sup>, S. 724.
- [30] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795–1811.
- [31] a) H. Fisher, B. Walach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 450, 164–181; b) *Porphyins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, New York, **1975**; c) *The Porphyrins*, Vol. 1–4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**.
- [32] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620–1629.
- [33] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262–264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 257–259.
- [34] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1203–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1170–1172.
- [35] a) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567–2569; b) C. A. Hunter, L. D. Sarson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2424–2426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2313–2316; c) H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1990**, 102, 1478–1480 bzw. **1990**, 29, 1400–1403; d) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1994**, 106, 445–447 bzw. **1994**, 33, 429–431; e) M. J. Crossley, T. W. Hambley, L. G. Mackay, A. C. Try, R. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1077–1079; f) H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1992**, 946–947.
- [36] a) A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9461–9472; b) K. Araki, H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1994**, 83, 245–250.
- [37] a) V. Kral, J. L. Sessler, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8704–8705; b) J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *ibid.* **1990**, 112, 2810–2813; c) siehe z.B.: T. Takeuchi, H. B. Gray, W. A. Goddard III, *ibid.* **1994**, 116, 9730–9732.
- [38] a) F. P. Shwartz, M. Gouberman, Z. Muljiani, D. Dolphin, *Bioinorg. Chem.* **1972**, 2, 1–32; b) J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 18–22; c) H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. I. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 169–172; d) C. K. Chang, M.-S. Kuo, C.-B. Wang, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 943–945.
- [39] a) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6027–6036; b) R. R. Durand, Jr., C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *ibid.* **1983**, 105, 2710–2718.
- [40] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1620–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1537–1554.
- [41] a) Ein typisches Beispiel für die Elektrochemie cofacialer Bis(metallo)diporphyrine in Lösung: Y. Le Mest, M. L'Her, N. H. Hendricks, K. Kim, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 835–847; b) J. P. Collman, N. H. Hendricks, C. R. Leidner, E. Ngameni, M. L'Her, *ibid.* **1988**, 27, 387–393.
- [42] a) Lit.<sup>[1b]</sup>, S. 283; b) Lit.<sup>[1b]</sup>, S. 298; c) H. R. Thirsk, J. A. Harrison in *Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, New York, **1972**.
- [43] a) J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 417–424; b) J. P. Collman, A. O. Chong, G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. A. Ibers, *ibid.* **1981**, 103, 516–533.
- [44] a) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, 64, 1; b) J. P. Collman, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, R. Guillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8066–8073.
- [45] J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413–2420.
- [46] G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes c: Evolutionary, Structural, and Physicochemical Aspects*, Springer, Berlin, **1990**, S. 309.
- [47] R. H. Jin, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1260–1262.

- [48] T. Ema, M. O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951–1953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1879–1881.
- [49] P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1821–1824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1739–1742.
- [50] P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728.
- [51] K. M. Kadish, C. Aurullo, G. B. Maya, D. Sazou, J.-M. Barbe, R. Guilard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2528–2533.
- [52] a) T. Hayashi, T. Miyahara, Y. Aoyama, M. Nonoguchi, H. Ogoshi, *Chem. Lett.* **1994**, 1749–1752; b) T. Hayashi, T. Miyahara, N. Hashizume, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2049–2051; c) T. Hayashi, T. Asai, H. Hokazono, H. Ogoshi, *ibid.* **1993**, *115*, 12210–12211; d) T. Hayashi, T. Miyahara, Y. Aoyama, M. Kobayashi, H. Ogoshi, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 797–802.
- [53] a) *Molecular Metals* (Hrsg.: W. Hatfield), Plenum, New York, **1979**; b) J. P. Collman, J. T. McDevitt, G. T. Yee, C. R. Leidner, L. G. McCullough, W. A. Little, J. B. Torrance, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 4581–4585; c) *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1–3 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**; d) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79–86.
