

Eingegangen am 7. September 1998 [Z12382]
 International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366

Stichwörter: Cluster · Dendrimere · Homogene Katalyse · Hydrierung · Nanostrukturen

- [1] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693–2730.
- [2] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.
- [3] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 459–544.
- [4] D. N. Furlong, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 571–588.
- [5] J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *114*, 29–51.
- [6] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 279–297.
- [7] M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878.
- [8] L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355–7356.
- [9] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 1.
- [10] Die Intensität der Absorptionsbande bei 249 nm ist proportional zur Zahl der Pt^{II}-Ionen im Dendrimer für den Bereich $n=0$ –60. Trägt man die Intensitäten der Absorptionsbanden bei 225 oder 300 nm gegen die Menge an Pd^{II}-Ionen im Dendrimer auf, so ergibt sich aus den Titrationen, daß G4-OH mindestens 40 Pd^{II}-Ionen aufnehmen kann.
- [11] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1995**, S. 358.
- [12] Proben für HR-TEM-Untersuchungen wurden durch Auftröpfen einer wäßrigen 0.05 mm G4-OH(Pt_n)- oder G4-OH(Pd_n)-Lösung auf ein kohlenstoffbeschichtetes Gitter hergestellt. Die TEM-Bilder wurden mit einer CCD-Kamera (CCD = charge-coupled-device) digital aufgenommen.
- [13] Die Verschiebung des Pt(4f_{7/2})-Peaks von 72.8 nach 71.3 eV und des Pt(4f_{5/2})-Peaks von 75.7 nach 74.4 eV in den XPS-Spektren deuten auf die Reduktion von Pt^{II} im Innern des Dendrimers hin. Für Dendrimer-Pd-Komposite verschiebt sich der Pd(3d_{5/2})-Peak bei der Reduktion von G4-OH(Pd^{II})₄₀ von 337.6 nach 334.9 eV. Vor der Reduktion wurden allerdings zwei Oxidationsstufen (II und 0) für Pd nachgewiesen; das nullwertige Pd stammt wohlmöglich aus der röntgenstrahlinduzierten Reduktion von Pd^{II}.
- [14] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpainter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.
- [15] D. E. Bergbreiter, Y.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3703–3706.
- [16] F. Joó, L. Somsák, M. T. Beck, *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 71–75.
- [17] L. Nádasdi, F. Joó, I. Horváth, L. Vígh, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 57–69.
- [18] M. Wells, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3988–3989.

Effizientes und reversibles redoxgesteuertes „Ein/Ausschalten“ der molekularen Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung von Ruthenium(II)-Komplexen mit großer quadratischer nichtlinearer optischer Aktivität**

Benjamin J. Coe,* Stephan Houbrechts,
 Inge Asselberghs und André Persoons

NLO-Materialien^[1] und molekulare Schalter^[2] stoßen innerhalb des wachsenden Gebietes molekularer Elektronik und Photonik auf besonders großes Interesse. Erstere könnten für die Optoelektronik genutzt werden, letztere der Grundstein für eine Reihe von Geräten molekularer Größe sein. Verbindet man die beiden Arbeitsgebiete, d.h., entwickelt man Materialien mit ein/ausschaltbaren NLO-Eigenschaften, so könnten sich spannende neuartige Anwendungen erschließen. Dies wurde jedoch bisher nur wenige Male und auch nur mit beschränktem Erfolg versucht.^[3–6]

Auf molekularer Ebene werden quadratische NLO-Effekte durch die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung, β , bestimmt, die makroskopisch beobachtbare Effekte wie das Auftreten einer ersten Oberschwingung (SHG für second harmonic generation) hervorrufen kann. In den letzten Jahren wurde ein lichtinduziertes Ein/Ausschalten des SHG-Effekts in Bacteriorhodopsin-Lösungen^[3] und in *N*-Salicylidien-4-bromanilin-Kristallen^[4] beobachtet. In Untersuchungen, bei denen die Moleküleigenschaften im Mittelpunkt standen, wurde bei einem Bis(thienyl)ethen eine durch Photoisomerisierung ausgelöste Änderung von β beobachtet,^[5] und bei Nitrobenzylpyridinen wurde angenommen, daß β durch eine lichtinduzierte Protonenübertragung verändert werden könnte.^[7]

