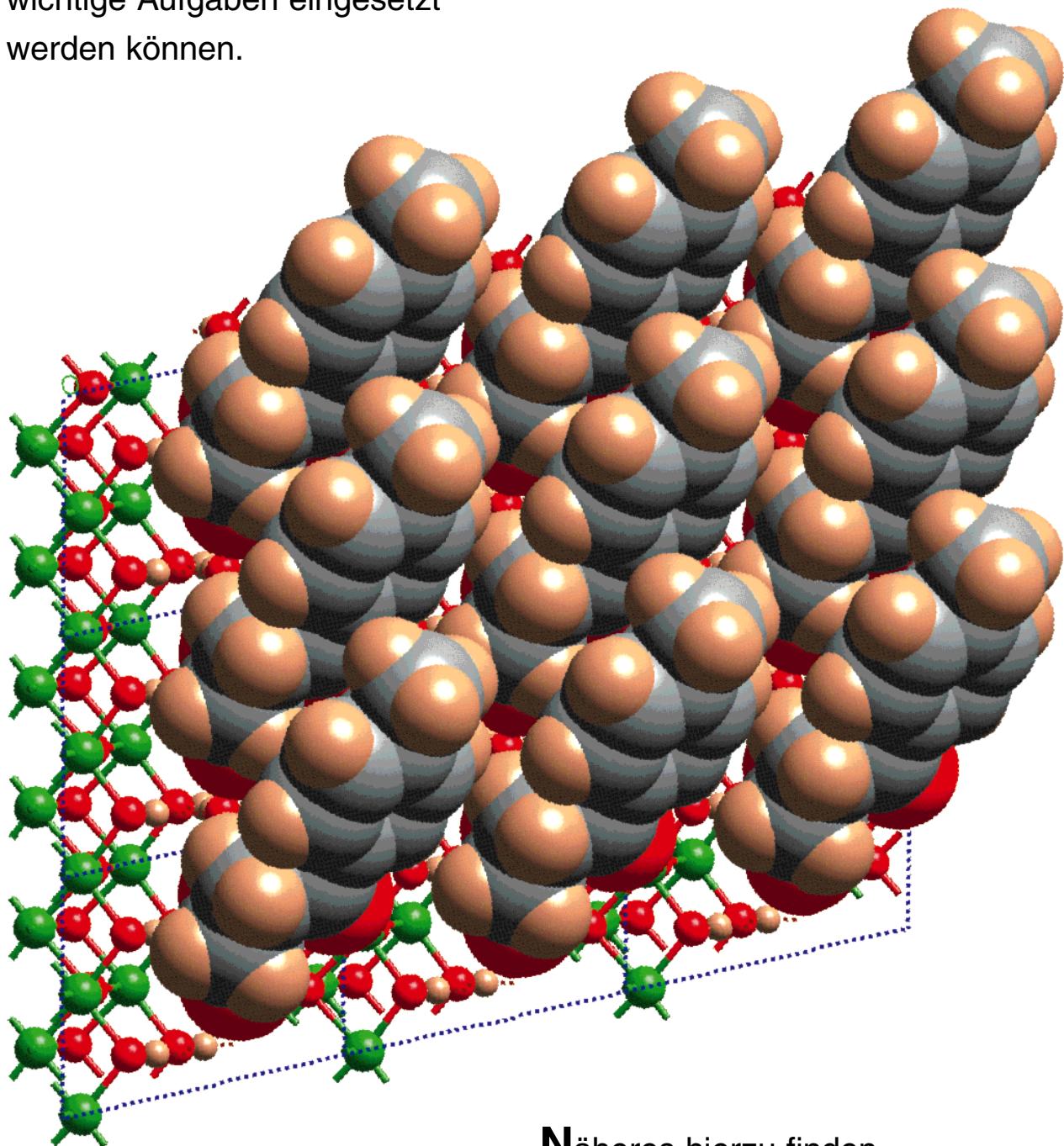


Der hier als Kalottenmodell gezeigte hydrophobe Film schützt Eisenoberflächen (Kugel-Stab-Modell) vor Korrosion. Die Schutzschicht wird durch ein elegantes, multifunktionelles organisches Additiv gebildet, womit deutlich wird, daß selbst einfache Verbindungen für technologisch wichtige Aufgaben eingesetzt werden können.



Näheres hierzu finden
Sie auf den folgenden Seiten.