- [54] a) J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 286–288; b) T. E. Phillips, R. P. Scaringe, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **1980**, *102*, 3435–3444; c) C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, T. J. Marks, *ibid.* **1980**, *102*, 6702–6713; d) J. Martinsen, J. L. Stanton, R. L. Greene, J. Tanaka, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **1985**, *107*, 6915–6920; e) K. Liou, T. P. Newcomb, M. D. Heagy, J. A. Thompson, W. B. Heuer, R. L. Musselman, C. S. Jacobsen, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4517–4523; f) D. E. Rende, M. D. Heagy, W. B. Heuer, K. Liou, J. A. Thompson, B. M. Hoffman, R. L. Musselman, *ibid.* **1992**, *31*, 352–358; g) M. R. Godfrey, T. P. Newcomb, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7260–7269.
- [55] a) R. Guilard, J.-M. Barbe, P. Richard, P. Petit, J. J. Andre, C. Lecomte, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4684–4687; b) T. P. Newcomb, M. R. Godfrey, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **1989**, *111*, 7078–7084; c) *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 223–228; d) E. M. McGhee, M. R. Godfrey, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *ibid.* **1991**, *30*, 2162–2165; e) M. R. Godfrey, K. Liou, T. P. Newcomb, W. P. Halperin, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Synth. Met.* **1989**, *29*, F51–F58; f) K. Yakushi, M. Sakuda, I. Hamada, H. Kuroda, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Sugano, M. Kinoshita, *ibid.* **1987**, *19*, 769–774; g) M. Almeida, M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, *Solid State Commun.* **1987**, *63*, 457–461; h) M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, M. Pierrot, A. Fournel, J. P. Sorbier, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1878–1882.
- [56] D. C. Miller, J. C. Bollinger, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3354–3357.
- [57] A. Rosa, J. Baerends, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4717–4726.
- [58] K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C. J. Medforth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4177–4179.
- [59] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1044–1053, 1054–1062.
- [60] C. Policar, I. Artaud, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 210–216.
- [61] a) M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810–4823; b) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1163–1165; c) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *ibid.* **1994**, 829–830.
- [62] a) T. Jiang, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1857–1858; b) D. L. Dick, T. V. S. Rao, D. Sukumaran, D. S. Lawrence, *ibid.* **1992**, *114*, 2664–2669; c) F. Venema, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *ibid.* **1996**, *118*, 257–258; d) J. M. Ribo, J.-A. Farrera, M. L. Valero, A. Virgili, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3705–3712; e) S. Mosseri, J. C. Mialocq, B. Perly, P. Hambright, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2196–2203; f) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2440–2442; g) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *ibid.*, 4659–4663; h) S. K. Sur, R. G. Bryant, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4900–4905.
- [63] a) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7341–7344; b) S. Matile, T. Hansen, A. Stocker, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1087–1098; c) S. Zao, J. H. T. Luong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2307–2308; d) I. Willner, E. Adar, Z. Goron, B. Steinberger, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 769; e) S. Zhao, J. H. T. Luong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 663–664.
- [64] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.
- [65] J. W. Sibert, S. J. Lange, C. L. Stern, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2173–2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2020–2022. Für denselben Komplextyp siehe auch: a) L. Sun, J. von Gersdorff, D. Niethammer, P. Tian, H. Kurreck, *ibid.* **1994**, *106*, 2396–2399 bzw. **1994**, *33*, 2318–2320; b) T. Toupane, V. Ahsen, J. Simon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 75–76.
- [66] P. Tomaszik, Z. Ratajewicz in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 14, Part 6 (Hrsg.: G. R. Newkome, L. Strekowski), Wiley, New York, **1985**, S. 189.
- [67] Siehe z. B.: A. A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 39–62.
- [68] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–833.
- [69] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [70] a) P. E. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617–1622, zit. Lit.; b) F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 101–104, zit. Lit.
- [71] Auf der Grundlage der Umrechnung der Reduktionspotentiale (vs. SCE): W. P. Griffith, *The Chemistry of the Rarer Platinum Earth Metals (Os, Ru, Ir, and Rh)*, Interscience Publishers, New York, **1967**, S. 215.
- [72] Siehe z. B.: A. Rusina, A. A. Vlcek, S. Zális, *Z. Chem.* **1979**, *19*, 27.
- [73] a) Y. Ohsawa, M.-H. Whangbo, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3426–3428; b) Y. Ohsawa, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6522–6524.