Eine wichtige Gruppe von NLO-aktiven Substanzen sind Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden,^[1d, 8] für die immer mehr β -Werte gemessen werden,^[8, 9] vor allem weil hierfür jetzt die vielseitig einsetzbare Hyper-Raleigh-Streuungs(HRS)-Technik zur Verfügung steht.^[10] Redoxaktive Metallatome als Zentralatome ermöglichen eine vielfältige Modulation der NLO-Aktivität, doch wurde dies bisher nur bei der lichtinduzierten Änderung der ersten Oberschwingung.

[*] Dr. B. J. Coe

Department of Chemistry, University of Manchester
 Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
 Fax: (+44) 161-275-4598
 E-mail: b.coe@man.ac.uk

Dr. S. Houbrechts,^[+] I. Asselberghs, Prof. A. Persoons
 Laboratory of Chemical and Biological Dynamics
 Center for Research on Molecular Electronics and Photonics
 Universität Leuven
 Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven (Belgien)

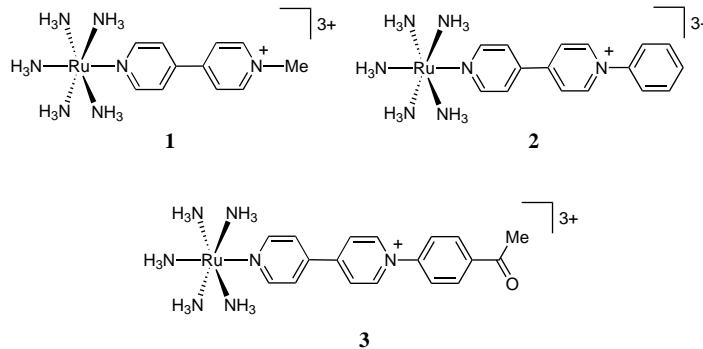
[+] Derzeitige Adresse: Nano-Photonics Materials Laboratory, The Institute of Physical And Chemical Research (RIKEN), 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01 (Japan)

[**] Dr. Houbrechts war Forschungsassistent des flandrischen Fonds für wissenschaftliche Forschung. Dieser Arbeit wurde durch die Royal Society, den belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung (G.0308.96), die belgische Regierung (IUAP-P4/11) und die Universität Leuven (GOA/1/95) unterstützt. Wir danken Johnson Matthey plc für eine großzügige Spende von Rutheniumtrichlorid.

gung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Derivaten ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) in Langmuir-Blodgett(L-B)-Filmen genutzt.^[6] Dabei wurde eine Verminderung der SHG-Aktivität um 30 % auf eine durch die Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Anregung bewirkte Änderung von β zurückgeführt. Die Behauptung, daß bei solchen oktopolaren Komplexen β extrem groß wird,^[9b] war, wie sich anschließend zeigte, offensichtlich übertrieben.^[11] Auch bei der Oxidation von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ändert sich der Wert für β nur wenig.^[12]

Wir fanden vor kurzem, daß Ruthenium(II)-Ammin-Komplexe mit 4,4'-Bipyridiniumliganden große, einstellbare β -Werte haben, die mit intensiven, niedrigenergetischen MLCT-Anregungen verknüpft sind.^[13] Die elektronenreichen d⁶-Einheiten $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ und *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{2+}$ ($\text{L} = 4\text{-Dimethylaminopyridin oder 1-Methylimidazol}$) fungieren in Verbindung mit den Liganden *N*-R-4,4'-bipyridinium [$\text{R} = \text{Methyl} (\text{MeQ}^+)$, Phenyl (PhQ^+), 4-Acetylphenyl (4-AcPhQ⁺)] als starke π -Donoren. Diese Komplexe sind für ein redoxgesteuertes Ein/Ausschalten der NLO-Aktivität ideal geeignet, denn sie sind an Luft stabil und zeigen trotzdem vollständig reversible Einelektronen-Ru^{II}/Ru^{III}-Übergänge bei einfach zugänglichen Redoxpotentialen (0.46–0.48 V gegen die Standardkalomelektrode für die PF_6^- -Salze in Acetonitril).^[13]

