

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. Winpenney, *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. Dragcevic, 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 Gesamtoberfläche), {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...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.

Elektrostatisch kontrollierter intramolekularer Elektronentransfer in Calix[4]dichinonen, die einen Chromophor enthalten**

Muriel Hissler, Anthony Harriman,* Pierre Jost, Georges Wipff und 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]

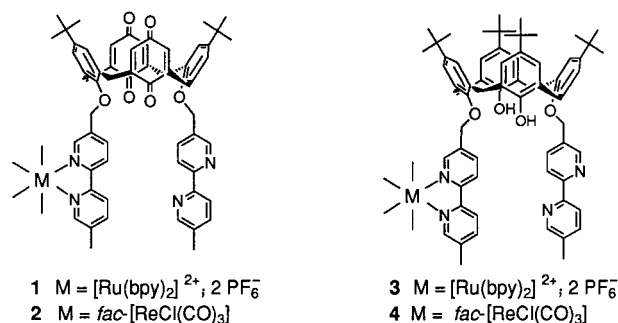
[*] Prof. A. Harriman, Dr. R. Ziessel, M. Hissler
Laboratoire de Chimie, d'Electronique
et de Photonique Moléculaires
Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 388-41-68-25
E-mail: harriman@chimie.u-strasbg.fr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

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 [Ru^{II}(bpy)₃]- bzw. *fac*-[ReCl(CO)₃(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 Makrocyclen 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 [Ru(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 Phenolderivate **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 (λ_{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 (Φ_{Lum}) wurde durch Integration des korrigierten Lumineszenzspektrums bestimmt. Die meßbare

Tabelle 1. Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften von **1–4** in entgastem Acetonitril bei 20 °C.

Verb.	$\lambda_{\text{Lum.}}$ [nm] ^[a]	$\Phi_{\text{Lum.}}$ ^[b]	τ_{T} [ns] ^[c]	E_{red} ^[d]	E_{ox} ^[e]	ΔG° [eV] ^[f]
1	630	0.0004	6	−0.73 (72)	1.22 (72)	−0.26
1 ·Ba ²⁺	635	0.057	740	−0.59 (irr.)	–	−0.31
2	610	0.0004	5	−0.75 (89)	1.32 (irr.)	−0.28
2 ·Ba ²⁺	610	< 0.0001	0.085	−0.15 (irr.)	–	−0.78
3	625	0.085	1100	−1.43 (80)	1.35 (70)	> 0.6
4	615	0.0030	45	−1.35 (89)	1.36 (irr.)	> 0.6

[a] Phosphoreszenzmaximum, ± 5 nm. [b] Emissionsquantenausbeute, $\pm 15\%$. [c] Triplettlebensdauer, $\pm 5\%$. [d] Reduktionspotential [V gegen SCE], ± 15 mV, gemessen mit Ferrocen als internem Standard ($E_{\text{red}} = 0.32$ V gegen SCE, $\Delta E_{\text{p}} = 64$ mV). Der Betrag der Aufspaltung zwischen den anodischen und kathodischen Peaks ist in Klammern angegeben; irr. bedeutet irreversibel. [e] Reduktionspotential für die Oxidation des Metallzentrums [V gegen SCE], ± 15 mV. [f] Thermodynamische Triebkraft für den lichtinduzierten Elektronentransfer, ± 0.05 eV.

Phosphoreszenz von **1** und **2** ist gering, und die Lebensdauer ihrer Triplettzustände ist kürzer als die der entsprechenden Phenolderivate (Tabelle 1). Die Lumineszenzlöschung von **1** und **2** kann man auf einen lichtinduzierten Elektronentransfer des Metallkomplexes im Triplettzustand zum benachbarten Chinon zurückführen. Die thermodynamische Triebkraft (ΔG°) solcher Reaktionen läßt sich aus cyclovoltammetrischen^[12] und lumineszenzspektroskopischen Messungen nach Gleichung (1) abschätzen; dabei ist E_{T} die Triplettenergie des Metallkomplexes, ΔZ die Differenz der elektrischen Ladungen des Radikalpaars und der Reaktanten, ϵ_{s} die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und R der Abstand zwischen dem Ru^{II}- bzw. Re^I-Kation und dem Chinonzentrum im Augenblick des Elektronentransfers.