- [74] D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3032–3038, zit. Lit.
- [75] M. K. DeArmond, M. L. Myrick, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 364–370.
- [76] Als Beispiel für die Ru<sup>II</sup>-Komplexe siehe: Y. Kawanishi, N. Kitamura, Y. Kim, S. Tazuke, *Riken. Q.* **1984**, *78*, 212, zit. Lit.
- [77] Übersicht über Koordination durch Terpyridine: E. C. Constable, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1986**, *30*, 69–121.
- [78] a) L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 884–886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 838–840; b) L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, J.-B. Regnouf de Vains, C. Roth, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 572–577.
- [79] M. Gómez-Kaifer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [80] a) E. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059; b) in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 42 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York, **1994**, S. 67.
- [81] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1996**, *374*, 380–382.
- [82] *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J.-M. Lehn), VCH, New York, **1995**, S. 106.
- [83] V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2921–2925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2705–2708.
- [84] Lit. [82], S. 157.
- [85] a) H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716; b) G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1191–1193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1122–1124.
- [86] Siehe z. B.: P. N. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287.
- [87] G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944–2950.
- [88] A. Achar, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 847–849.
- [89] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 617–619.
- [90] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardulla, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023–2026.

- [91] R. Wasielewski, W. A. Svec, B. T. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1961–1962.
- [92] T. Sato, K. Torizuka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 1199–1204.
- [93] T. Sato, K. Torizuka, R. Komaki, H. Atobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 561–568.
- [94] B. Thulin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 664–667.
- [95] a) E. V. Laganis, R. H. Voegeli, R. T. Swann, R. G. Finke, H. Hopf, V. Boekelheide, *Organometallics* **1982**, *1*, 1415–1420; b) W. J. Bowyer, W. E. Geiger, V. Boekelheide, *ibid.* **1984**, *3*, 1079–1086.
- [96] a) P. Jutzi, U. Siemeling, A. Müller, H. Böggie, *Organometallics* **1989**, *8*, 1744–1750; b) C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J. L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 177–183.
- [97] T. Tomohiro, H. Y. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 147–152.
- [98] R. Hassan, M. Lacoste, M.-H. Delville-Desboise, J. Ruiz, B. Gloaguen, N. Ardoin, D. Astruc, A. L. Beuze, J.-Y. Saillard, *Organometallics* **1995**, *14*, 5078–5092.
- [99] H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2303–2310.
- [100] D. R. Benson, R. Valentekovich, S.-W. Tam, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2034–2060.
- [101] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.
- [102] a) R. R. Lilenthal, D. K. Smith, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3733–3739; b) E. A. Smith, R. R. Lilenthal, R. J. Fonseca, D. K. Smith, *ibid.* **1994**, *66*, 3013–3020; c) P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634–639; d) R. J. Fonseca, J. T. Colina, D. K. Smith, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 341–348; e) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philips, 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*, 193–218; f) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [103] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1033–1038.
- [104] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248–4254; b) A. El-Kasmi, D. Lexa, P. Maillard, M. Momenteau, J. M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6090–6095, zit. Lit.
- [105] T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542–2543.
- [106] P. A. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-Garcia, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171–11197.
- [107] a) Z.-T. Li, P. C. Stein, J. Becher, D. Jensen, P. Mørk, N. Svenstrup, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 624–633; b) Z.-T. Li, P. C. Stein, N. Svenstrup, K. H. Lund, J. Becher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2719–2723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2524–2528.
- [108] T. T. Goodnow, M. V. Reddington, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4335–4337.
- [109] M. T. Rojas, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5883–5884.
- [110] Y. Morita, T. Agawa, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, E. Nomura, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1989**, 1349–1352.
- [111] K. Suga, M. Fujihira, Y. Morita, T. Agawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 1575–1578.
- [112] Y. Morita, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3658–3662.
- [113] P. A. Reddy, R. P. Kashyap, W. H. Watson, C. D. Gutsche, *Isr. J. Chem.* **1992**, *32*, 89–96.