Wir haben die β -Werte von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{3+}$ [$\text{L} = \text{MeQ}^+$ (**1**), PhQ^+ (**2**), 4-AcPhQ⁺ (**3**)] bereits früher mit Hilfe von HRS-Messungen an den PF_6^- -Salzen bei 1064 nm in MeCN



bestimmt.^[13b, c] Diese Werte sind wegen einer Absorptionsbande im Bereich der ersten Oberschwingung bei 532 nm resonanzverstärkt, weshalb die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 mit Hilfe des Zwei-Niveau-Modells^[14] ermittelt wurde. Zur Validierung dieser Daten haben wir $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in mehreren Lösungsmitteln vermessen (Tabelle 1). Wie erwartet^[13a] wird das MLCT-Absorptionsmaximum mit steigender Gutmann-Donorzahl langwellig verschoben. Die geringer werdende Absorption bei 532 nm führt zu einer Abnahme von β_{1064} , aber β_0 bleibt innerhalb der experimentellen Schwankungsbreite konstant. Dies zeigt, daß die von uns in Acetonitril bestimmten β_0 -Werte verlässlich sind und das Zwei-Niveau-Modell auf diese Komplexe angewendet werden kann. Bei einer Untersuchung an *p*-Nitroanilin (pNA) fand man zwar eine Lösungsmittelabhängigkeit von β_0 ,^[16] aber kürzlich wurde gezeigt, daß dieser Effekt möglicherweise doch nicht real ist.^[17] Weitere Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit von β bei Metallkomplexen sind nicht bekannt.

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit der MLCT-Bande und der Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Lösungsmittel	$\text{DN}^{[a]}$ [kcal mol ⁻¹]	$\lambda_{\text{max}}^{[a]}$ [MLCT] (ϵ) [nm] ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{532}^{[b]}$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\beta_{1064}^{[c]}$ [$\times 10^{30}$ esu]	$\beta_0^{[c]}$
MeCN	14.1	628 (19300) ^[d]	6200	858 ^[d]	220 ^[d]
Aceton	17.0	654 (16600)	3700	647	206
DMF	26.6	716 (22600)	1500	524	233
DMSO	29.8	730 (24500)	1100	414	193

[a] Gutmann-Donorzahl (V. Gutmann, *The Donor-acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978). [b] Extinktion bei der Wellenlänge der ersten Oberschwingung (532 nm). [c] Die Lösungen waren ca. 10^{-5} M, um sicherzustellen, daß I_{20}/I_0^2 linear von der Konzentration abhängt. Bei allen Proben wurde ein 0.45- μm -Filter eingesetzt und mit Hilfe von Interferenzfiltern auf Fluoreszenz geprüft.^[11, 15] Die Hyperpolarisierbarkeit wurde eindimensional angenommen, d.h. $\beta_{1064} = \beta_{333}$; der relative Fehler wurde zu $\pm 15\%$ geschätzt. Die cgs-Einheit esu kann in die SI-Einheit $\text{C}^3 \text{m}^3 \text{J}^{-2}$ überführt werden, indem der Wert durch 2.693×10^{20} dividiert wird. [d] Lit. [13b].

Um die chemischen Redoxuntersuchungen zu vereinfachen, wurden die besser wasserlöslichen Chloride von **1**–**3** hergestellt. Die HRS- und absorptionsspektroskopischen Daten dieser Salze in Wasser sind in Tabelle 2 zusammenge-

Tabelle 2. UV/Vis-Absorptions- und HRS-Daten von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Wasser.