**Modellierung von Oberflächenphänomenen:
Aufklärung der Wirkungsweise eines
Korrosionsschutzmittels mit Eisenpolyedern in
Käfigform****

Marcus Frey, Steven G. Harris, Jeremy M. Holmes,
David A. Nation, Simon Parsons, Peter A. Tasker,*
Simon J. Teat und Richard E. P. Winpenny*

Der Schutz von Metallen vor atmosphärischer Korrosion ist entscheidend für deren Verwendungsmöglichkeiten, z.B. als Konstruktionsmaterialien.^[1] Daher sind in den meisten Metallanstrichen Korrosionsschutzmittel als wesentliche Bestandteile enthalten.^[2] Dabei haben sich Chromate und andere anorganische Verbindungen als wirksam erwiesen, doch die Toxizität dieser Substanzen beschränkt ihren Einsatz und verlangt nach harmloseren Alternativen auf Basis organischer Verbindungen.^[3] Es ist zu erwarten, daß funktionalisierte Derivate dieser organischen Agentien eine gezielte Manipulation von Oberflächenstrukturen ermöglichen und z.B. eine Quervernetzung zu Polymerschichten schaffen könnten, womit eine verbesserte Haftung erreicht würde. Trotz der Bedeutung organischer Verbindungen zur Modifizierung von Oberflächen wurde bisher wenig untersucht, wie sie an oxidierte Metalloberflächen gebunden werden und warum scheinbar minimale Strukturveränderungen die Wirksamkeit entscheidend beeinflussen können. Wir beschreiben hier einen neuen Ansatz zur Modellierung relevanter Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Aktivstoff, um die Wirkungsweise bekannter Korrosionsschutzmittel zu verstehen. Dazu haben wir mehrere Polymetallkomplexe unter Verwendung bekannter organischer Verbindungen synthetisiert.

Um diesen neuen Ansatz zu veranschaulichen, haben wir ein hochwirksames Korrosionsschutzmittel von Ciba Specialty Chemicals verwendet. Der aktive Bestandteil, 3-(4-Methylbenzoyl)propionsäure (HL), findet Verwendung in Weichstahl-Anstrichen auf Wasserbasis. Man geht davon aus, daß er in seiner deprotonierten Form an oxidierte Eisenoberflächen bindet und einen passivierenden Film bildet. Ausführliche Tests dieses und verwandter Derivate als Korrosionsschutzmittel in Anstrichen ergaben,^[4] daß sowohl die Methylgruppe in der *para*-Position des aromatischen Rings als auch die Carbonylgruppe die Wirksamkeit dieser aktiven Verbindungen

gen gegenüber der von anderen organischen Verbindungen ohne die Ketofunktion und mit anderen aromatischen Substituenten und solchen in anderen Positionen entscheidend bestimmen.

Die Eisen-Modellkomplexe mit L⁻ wurden in Anlehnung an die von Lippard et al. beschriebenen Methode synthetisiert.^[5, 6] Es gibt zwei relevante Strukturmotive:^[7] Das erste ist ein zehnkerniger Ring aus Eisenatomen mit der Formel $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{L})]_{10}$ **1**, wobei die Eisen(III)-Zentren durch Methoxidgruppen und L⁻ verbrückt werden (Abb. 1). Zehnkernige Eisen(III)-Ringe mit Chloracetat-^[5] und Acetatliganden^[8] wurden bereits beschrieben. Das zweite Motiv, ein elfkerniger Käfig mit der Formel $[\text{Fe}_{11}(\text{O})_6(\text{OH})_6(\text{L})]_{15}$ **2** (Abb. 2), ist komplizierter und enthält sechs Eisenzentren (Fe3, Fe4, Fe6, Fe7, Fe9, Fe10), die zusammen ein trigonales Prisma bilden. Die dreieckigen Seiten dieses Prismas sind mit zwei (Fe1, Fe2), die rechteckigen Flächen mit drei weiteren Eisenatomen (Fe5, Fe8, Fe11) überkappt. Sechs μ_3 -Oxid-Sauerstoffatome liegen innerhalb des Metallpolyeders, während sich sechs μ_3 -Hydroxidgruppen auf der Oberfläche des Polyeders befinden. Jedes Eisenzentrum wird koordinativ durch Carboxylatliganden abgesättigt. Eine ähnliche Käfigstruktur ist bereits mit Benzoatliganden bekannt.^[6] Die Fe-O-Bindungslängen in **1** weisen keine Besonderheiten auf, in **2** sind die Fe-O(Oxid)-Bindungen allerdings deutlich kürzer als die Fe-O(Hydroxid)-Bindungen, was eine eindeutige Unterscheidung dieser beiden Bindungstypen ermöglicht. In beiden Strukturen weisen alle Eisenzentren annähernd oktaedrische Koordinationsgeometrien auf.