- [114] a) A. Casnati, E. Comelli, M. Fabbri, V. Bocchi, G. Mori, F. Uguzzoli, A. M. Manotti Lafredi, A. Pochini, R. Ungaro, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 384–392; b) J.-D. van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5639–5646.
- [115] M. Gómez-Kaifer, P. A. Reddy, C. D. Gutsche, L. A. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3580–3587.
- [116] P. D. Beer, Z. Chen, P. A. Gale, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 931–940.
- [117] T. D. Chung, D. Choi, S. K. Kang, S. K. Lee, S.-K. Chang, H. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 431–439.
- [118] M. Gómez-Kaifer, Dissertation, University of Miami, **1997**. Das Calix[6]trichinon wurde uns von R. Ungaro zur Verfügung gestellt.
- [119] Lit.<sup>[118]</sup>; das Calix[6]dichinon wurde uns von J. de Mendoza und die Nitrocalix[4]arene von D. N. Reinhoudt zur Verfügung gestellt.
- [120] J. Blixt, C. Detellier, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8536–8540.
- [121] M. Gómez-Kaifer, P. A. Reddy, C. D. Gutsche, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5222–5229.
- [122] W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, A. Asfari, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1313–1316.
- [123] P. D. Beer, Z. Chen, P. A. Gale, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *393*, 113–117.
- [124] a) P. D. Beer, D. Hesek, J. E. Kingston, D. K. Smith, S. E. Stokes, M. G. B. Drew, *Organometallics* **1995**, *14*, 3288–3295; b) P. D. Beer, E. L. Tite, A. Ibbotson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1691–1698.
- [125] P. D. Beer, Z. Chen, A. J. Goulden, A. Grieve, D. Hesek, F. Szemes, T. Wear, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1269–1271.
- [126] S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2587–2588.
- [127] L. Zhang, L. A. Godinez, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 236–239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 235–237.
- [128] A. R. Bernardo, T. Lu, E. Córdova, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829–830.
- [129] L. Zhang, A. Macias, R. Isnin, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *19*, 361–370.
- [130] L. Zhang, A. Macias, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1017–1019.
- [131] R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 531–532.
- [132] J. L. Atwood, G. A. Koustantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, *368*, 229–231.
- [133] T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699–702.
- [134] Z. Chen, J. M. Fox, P. A. Gale, A. J. Pilgrim, P. D. Beer, M. J. Rosseinsky, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *392*, 101–105.
- [135] R. Castillo, S. Ramos, R. Cruz, M. Martinez, F. Lara, J. Ruiz-García, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 709–713.
- [136] a) Eine Übersicht über endohedrale Fullerenkomplexe: D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, *366*, 123–128; b) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568, zit. Lit.
- [137] a) T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604–606; b) Z.-I. Yoshida, H. Takekuma, S.-I. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1597–1599; c) P. Boulas, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1282–1287; d) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, G. H. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6965–6966; e) F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesniiv, H. Ringsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1599–1602; f) D. M. Guldin, H. Hungerbühler, K. D. Asmus, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13487–13493.
- [138] a) M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428–1430; b) M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzales, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9305–9308, zit. Lit.
- [139] a) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006–11007; b) K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *ibid.* **1994**, *116*, 9367–9368; c) T. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi in *Fullerenes: The Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**, S. 259; d) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka in *Fullerenes: The Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1995**, S. 747; e) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1094–1096; f) E. Yamamoto, M. Tansho, T. Tomiyama, H. Shinohara, H. Kawahara, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2293–2294, zit. Lit.

- [140] Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980.
- [141] a) Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 781–782; b) F. Zhou, C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11004–11006.
- [142] a) S. H. Friedman, D. L. Decamp, R. P. Sijbesma, G. Srđanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506–6509; b) R. P. Sijbesma, G. Srđanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. Decamp, G. L. Kenyon, *ibid.* **1993**, *115*, 6510–6512; c) A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Shuster, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 767–779.
- [143] T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103–104.
- [144] H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265–266.
- [145] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. MacPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Morre, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537–541.
- [146] a) M. Maggini, A. Dono, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 845–856; b) N. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510–514.
- [147] P.-M. Allemand, G. Srđanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2780–2781.