Verb.	$\lambda_{\text{max}}^{[a]}$ [$\pi \rightarrow \pi^*$] (ϵ) [nm] ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{[a]}$ [MLCT] (ϵ) [nm] ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{532}^{[a]}$ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\beta_{1064}^{[b]}$ [$\times 10^{30}$ esu]	$\beta_0^{[b]}$
1	266 (15000)	580 (13000)	9400	510	67
2	280 (16600)	616 (16700)	7500	629	142
3	284 (21700)	636 (16700)	5800	656	180

[a, b] Siehe Fußnote [b] bzw. [c] in Tabelle 1 für weitere Einzelheiten. β_{1064} wurde mit Hilfe des durch ein elektrisches Feld induzierten SHG- β_{1064} -Werts von pNA in Methanol als externem Standard abgeschätzt.^[16]

stellt. Bei allen Komplexen sind die MLCT-Absorptionsbanden kurzwellig verschoben und schwächer als in Acetonitril ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 590 (15800), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^{3+}$: 654 nm ($18000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)).^[13c] Da es keinen geeigneten Standard für wässrige Lösungen gibt, wurden die β_{1064} -Werte hier mit Hilfe des durch ein elektrisches Feld induzierten SHG- β_{1064} -Werts von pNA in Methanol als externem Standard ermittelt.^[16] Die absoluten Werte sind daher fraglich, weshalb sie nicht mit denen in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Tabelle 1) verglichen werden sollten. Die relativen Werte bestätigen jedoch, daß β_0 mit der Acceptorstärke von L in der Reihe $\text{MeQ}^+ < \text{PhQ}^+ < 4\text{-AcPhQ}^+$ zunimmt.^[13c]

Die Lösungen der Chloride in Wasser sind aufgrund der intensiven MLCT-Absorption tiefblau. Ihre chemische Oxidation mit einer 1:1-Mischung aus wässrigem H_2O_2 (30 %) und 2 M HCl im Überschuß führt, wie für $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Abbildung 1 gezeigt ist, zu einer vollständigen Entfärbung. Die oxidierten Komplexe sind in Lösung unbegrenzt stabil, und man kann aus ihnen die Ru^{II}-Komplexe durch Reduktion mit einer 62proz. Hydrazinhydratlösung quantitativ wiedergewinnen, wie Messungen von ϵ belegen. Die Ru^{III}-Komplexe zeigen keine niedrigenergetischen Charge-Transfer-Banden, weil sich in ihnen zwei Acceptorgruppen am Ru-gebundenen Pyridinring gegenüberstehen (Schema 1). Anders als das d⁶-

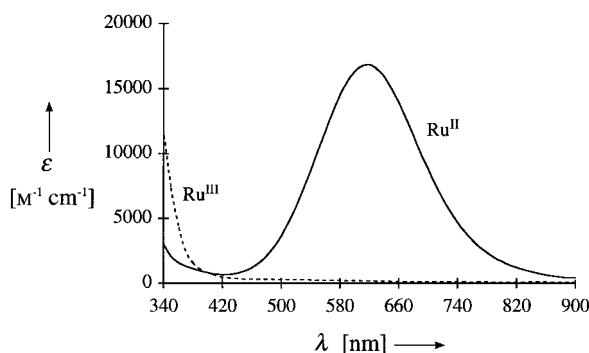
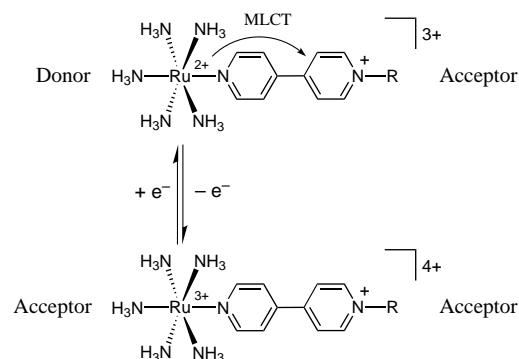


Abbildung 1. UV/Vis/NIR-Absorptionspektrum von $[2]Cl_3$ (—) und seiner durch Oxidation mit H_2O_2/HCl erzeugten Ru^{III}-Form (---) in Wasser ($6.43 \times 10^{-5} M$).