L⁻ ist in beiden Verbindungen ausschließlich über die Carboxylatfunktion an die Eisenatome gebunden, so daß 1,3-verbrückende Einheiten zwischen zwei Metallzentren entstehen. Die Ketofunktionen liegen nicht metallgebunden vor und haben auch sonst für die Struktur von **1** keine große Bedeutung. In **2** bindet der Ligand ebenfalls über die Carboxylatgruppe an das Metallzentrum, aber hier spielt nun die Ketofunktion eine wichtige Rolle. Bei vier der 15 Liganden bestehen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ketosauerstoffatom und einer verbrückenden Hydroxidgruppe der Käfigstruktur (Abb. 2). Aus den Strukturen der Modellkomplexe läßt sich schließen, daß die Ketofunktionalitäten in L⁻ die korrosionsverhindernde Wirkung verstärken, weil sie Hydroxidgruppen auf einer Metall-oxid-hydroxid-Oberfläche binden, während die Carboxylatgruppen mit den Metallatomen der Oberfläche wechselwirken. Diese einfache organische Verbindung ermöglicht so eine bifunktionelle Erkennung der Metalloberfläche. Um zu zeigen, daß es sich bei dieser speziellen Bindungsart nicht um die Folge von Kristallpackungseffekten handelt, wurde **2** auch aus EtOH kristallisiert und strukturell charakterisiert.^[7] Leider erhielten wir nur kleine Kristalle mit schlechten Streueigenschaften. Um überhaupt Meßdaten zu erhalten, mußte mit Synchrotronstrahlung gearbeitet werden, und selbst die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse waren von minderer Qualität. Der Käfig aus Metallatomen glich dem in aus MeCN kristallisiertem **2**; allerdings konnte die Struktur aufgrund des schlechten Datensatzes und der erheblichen Fehlordnung bezüglich der Solvensmoleküle nicht bis zur Konvergenz verfeinert werden. Daher seien an dieser Stelle

[*] Prof. P. A. Tasker, Dr. R. E. P. Winpenny, S. G. Harris, Dr. J. M. Holmes, Dr. D. A. Nation, Dr. S. Parsons
Edinburgh Centre for Surface Coordination Chemistry
Department of Chemistry, The University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-4743
E-mail: repw01@holyrood.ed.ac.uk

Dr. M. Frey
Ciba Specialties, Basel (Schweiz)

Dr. S. J. Teat
CCLRC Daresbury Laboratory
Daresbury, Warrington, Cheshire, WA4 4AD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von Ciba Specialty Chemicals, vom EPSRC (Großbritannien), von der Royal Society of London und von Zeneca Specialties gefördert. Wir danken Prof. W. Clegg für seine Hilfe bei der Synchrotron-Kristallstruktur-Untersuchung.