$$\Delta G^\circ = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{T}} + \frac{\Delta Z e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{s}}R} \quad (1)$$

Für die Berechnung nimmt man an, daß der Elektronentransfer vorzugsweise unter Kontakt der Orbitale stattfindet, für R erscheint daher 8 Å plausibel. E_{ox} und E_{red} sind Ein-Elektronen-Reduktionspotentiale des Metallzentrums bzw. des Chinons (Tabelle 1). Wo im Cyclovoltammogramm irreversible Stufen beobachtet wurden, dienten die Peakpotentiale zur Abschätzung von ΔG° . Die erhaltenen ΔG° -Werte sind mäßig (Tabelle 1), doch liegen sie in einem annehmbaren Bereich für einen schnellen Elektronentransfer bei Orbitalkontakt, zumal wir einen schnellen Elektronentransfer entlang den Bindungen zwischen den Reaktanten nicht in Betracht ziehen.^[4]

Moleküldynamik(MD)-Simulationen für **1** in Acetonitril zufolge besteht ein Kontakt der Orbitale der an das Metallion koordinierten bpy-Liganden und der der Chinoneinheiten des Makrocyclus, der eine 1,3-*alternate*-Konformation einnimmt (Abb. 1 oben). Ein Elektronentransfer über den Raum ist gegenüber einem Transfer über Bindungen bevorzugt, da vom Metallzentrum im Triplettzustand Ladung selektiv auf die daran komplexierten, unsubstituierten bpy-Liganden übertragen werden kann und weil die elektronischen Eigenschaften des Molekülteils zwischen Donor und Acceptor hierfür ungeeignet sind.^[13] Außerdem sprechen die Ergebnisse der MD-Simulationen dafür, daß sich einer dieser bpy-Liganden fast cofacial und sehr nahe über einer Chinonein-

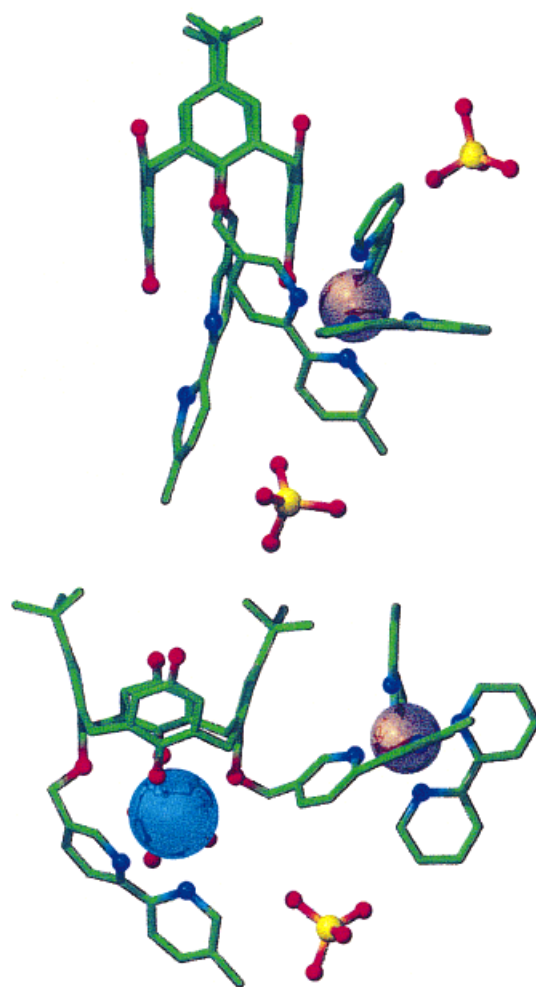


Abb. 1. Energieminimierte Konformationen von **1** (oben) und **1**·Ba²⁺ (unten) in Acetonitril. In Abwesenheit von Ba²⁺ oder anderen Kationen ergeben sich zahlreiche Konformere im dynamischen Gleichgewicht. Die oben gezeigte Struktur entspricht der günstigsten Konformation für einen schnellen Elektronentransfer.

heit befindet (Abb. 1 oben). Dies ist für einen schnellen Elektronentransfer (hin und zurück) besonders günstig.^[14] Für **2** ist der Elektronentransferpfad unklar; Wechselwirkungen über Bindungen haben möglicherweise einen gewissen Anteil am Gesamtprozeß. Laser-Blitzlichtphotolysen an **1** und **2** mit einer Zeitauflösung im Picosekundenbereich bestätigen die kurze Lebensdauer dieser Triplettzustände. Die erwarteten Redoxprodukte konnten allerdings bei dieser Zeitauflösung nicht nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, daß die Ladungsrekombination weitaus schneller ist als die Ladungstrennung.