- [148] H. Moriyama, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1185–1187.
- [149] A. Pénaud, A. Pérez-Benítez, R. Gleason V., E. Muñoz P., R. Escudero, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10392–10393.
- [150] U. Bilow, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 403–404.
- [151] B. Miller, J. M. Rosamilia, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 273–276.
- [152] W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, W. E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9580–9581.
- [153] C. A. Foss, D. L. Feldheim, D. R. Lawson, P. K. Dorhout, C. M. Elliott, C. R. Martin, B. A. Parkinson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L84–L86.
- [154] H. Kobayashi, H. Moriyama, A. Kobayashi, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3153–3154.
- [155] A. Pénaud, A. Pérez-Benítez, R. Escudero, C. Coulon, *Solid State Commun.* **1995**, *96*, 147–150.
- [156] a) P. Paul, Z. Xie, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4145–4146; b) P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolkskar, Y. Sun, C. A. Reed, *ibid.* **1995**, *117*, 2907–2914.
- [157] a) J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57; b) *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2303–2319.
- [158] a) R. H. Huang, M. K. Faber, K. J. Moeggenborg, D. L. Ward, J. L. Dye, *Nature* **1988**, *331*, 599–601; b) J. L. Dye, *Science* **1990**, *247*, 663–668; c) *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1555–1562; d) J. L. Dye, M. J. Wagner, G. Overney, R. H. Huang, T. F. Nagy, D. Tomanek, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7329–7336.
- [159] a) N. Mammano, M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6322–6324; b) R. K. Quinn, J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1374; c) J. O. Littlehailes, B. J. Woodhall, *Discuss. Faraday Soc.* **1968**, *45*, 187.
- [160] M. Takata, B. Umeda, E. Nishiobori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara, *Nature* **1995**, *377*, 46–49.
- [161] a) L. Echegoyen, Q. Xie, E. Pérez-Cordero, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 441–446; b) L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabrizzi, A. Poggy), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 115; c) E. Pérez-Cordero, R. Buigas, N. Brady, L. Echegoyen, C. Arana, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1222–1228.
- [162] M. J. Wagner, J. L. Dye, E. Pérez-Cordero, R. Buigas, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1318–1323.
- [163] a) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 977–979; b) A. G. Mottern, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 541.
- [164] R. S. Ross, P. Pincus, F. Wudl, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6169–6172.
- [165] C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1334–1344.
- [166] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754–2755.
- [167] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168.
- [168] J. C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 365–366.
- [169] F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086–6087.
- [170] a) L. E. Echegoyen, J. C. Hernandez, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 836–837; b) L. E. Echegoyen, L. Portugal, S. R. Miller, J. C. Hernandez, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4065–4068.
- [171] K. Wang, S. Muñoz, L. Zhang, R. Castro, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6707–6715.
- [172] I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6581–6586.
- [173] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Brüning, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
- [174] R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863–10864.
- [175] R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Morán, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5760–5761.
- [176] F. Szemes, D. Hesek, Z. Chen, S. W. Dent, M. G. B. Drew, A. J. Goulden, A. R. Graydon, A. Grieve, R. J. Mortimer, T. Wear, J. S. Weightman, P. D. Beer, *Inorg. Chem.* **1997**, *35*, 5868–5879.
- [177] a) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4936–4942; b) K. B. Simonsen, K. Zong, R. D. Rogers, M. P. Cava, J. Becher, *ibid.* **1997**, *62*, 679–686; c) Z.-T. Li, P. C. Stein, J. Becher, D. Jensen, P. Mørk, N. Svenstrup, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 624–633.
- [178] Siehe z.B.: a) B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; b) E. C. Constable, F. Heirtzler, M. Neuberger, M. Zehnder, *ibid.* **1997**, *119*, 5606–5617; c) D.-P. Funeriu, Y.-B. He, H.-J. Bister, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 673–678; d) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuberger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489–490, zit. Lit.
- [179] T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973–4982.
- [180] M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. Stevenson, P. M. Burbank, J. R. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 437–438.
- [181] U. Kirbach, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2518–2521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2380–2383.