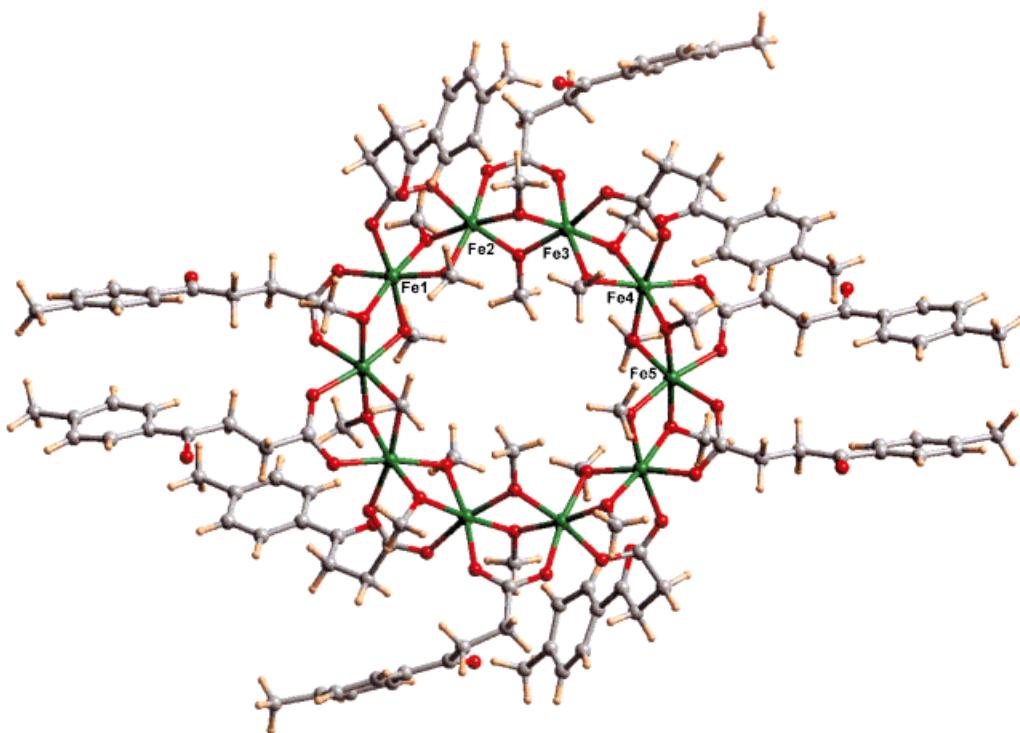


Abb. 1. Kristallstruktur von $[(\text{Fe}(\text{OMe})_2\text{L})]_{10}$. Die Bindung der Carboxylat-Kopfgruppe an die Eisenzentren ist deutlich zu sehen, ebenso, daß die Ketofunktion von L nicht an der Bindung an die Oberfläche beteiligt ist (Fe: grün, O: rot, C: grau, H: hellbraun; diese Farben werden entsprechend auch in Abb. 2–4 verwendet). Bindungslängen [\AA]: Fe-O(Methoxid) 1.962–2.000, Fe-O(L) 2.004–2.064 (0.012); Bindungswinkel [$^\circ$]: *cis*-Winkel an Fe 77.3–99.9, *trans*-Winkel an Fe 168.0–175.5 (0.5).

lediglich die Zellkonstanten der Einheitszelle angegeben, verbunden mit der wichtigen Erkenntnis, daß die Käfigstruktur unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel entsteht.

Der vorgeschlagene Wirkmechanismus wird durch die Ergebnisse von Computersimulation gestützt. Gemäß der

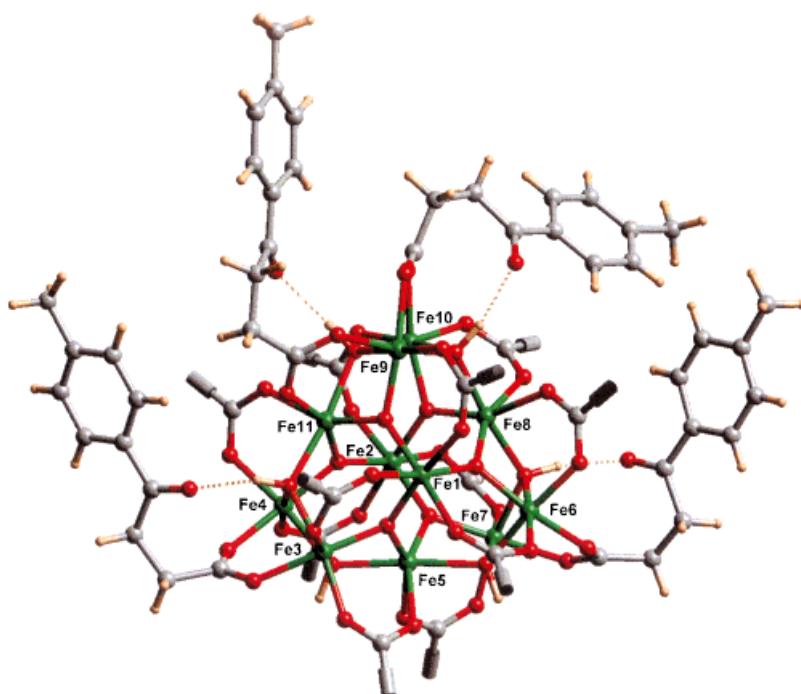


Abb. 2. Kristallstruktur von $[\text{Fe}_{11}(\text{O})_6(\text{OH})_6(\text{L})]_{15}$ mit Blickrichtung entlang der dreizähligen Achse des Metallpolyeders. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die organischen Reste von 11 der L^- -Liganden weggelassen. Die vier gezeigten Liganden L bilden Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) zu den Hydroxidgruppen, welche die Metallzentren verbrücken. Bindungslängen [\AA]: Fe-O(Oxid) 1.878–1.941, Fe-O(Hydroxid) 2.049–2.176, Fe-O(L) 1.936–2.158 (0.008); Bindungswinkel [$^\circ$]: *cis*-Winkel an Fe 75.9–109.3, *trans*-Winkel an Fe 154.6–177.4 (0.3).