Eine Zugabe z.B. von KClO₄ oder Ba(ClO₄)₂ zu einer entgasten Lösung von **3** oder **4** in Acetonitril hatte keine Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften der Metallkomplexeinheiten. Beim Rhenium(II)-Komplex **2** bewirkte eine Salzzugabe allerdings die Löschung der Restphosphoreszenz, und in Gegenwart eines Überschusses an Ba(ClO₄)₂ verringerte sich die Triplettlebensdauer auf 85 ± 5 ps. Außerdem ergaben Transientenabsorptionsspektren nach Laseranregung von **2** ($\lambda = 355$ nm, Halbwertsbreite = 25 ps) in Gegenwart von Ba(ClO₄)₂ (5 mM), daß der zuerst entstandene Triplettzustand des Rhenium(II)-Komplexes mit

einer Lebensdauer von ca. 90 ps zu einem Radikationenpaar zerfällt, das wiederum mit einer Lebensdauer von 175 ± 25 ps nach einer Kinetik erster Ordnung in den Grundzustand übergeht. Bariumionen begünstigen die Bildung des Radikationenpaars durch intramolekularen Elektronentransfer vom Triplettzustand des Rhenium(II)-Komplexes auf eine Chinoneinheit, da sie zu einem wesentlichen Anstieg von ΔG° führen: $E_{\text{red}} (-0.75$ V gegen SCE) wird durch die Komplexbildung von Ba^{2+} um etwa 600 mV positiver^[12] (Tabelle 1). Folglich steigt die Geschwindigkeit des intramolekularen Elektronentransfers ($k_{\text{ET}} \approx 1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) nach Kationenbindung um das 70fache entsprechend Gleichung (2), wobei τ_{T}^0 und τ_{T}^0 der Lebensdauer des Triplettzustands von **2** bzw. **4**

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{T}}^0} - \frac{1}{\tau_{\text{T}}^0} \quad (2)$$

nach Kationenbindung in Gegenwart eines Überschusses der Kationen entspricht. Die nachfolgende Ladungsrekombination ist langsamer ($k_{\text{ET}} \approx 5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$); dieser Prozeß läuft wegen des hohen Energiebetrages ($\Delta G^\circ \approx -1.5$ eV), der sich auf die Schwingungsmoden verteilen muß, vermutlich im „inversen Marcus-Bereich“^[15] ab.

Bemerkenswerterweise resultiert die Zugabe eines Kations zu einer Lösung von **1** in entgastem Acetonitril (Abb. 2) in einer bis zu einem Plateau zunehmenden Phosphoreszenzausbeute L , bei dem sich dann schließlich die Lumineszenzaus-

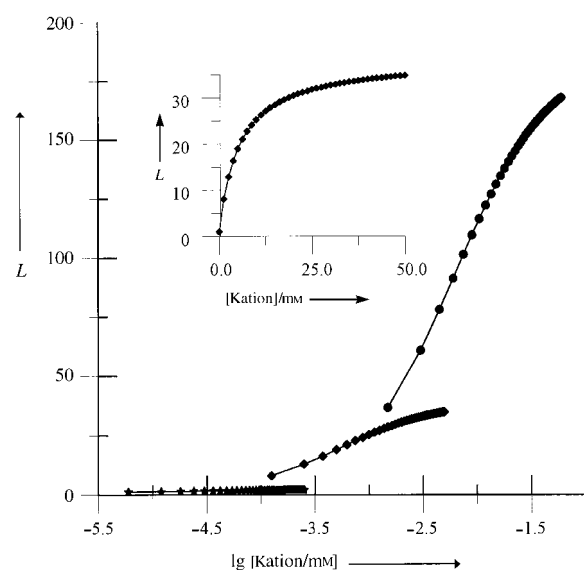


Abb. 2. Auswirkung der Zugabe von HClO_4 (*), KClO_4 (◆) und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (●) zu **1** auf die Phosphoreszenzausbeute L (in entgastem Acetonitril in Gegenwart von 0.2 M NBu_4ClO_4 bei 20°C). Die Kurven wurden durch nichtlineare Regression der Meßwerte gemäß Gleichung 3 erhalten (Parameter in Tabelle 2). Der Einschub entspricht der Titrationskurve mit KClO_4 in nichtlogarithmischer Darstellung und zeigt, wie das Plateau erreicht wird.