Bravais-Friedel-Donnay-Harker-Theorie^[9] machen bei Lepidokrokit, dem am häufigsten auf Oberflächen anzutreffenden Eisen-oxid-hydroxid^[10] die Miller-Ebenen {010}, {021} und {110} 94 % der Gesamtoberfläche aus. Strukturvorhersagen für korrodierte Oberflächen sind schwer zu treffen, und statt

von den Annahmen, die zur Auswahl ebendieses Minerals führten, hätte man ebensogut auch von anderen ausgehen können; ähnliche Ergebnisse erhält man auch für die (001)-Ebene in Magnetit oder die (110)-Ebene in Goethit. Genau diese drei Phasen – Lepidokrokit, Magnetit und Goethit – werden in Rostproben gefunden.^[10] Parallel zur (021)-Ebene verlaufende Schichten enthalten Eisen(III)-Zentren sowie Hydroxidgruppen, ähnlich denen in **2**. An diese (021)-Oberfläche ist nun ein L^- -Molekül auf die selbe Bindungsart wie in **2** angelagert; die energetisch niedrigste Konformation des organischen Moleküls wurde berechnet (Abb. 3).^[11] Es ergibt sich, daß die Tolyllgruppe von L⁻ mit der Metallocid-Oberfläche einen Winkel von 48° bildet. Verwendet man diese Orientierung in der Simulation einer Monoschichtbelegung, so erhält man eine sehr gute Oberflächenbedeckung (Abb. 4) mit einer äußerst dichten Packung (ca. 50 \AA^2 pro L^-). Zwischen den L^- -Einheiten gibt es kaum Lücken, weshalb die Oberfläche hydrophob ist und somit das Ein- und Ausdringen korrosionsfördernder ionischer Stoffe verhindert wird. Fehlt die Methylgruppe in der *para*-Stellung des Tolyllringes, ist die Undurchlässigkeit dieser Barriere nicht mehr gegeben. Ebenso ist es weitaus schwieriger, bei anderem (z. B.

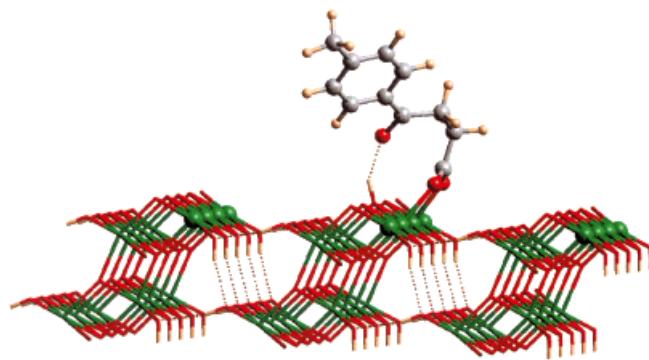


Abb. 3. Die Bindungsverhältnisse eines L^- -Moleküls an der Oberfläche von Lepidokrokit (abgeleitet aus den Bindungsverhältnissen in 2).

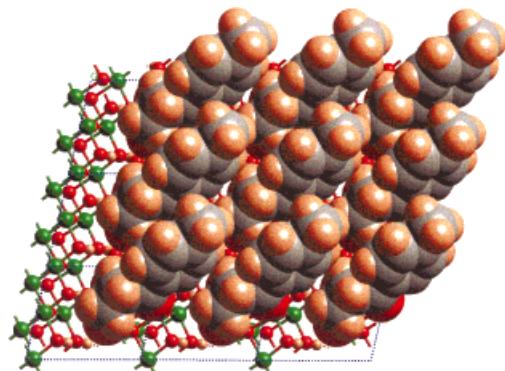


Abb. 4. Die Packung von neun L^- -Liganden auf der (021)-Oberfläche von Lepidokrokit auf der Grundlage der Bindungsverhältnisse in $[Fe_{11}(O)_6(OH)_6(L)]_{15}$. In dieser Darstellung befindet sich die Carboxylatgruppe jedes L^- -Liganden im linken unteren Bereich des Moleküls und die Methylgruppe im rechten oberen.

ortho- oder *meta*-) Substitutionsmuster den bifunktionellen Bindungsmodus und die enge Packung der Liganden auf der Oberfläche aufrecht zu erhalten, da sich die Substituenten benachbarter Moleküle gegenseitig abstoßen würden.