beute L_∞ der des phenolischen Derivats (P^0) nähert, sie jedoch nie ganz erreicht. Viele andere Kationen verhalten sich qualitativ ähnlich (Tabelle 2). Das Kation hat allerdings in keinem der Fälle einen nennenswerten Einfluß auf das Absorptionsspektrum von **1**. Die Titrationskurve für die

Tabelle 2. Eigenschaften der 1:1-Komplexe von **1** mit Kationen bei 20°C in entgastem Acetonitril in Gegenwart von NBu_4ClO_4 (0.2 M).

Kation ^[a]	$K [\text{M}^{-1}]$ ^[b]	$\tau_{\text{T}} [\text{ns}]$ ^[c]	L_∞/P^0 ^[d]	$k_{\text{ET}} [10^6 \text{ s}^{-1}]$ ^[e]
–	–	6	0.003	250
H^+	15 850	9	0.008	110
Li^+	420	160	0.16	5.3
Na^+	400	160	0.15	5.3
K^+	185	155	0.14	5.5
H_4NH^+	160	130	0.10	6.8
Me_4N^+	8	210	0.21	3.9
Ca^{2+}	22	680	0.62	0.56
Ba^{2+}	16	740	0.67	0.44
Sr^{2+}	12	725	0.65	0.47
Cd^{2+}	30	720	0.66	0.48

[a] Als Perchlorat, in einigen Fällen mit Hydratwasser. [b] Stabilitätskonstante für die Bildung eines 1:1-Komplexes aus üblichen Lumineszenzmessungen, $\pm 7\%$. [c] Triplettlebensdauer des Komplexes, $\pm 10\%$. [d] Verhältnis der Quantenausbeuten für die Komplexe von **1** und **3** aus Steady-state-Lumineszenzmessungen, $\pm 10\%$. [e] Geschwindigkeitskonstante für den intramolekularen Elektronentransfer im Komplex, $\pm 15\%$.

Lumineszenz ließ sich nach Gleichung (3) auswerten. Dabei ist L_0 die Lumineszenzausbeute ohne Kation und K die Bindungskonstante für einen 1:1-Komplex.

$$\frac{1}{L_0 - L} = \frac{1}{L_0 - L_\infty} + \frac{1}{K [\text{Kation}] (L_0 - L_\infty)} \quad (3)$$

Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen ergaben, daß nach der Zugabe eines Kations eine langlebige Spezies entsteht, deren gemessene Triplettlebensdauer (τ_{T}^0) dem Wert für **3** (Tabelle 2) nahekommt. Die Komplexbildung eines Kations führt zu einer verstärkten Lumineszenz des Ruthenium(II)-Komplexes, ganz anders als bei **2**. Im Fall von $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ löscht ein Überschuß des Kronenethers [18]Krone-6, der Kationen weitaus besser komplexieren kann,^[16] die Lumineszenz von **1**· Ba^{2+} , weil dabei das Kation maskiert wird.

Monokationen zeichnen sich durch relativ hohe Bindungskonstanten und eine Triplettlebensdauer von ca. 150 ns aus, Dikationen bilden hingegen weniger stabile Komplexe, deren Triplettlebensdauer bei etwa 700 ns liegt (Tabelle 2). Protonen neigen dazu, an die freie bpy-Einheit von **1** zu binden, haben aber nur einen geringen Effekt auf die photophysikalischen Eigenschaften (Abb. 2). Cyclovoltammetrische Messungen an **1** in Acetonitril ergaben für E_{red} der Chinoneinheit^[12] einen Anstieg um ca. 140 mV als Folge der Bindung von Bariumionen, was auch zu einem leicht negativeren Wert von ΔG° führt (Tabelle 1). Auf der Grundlage einfacher thermodynamischer Betrachtungen würde man eine solche Zunahme der Phosphoreszenz als Folge einer Kationenbindung nicht erwarten.

Ausführliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sowie MD-Simulationen am Komplex mit $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ deuten daraufhin, daß das Kation am „lower rim“ des Calix[4]dichinon-Rezeptors^[17] bindet; dort wird es durch die vier Sauerstoffatome und die beiden Stickstoffatome des freien bpy-Liganden gebunden („lower rim“ bezeichnet den nicht durch *tert*-Butylgruppen funktionalisierten Rand des „Kelches“). Mit der Bindung des Kations wird der Makrocyclen in eine cone-Konformation gezwungen und die $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]$ -Einheit weggedreht (Abb. 1 unten). Damit wird der Kontakt der Reaktanten über ihre Orbitale eingeschränkt, und eine cofaciale Ausrichtung mit

weitgehender Annäherung ist nicht mehr möglich. Auf Basis der MD-Simulation schätzen wir den maximalen Abstand von Kante zu Kante zwischen der Chinon- und der bpy-Einheit auf ca. 5 Å; demnach hätten in der vollkommen gestreckten Konformation ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle zwischen den Reaktanten Platz (Abb. 1). Wenn man für das Tunneln eines Elektrons durch den Raum einen Dämpfungsfaktor^[4] von ca. 1.2 Å^{-1} annimmt, folgt daraus für das gestreckte Supramolekül ein Absinken der Geschwindigkeit des Elektronentransfers um das 650fache. Dies ist eine nur grobe Schätzung; außerdem wird ΔG° bei der Kationenbindung negativer, und damit geht eine Umorientierung des gesamten Moleküls mit einem größeren Abstand der Reaktanten einher. Somit ist der beobachtete Wert für k_{ET} in einem Bereich, den man für ein Tunneln des Elektrons durch den Raum erwarten würde.

Die mit der Kationenbindung an **1** einhergehende drastische Abnahme von k_{ET} lässt sich folglich auf eine elektrostatisch bedingte Konformationsänderung zurückführen, mit der eine räumliche Trennung der Reaktanten verbunden ist und die den Makrocyclen in die *cone*-Konformation zwingt.^[18–20] Die Zunahme der Emission hängt lediglich von der elektrischen Ladung des Kations ab, dabei ist der Wert für k_{ET} bei Dikationen ca. zehnmal kleiner als bei Monokationen, allerdings ist der Effekt der Protonen ungewöhnlich schwach

(Abb. 2). Die Zunahme der Lumineszenz ist reversibel, wie in Abbildung 3 oben für die schrittweise Zugabe von [18]Krone-6 zu $1 \cdot \text{K}^+$ gezeigt ist. Sowohl Komplexbildung als auch Dekomplexbildung sind dabei schnelle Reaktionen: Nach Stopped-flow-Messungen beträgt die Geschwindigkeitskonstante für die Komplexbildung von Sr^{2+} durch **1** in Acetonitril ca. $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die nachfolgende, durch [18]Krone-6 induzierte Dekomplexbildung ca. $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 3 unten).

Experimentelles

Die Synthese und die Charakterisierung von **1–4** werden in einer ausführlichen Zuschrift beschrieben. **1**: Elektrospray-MS (CH_3CN): m/z : 1487.6 [$M - \text{PF}_6$]⁺, 671.1 [$M - 2\text{PF}_6$]²⁺; FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1654 cm^{-1} (s, Carbonyl); UV/Vis (CH_3CN): λ (ϵ) = 451 (14400), 288 (116500), 251 nm (81800); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$ (M_r = 1632.51): C 58.86, H 4.45, N 6.86; gef.: C 58.70, H 4.23, N 6.75.

Die Messung der Lebensdauern erfolgte mit einer Laseranregung bei 440 nm und anschließender zeitkorrelierter Einzelphotonenmessung bei 620 nm. Laser-Blitzlichtphotolysen wurden mit einem 25-ps-Laserpuls (Anregung bei 355 oder 440 nm) und nachfolgender Pump-probe-Technik durchgeführt. Alle Messungen erfolgten mit optisch dünnen Lösungen der Calix[4]arene und -chinone in entgastem Acetonitril. Die Bindungskonstanten wurden mit dem Programm SPECFIT ermittelt. Reaktionsgeschwindigkeiten für die Komplexbildung und Dekomplexbildung wurden mit der Stopped-flow-Methode bei 20 °C in Acetonitril in Gegenwart von NBu_4ClO_4 (0.1 M) gemessen unter Bedingungen für eine Reaktion pseudoerster Ordnung, dabei wurde der Gang der Lumineszenz verfolgt. MD-Simulationen (Simulationsdauer 500 ps) wurden mit AMBER4.0 ausgeführt für Acetonitril als Lösungsmittel. Die Wechselwirkungen mit den Barium- und Rutheniumionen und alle anderen nichtbindenden Wechselwirkungen werden durch ein 1-6-12-Potential erfasst, wobei die elektrostatischen Kräfte durch das Coulomb-Gesetz beschrieben werden mit Atomladungen aus Ab-initio-Rechnungen für die Chinon-, Anisol- und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Einheit. Reduktionspotentiale wurden cyclovoltammetrisch gemessen mit Pt-Scheiben als Arbeits- und Gegenelektrode und einer gegen Ferrocen/Ferrocenium kalibrierten SCE-Referenzelektrode.

Eingegangen am 8. Juni 1998 [Z11956]

Stichwörter: Calixarene • Elektronentransfer • Elektrostatische Wechselwirkungen • Lumineszenz • Through-space-Wechselwirkungen

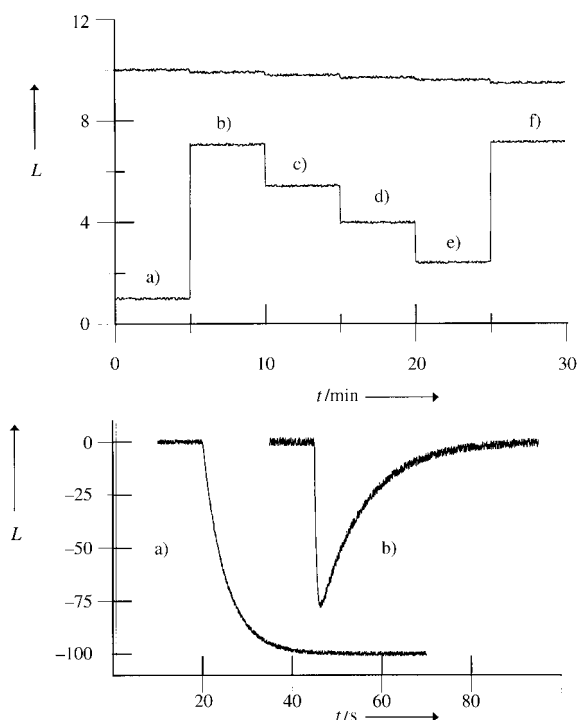


Abb. 3. Oben: Die untere Kurve zeigt die Phosphoreszenzintensität L von **1** ($20 \mu\text{M}$) als Funktion der Zeit t in entgastem Acetonitril in Gegenwart von $0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$ a) vor der Kationenzugabe und b) nach Zugabe von 1 mM KClO_4 . c) – e) Intensität nach Zugabe von 0.3 , 0.3 bzw. $0.4 \text{ mM [18]Krone-6}$; f) Intensität nach hieran anschließender Zugabe von 1 mM KClO_4 zur Mischung. Die obere Kurve wurde beim entsprechenden Experiment mit **3** erhalten, wobei die (geringen) Verdünnungsfehler nicht berücksichtigt sind. Unten: Kinetische Messungen. a) Die Geschwindigkeit des Auftretens von Phosphoreszenz nach schneller Injektion einer $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung (5 mM) in eine Lösung von **1** ($10 \mu\text{M}$) in entgastem Acetonitril in Gegenwart von $0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$. b) Dekomplexbildung nach Injektion einer [18]Krone-6-Lösung (1 mM) in diese Lösung.