Der Ligand L^- ist somit ein äußerst eleganter, multifunktioneller Zusatz zu Korrosionsschutzmitteln, dessen Wirkungsweise sich aus drei Eigenschaften ableitet: 1) der Bindung der Carboxylat-Kopfgruppen an die Metallzentren, 2) Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketofunktionen und den Hydroxidgruppen der Metall-oxid-hydroxid-Oberfläche und 3) einer ausgesprochen guten Packung der organischen Moleküle auf dieser Oberfläche, wodurch sich eine einheitliche Schutzschicht bildet. Während die erste Funktion aus der bekannten Koordinationschemie von Carboxylaten vorhersehbar ist, konnten die beiden anderen Eigenschaften nur durch die Charakterisierung von Modellkomplexen einerseits und der Computersimulation der Wechselwirkungen zwischen Additiv und Oberfläche andererseits aufgeklärt werden.

Experimentelles

1: Eisennitrat-Hydrat (0.93 g, 2.3 mmol) wurde mit $Na(L)$ (0.49 g, 2.3 mmol) in $MeOH$ (20 mL) umgesetzt. Es wurde ein gelbes Pulver in 85 % Ausbeute isoliert. Nach Kristallisation aus $DMF/MeOH$ wurde eine kleine Menge an gelben Kristallen erhalten. Elementaranalyse (%: $C_{130}H_{170}Fe_{10}O_{30}$): gef. (ber.): C 50.51(50.30), H 5.54 (5.53).

2: Eisennitrat-Hydrat (3.23 g, 8.0 mmol) wurde mit $Na(L)$ (4.01 g, 18.7 mmol) in H_2O (100 mL) umgesetzt. Es wurde ein hellorangefarbenes Pulver in 90 % Ausbeute erhalten, welches als die dreikernige Verbindung $[Fe_3(O)(L)_6(H_2O)_3] \cdot L$ identifiziert wurde. Elementaranalyse (%: $C_{77}H_{83}Fe_3O_{25}$): gef. (ber.): C 58.68 (59.69) H 5.31 (5.23). Das Pulver wurde wieder in $MeCN$ (20 mL) gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung bildeten sich in einigen Tagen orangebraune Kristalle. Aus $EtOH$ (20 mL) konnte die Verbindung ebenfalls kristallisiert werden.

Eingegangen am 20. Juli 1998 [Z 12181]

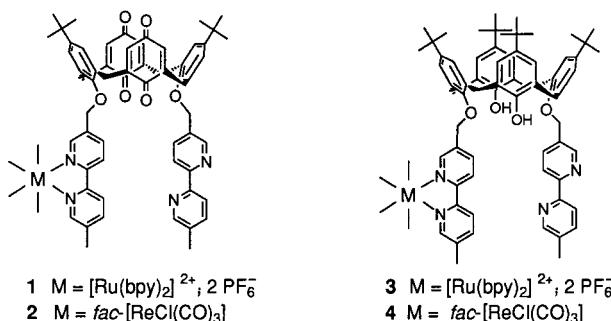
Stichwörter: Cluster • Eisen • Korrosion • Oberflächenchemie