- [1] A. W. Czarnik in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition* (Hrsg.: A. W. Czarnik), ACS Symp. Ser. **1992**, 538, 1.
- [2] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunatne, T. Gunlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- [3] P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71.
- [4] a) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440; b) J. R. Miller, *Nouv. J. Chim.* **1987**, 11, 83.
- [5] A. Harriman, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1107.
- [6] M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, A. Harriman, J. R. Schoonover, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3768.
- [7] D. Goztola, B. Wang, M. R. Wasielewski, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 102, 71.
- [8] G. Ulrich, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6299.
- [9] H. Cano-Yelo Bettega, J.-C. Moutet, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 406, 247.
- [10] A. Casnati, E. Cornelli, M. Fabbri, V. Bocchi, G. Mori, F. Ugozzoli, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Pochini, R. Ungaro, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, 112, 384.
- [11] C. Jamie, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sánchez, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3372.
- [12] Calix[4]dichinon ohne angeordneten Metallkomplex wird in vier aufeinanderfolgenden Ein-Elektronenschritten reduziert, dabei wer-

den zuerst die beiden π -Radikalanionen und dann die π -Dianionen gebildet. Die einzelnen Chinoneinheiten verhalten sich, bedingt durch Coulomb-Effekte, elektrochemisch unterschiedlich. Eine Zugabe von $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ hebt diesen Effekt auf, zumindest für die Bildung der π -Radikalanionen, und stabilisiert die entstehende negative Ladung durch Bildung von Ionenpaaren. Diese Stabilisierung beträgt etwa 490 meV und entspricht der Differenz der Stabilitätskonstanten für die Bindung von Kationen an die Chinone und ihre π -Radikalanionen. Bei einem Kationenüberschuß ist die elektrochemische Reduktion irreversibel, wobei das gebundene Kation oder ein Kation aus der Lösung an der Ionenpaarbildung beteiligt sein kann. Ähnlich verhält sich **1**, allerdings ist das Potential hier lediglich um ca. 140 meV verschoben, was nahelegt, daß die Änderung der Stabilitätskonstante beim Übergang vom Chinon zum π -Radikalanion geringer ist, vermutlich, weil die Chinon-O-Atome bereits an der Komplexbildung beteiligt sind und/oder weil der dikationische Donor eine zusätzliche Ionenpaarbildung verhindert. Für **2** beträgt die Stabilisierung des π -Radikalanions durch $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ca. 600 meV, was nahelegt, daß bei der Ionenpaarbildung überwiegend ein zweites Kation aus der Lösung beteiligt ist.

- [13] A. C. Benniston, A. Harriman, V. Grosshenny, R. Ziessel, *New J. Chem.* **1997**, 21, 405.
 [14] B. Brocklehurst, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 536.
 [15] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
 [16] a) K. Ozutsumi, K. Kohyama, K. Ohtsu, T. Kawashima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3081; b) die quantitative Auswertung der Fluoreszenztitration (auszugsweise in Abb. 3a) ergibt für die Komplexbildung von K^+ durch [18]Krone-6 unter diesen Bedingungen $\lg K = 4.26$.
 [17] P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. A. Heath, M. I. Ogden, H. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5880.
 [18] S. Shinkai, S. Araki, M. Kubota, T. Arimura, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 295.
 [19] J. Blixit, C. Detellier, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8536.
 [20] M. Gomez-Kaifer, P. A. Reddy, C. D. Gutsche, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5222.

Rekonstitution eines de novo synthetisierten Hämproteins auf einer Oberfläche für bioelektronische Anwendungen**

Eugenii Katz, Vered Heleg-Shabtai, Itamar Willner,*
 Harald K. Rau und Wolfgang Haehnel*

Die Herstellung eines elektrischen Kontaktes zwischen redoxaktiven Proteinen und Elektrodenoberflächen ist von grundlegendem Interesse bei der Anwendung redoxaktiver Biomaterialien für bioelektronische Geräte,^[1] Biosensoren,^[2] Brennstoffzellen mit Proteinkatalysatoren^[3] und optobioelektronische Systeme.^[4] Durch die Abwandlung von Redoxenzymen mit elektroaktiven Relaisgruppen^[5] oder durch die