- [1] T. W. Swaddle, *Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective*, Academic Press, London, **1997**.
- [2] K. Doren, W. Freitag, D. Stoye, *Water-Borne Coatings: The Environmentally Friendly Alternative*, Hanser/Gardner, Cincinnati, **1994**.
- [3] Yu. I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum, New York, **1996**.
- [4] Ciba Specialty Chemicals, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823.
- [6] S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1** · $MeOH$: $C_{131}H_{174}Fe_{10}O_{51}$, $M_r = 3123$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.537(4)$, $b = 18.856(6)$, $c = 19.392(7)$ Å, $\alpha = 101.23(2)$, $\beta = 105.36(2)$, $\gamma = 94.96(2)^\circ$, $V = 3605(2)$ Å 3 , $Z = 1$ (das Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum), $T = 150.0(2)$ K, Kristallabmessungen $0.49 \times 0.16 \times 0.16$ mm, $\mu(Mo_K\alpha) = 1.06$ mm $^{-1}$. – Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_4H_6O \cdot 3C_2H_3N \cdot 0.5H_2O$: $C_{175}H_{191}Fe_{11}N_3O_{58.5}$, triklin, $P\bar{1}$, orangefarbene Stäbchen, $a = 19.534(8)$, $b = 21.320(11)$, $c = 22.821(14)$ Å, $\alpha = 83.71(4)$, $\beta = 74.13(4)$, $\gamma = 80.67(3)^\circ$, $V = 9000(8)$ Å 3 , $Z = 2$, $T = 220.0(2)$ K, Kristallabmessungen $0.39 \times 0.27 \times 0.12$ mm, $\mu(Mo_K\alpha) = 0.94$ mm $^{-1}$. **2** wurde darüber hinaus auch aus $EtOH$ kristallisiert. – Kristallstrukturanalyse von **2** · 4.22 $EtOH$ · 1.22 Et_2O · 3.0 H_2O : $C_{178.32}H_{214.52}Fe_{11}O_{65.44}$, $M_r = 4019$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 20.786(3)$, $b = 22.024(3)$, $c = 22.247(3)$ Å, $\alpha = 74.133(3)$, $\beta = 79.199(3)$, $\gamma = 80.096(3)^\circ$, $V = 9544(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $T = 160.0(2)$ K, Kristallabmessungen $0.48 \times 0.10 \times 0.08$ mm, $\mu(Mo_K\alpha) = 0.89$ mm $^{-1}$. – Die Daten für **1** und **2** · $C_4H_6O \cdot 3C_2H_3N \cdot 0.5H_2O$ wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, ausgestattet mit einer Oxford-Cryosystems-Tieftemperatur-Apparatur, gemessen. Die Daten für **2** · 4.22 $EtOH$ · 1.22 Et_2O · 3.0 H_2O wurden mit einem Bruker-AXS-SMART-3-Kreis-Diffraktometer mit einer CCD-Camera an Station 9.8 der CCLRC-Daresbury-Synchrotron-Strahlungsquelle gemessen. Eine Absorptionskorrektur mit ψ -Scan-Daten wurde bei **1** durchgeführt (min./max. Transmission für **1**: 0.455/0.585). Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SIR92, A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343) und durch iterative ΔF -Synthesecyclen und Volle-Matrix-kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL, Bruker AXS) vervollständigt. Die Wasserstoffatome wurden in den ersten beiden Strukturen auf idealisierte Lagen als Reiter auf den jeweiligen C-Atomen einbezogen ($U(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ für aromatische H-Atome und $U(H) = 1.5 U_{eq}(C)$ für Methyl-H-Atome). In den ersten beiden Strukturen wurden fehlgeordnete und teilgewichtete Lösungsmittel-moleküle im Gitter gefunden, welche als $MeOH$ in **1** und als Et_2O , $MeCN$ sowie H_2O in **2** modelliert wurden. Alle Nichtwasserstoffatome in den Käfigen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert: für **1**: 564 Parameter, $wR2 = 0.3773$ für 9265 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 45^\circ$), $R1 = 0.1257$ für 3919 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F)$, max./min. Restelektronendichte 0.596/ − 0.589 e Å $^{-3}$; für **2**: 2160 Parameter, $wR2 = 0.2501$ für 19121 unabhängige Reflexe ($2\theta \leq 42^\circ$), $R1 = 0.0872$ für 10180 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F)$, max./min. Restelektronendichte 0.907/ − 0.627 e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102414, -102415 und -102416“ beim Cambridge Crystallography Office eingetragen.

- phic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825.
- [9] R. Docherty, K. J. Roberts, E. Dowty, *Comput. Phys. Commun.* **1988**, *51*, 423, zit. Lit.
- [10] S. Music, D. Dragicevic, S. Popovic, I. Czako-Nagy, *Croat. Chem. Acta* **1995**, *68*, 315.
- [11] Alle Rechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Indigo2-Workstation mit dem BIOSYM/MSI-Molecular-Modeling-Programmpaket Cerius2 durchgeführt. Die Bravais-Friedel-Donnay-Harker-Rechnungen sagten voraus, daß für einen Lepidokrokit-Einkristall die Oberfläche vier Miller-Ebenen enthält: {010} (auf 42.61 % der Gesamt-oberfläche), {021} (29.04 %), {110} (22.83 %), {111} (5.52 %). Auf der {010}-Ebene konnten keine geeigneten Carboxylat-Bindungsstellen gefunden werden, daher wurde für die folgenden Rechnungen die {021}-Ebene verwendet. Die simulierte Spaltung eines Kristalls parallel zur {021}-Ebene resultiert in einem Oberflächenmodell mit parallelen Reihen von abwechselnd μ_3 -Hydroxid-Anionen und fünf-fach koordinierten, quadratisch-planaren Metallzentren. L^- wurde dann an benachbarte Eisenatome angelagert, wodurch sich die Carbonylgruppe bis auf die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung einer nahegelegenen μ_3 -Hydroxidgruppe näherte. Die Konformation mit der geringsten Energie für L^- wurde berechnet, wobei der O-O-Abstand der O-H \cdots O(Keton)-Wasserstoffbrückenbindung mit 2.9 Å fixiert war. Diese Konformation wurde schließlich benutzt, um eine Belegung der Oberfläche mit L^- zu berechnen, wie in Abb. 4 gezeigt. Dabei bedeckt ein L^- -Molekül bei einer Monoschichtbelegung eine Fläche von 50 Å².