Immobilisierung von Biokatalysatoren auf Polymeren mit redoxaktiven Gruppen^[6] ist es möglich, eine elektrische Kommunikation zwischen den redoxaktiven Zentren des Proteins und der Elektrodenoberfläche herzustellen. Kürzlich wurde die Rekonstitution eines Apoflavoenzym auf einer Elektrode beschrieben, die mit einer Flavin-Adenosin-Dinucleotid(FAD)-Monoschicht funktionalisiert war. Dabei wurde eine Elektronenübertragung zwischen dem ausgerichteten Biokatalysator und der Elektrodenoberfläche gemessen.^[7] Dieses Konzept wurde zum Aufbau von Enzymelektroden erweitert. Dazu wurden die aus Cofaktor und Biokatalysator bestehenden Affinitätskomplexe mit der Elektrodenoberfläche quervernetzt. Die derart konzipierten elektrisch verknüpften Enzymelektroden wurden als Biosensoren eingesetzt.^[8]

Ein ausgedehntes Forschungsgebiet beschäftigt sich mit der De-novo-Proteinsynthese, die für die biomimetische Chemie neue Perspektiven bietet.^[9, 10] Besonders die Herstellung synthetischer Proteine mit antiparallelen α -Helix-Elementen an einem cyclischen Peptid ist ein erfolgreiches Verfahren zur Synthese gezielt entworfener Strukturen.^[11] Diese Methode führte auch bei der Synthese eines Cytochrom-b-Analogons zum Erfolg, bei dem sich vier antiparallele Helices, die zwei Häm-Bindungsstellen im hydrophoben Kern enthielten, zusammenlagerten.^[12] Die Erforschung der katalytischen Eigenschaften und der maßgeschneiderten Redoxfunktionen dieser synthetischen Proteine ist für die zukünftige Bioelektronik im Nanometermaßstab eine Herausforderung.

Wir berichten hier über das Aufbringen einer Monoschicht eines synthetischen Vier-Helix-Bündel-Protein besteht, auf eine Au-Elektrode und zeigen, wie zwei Fe^{III} -Protoporphyrin-IX-Komplexe schrittweise in dieses synthetische Protein eingebaut werden. Dabei entsteht ein elektrischer Kontakt zwischen dem rekonstituierten Protein und der Elektrodenoberfläche, und ein gerichteter Elektronentransfer findet in dieser geordneten, redoxaktiven Monoschicht statt. Dabei wirkt das synthetische Hämprotein als Gleichrichter. Wir zeigen auch, daß das synthetische Hämprotein als Vermittler für den Elektronentransfer zum natürlichen Redoxprotein Nitratreduktase dient und so die bioelektrokatalysierte Reduktion von Nitrat fördert.

Die Struktur des de novo synthetisierten Proteins ist in Schema 1 gezeigt. Das Protein (14728 Da) besteht aus 128 Aminosäuren und wurde aus ungeschützten, zuvor mit HPLC gereinigten Peptiden aufgebaut.^[12] Dazu wurden die N_ϵ -Bromacetyllysine der Helix B und die Bromacetylglutamine der Helix A an die Cystein-SH-Gruppen des Templates gekuppelt. Über die flexiblen Gly-Gly-Einheiten in den beiden A-Helices wurde das de novo synthetisierte Protein kovalent an die Elektrodenoberfläche gebunden. Jedes Helixbündel enthält vier Histidinreste, die so angeordnet sind, daß sie als axiale Liganden für die Fe^{III} -Ionen in den Häm-Gruppen fungieren können.

Schema 1 zeigt auch die Anlagerung des synthetischen Proteins als Monoschicht auf der Au-Oberfläche. Hierzu wurde das heterobifunktionelle Reagens *N*-Succinimidyl-3-maleinimidopropionat zuerst an eine Cysteamin-Monoschicht auf der Au-Elektrode gekuppelt und anschließend über die endständigen Maleinimidgruppen kovalent mit den Thiol-

[*] Prof. I. Willner, Dr. E. Katz, V. Heleg-Shabtai
 Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem
 Givat Ram, Jerusalem 91904 (Israel)
 Fax: (+972) 2-6527715
 E-mail: willnea@vms.huji.ac.il
 Prof. W. Haehnel, H. K. Rau
 Institute für Biologie II/Biochemie der Universität
 Schänzlestraße 1, D-79104 Freiburg
 E-mail: haehnel@uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF (Beo22) und von der Volkswagenstiftung gefördert.