Befinden sich die Redoxgruppen an den Enden flexibler Kohlenwasserstoffketten, so hängt die Geschwindigkeit des lichtinduzierten Elektronentransfers von deren Konformation ab^[5-7] und wird bei vollständig gestreckter Konformation am kleinsten sein. Wenn sich die Konformation von außen steuern läßt, kann man somit einen reversiblen optoelektronischen Schalter bauen. Wir beschreiben hier einen solchen künstlichen Tropismus, bei dem ein flexibles Molekül nach Bindung von Kationen gestreckt wird und sich die ursprüngliche Lumineszenz des Chromophors wieder einstellt, da der Elektronentransfer vorzugsweise aus der geschlossenen Konformation heraus stattfindet.

Beim Aufbau eines hierfür geeigneten Systems muß man darauf achten, daß drei Bauelemente kooperieren können, nämlich ein elektronenreicher Chromophor, ein Elektronen-acceptor und ein Chelatligand, die so miteinander über eine Überstruktur verbunden sind, daß der Chelatligand zwischen den redoxaktiven Einheiten gehalten wird. Die hierfür erforderlichen Bedingungen erfüllen die beiden Calix[4]dichinone **1** und **2**, die eine 2,2'-Bipyridin(bpy)-Einheit enthalten sowie eine $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ - bzw. *fac*- $[\text{Re}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ -Einheit. Sie und die Vergleichsverbindungen, die entsprechenden Calix[4]arene **3** und **4**, wurden hergestellt, indem die metallfreien Makrocyclen^[8, 9] mit der Metalleinheit unter Rückfluß erhitzt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt wurden.



Die *tert*-Butylgruppen erzwingen eine *syn*-Konformation für die bpy-Einheiten. ¹H-NMR-Untersuchungen an **1** und **2** deuten allerdings darauf hin, daß die Chinoneinheiten bei Raumtemperatur durch die Ringebene des Makrocyclus rotieren, was bei Calix[4]dichinonen üblich ist.^[10] Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** sind die Signale (Paare von AB-Dubletts) der Brückenmethylengruppen des Calixarenteils sehr deutlich zu erkennen, ebenso die beiden AB-Dubletts für die Oxymethylengruppe in Nachbarschaft zur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ -Einheit. Das Spektrum spricht für eine *cone*-Konformation, die auch aus dem ¹³C-NMR-Spektrum hervorgeht ($\delta = 34.0$ und 33.9 für die Brückenmethylene-C-Atome).^[11] Die Phenol-derivate **3** und **4** enthalten zwar dieselben Chromophore wie **1** und **2**, aber nicht deren elektronenaffine Chinoneinheiten.

Bei der Belichtung von **3** oder **4** in entgastem Acetonitril beobachtet man eine Phosphoreszenz mit einem Maximum ($\lambda_{\text{Lum.}}$) bei ca. 600 nm (Tabelle 1). Der angeregte Triplettzustand klingt nach einer Kinetik erster Ordnung ab, so daß die Lebensdauer (τ_T) leicht zu messen ist. Die Quantenausbeute der Gesamtemission ($\Phi_{\text{Lum.}}$) wurde durch Integration des korrigierten Lumineszenzspektrums bestimmt. Die meßbare

Elektrostatically controlled intramolecular electron transfer in Calix[4]dichinones, which contain a chromophore

Muriel Hissler, Anthony Harriman,* Pierre Jost,
Georges Wipff and Raymond Ziessel*

Der Elektronentransfer gehört zu den wenigen Prozessen, die mit der Desaktivierung eines kurzlebigen angeregten Zustandes konkurrieren können; dies erleichtert den Aufbau von Vorrichtungen, die als Chemosensoren, bei der Signalerkennung oder bei der Datenverarbeitung genutzt werden können.^[1-3] Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers nimmt mit abnehmendem Abstand der Reaktanten zu und erreicht ein Maximum, wenn sich deren Orbitale berühren.^[4]

[*] Prof. A. Harriman, Dr. R. Ziessel, M. Hissler
Laboratoire de Chimie, d'Électronique
et de Photonique Moléculaires
Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 388-41-68-25
E-mail: harriman@chimie.u-strasbg.fr
ziessel@chimie.u-strasbg.fr

Dr. P. Jost, Prof. G. Wipff
Laboratoire de Modélisation et Simulation Moléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

[**] Diese Arbeit wurde von der ECPM, der CNRS und der Royal Society of London gefördert. Wir danken der Johnson Matthey PLC für wertvolle Metallsalze.