Schema 1. Auswirkungen der Redoxreaktionen an Ru in den Komplexkationen **1–3**.

Ion $[Ru^{II}(NH_3)_5]^{2+}$ ist das d^5 -Ion $[Ru^{III}(NH_3)_5]^{3+}$ eine stark elektronenziehende Einheit, die als Acceptor bei im sichtbaren Bereich auftretenden Ligand-Metall-CT-Übergängen fungieren kann, wenn ein mit Donorgruppen substituierter Ligand an sie gebunden ist.^[18] So wurde dieser Acceptor von anderen Arbeitsgruppen bereits in gemischtvalenten Komplexen mit relativ hohen β -Werten eingesetzt.^[9a]

Die bei den HRS-Untersuchungen eingesetzten Lösungen der Chloride von **1–3** wurden *in situ* mit H_2O_2/HCl oxidiert. Bei allen Komplexen beobachteten wir eine sehr starke Abnahme der Intensität der ersten Oberschwingung. Aus den sehr schwachen Signalen ließen sich keine sinnvollen β -Werte mehr ermitteln. Dies ist für $[3]Cl_3$ und die zugehörige Ru^{III}-Verbindung in Abbildung 2 dargestellt. Wie erwartet werden

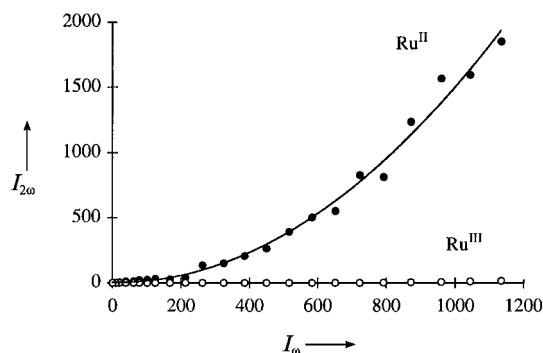


Abbildung 2. Auftragung der Intensität der ersten Ober- ($I_{2\omega}$) gegen die der Grundschwingung (I_0) für $[3]Cl_3$ (•) und seine durch Oxidation mit H_2O_2/HCl erzeugte Ru^{III}-Form (○) in Wasser ($1.10 \times 10^{-5} M$). I in beliebigen Einheiten.

die quadratischen NLO-Effekte stark abgeschwächt, wenn die niedrigenergetischen MLCT-Übergänge wegfallen, was einem sehr effektiven „Ausschalten“ von β entspricht. Die Tatsache, daß die Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxübergänge – wie cyclovoltammetrisch gezeigt wurde^[13b, c] – und auch das Ausbleichen des MLCT-Übergangs vollständig reversibel sind, legt den Schluß nahe, daß auch die Änderung von β reversibel ist. Dies wurde anhand von **3** bestätigt (Abbildung 3). Da $I_{2\omega}/I_0^2$ proportional zu β^2 ist, läßt sich abschätzen, daß β bei der

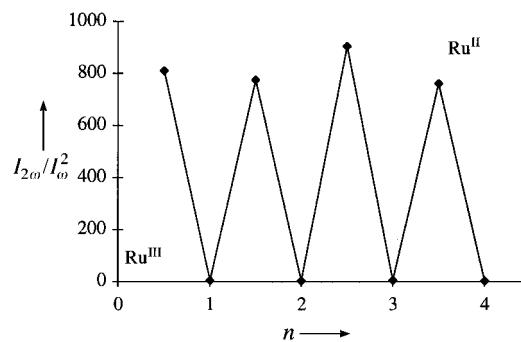


Abbildung 3. Umschalten zwischen den HRS-Signalen von $[3]Cl_3$ und seiner Ru^{III}-Form (chemische Oxidation mit H_2O_2/HCl und Reduktion mit $N_2H_4 \cdot H_2O$); alle Daten wurden auf die Anfangskonzentration $5.80 \times 10^{-6} M$ normiert. n = Zahl der Oxidationen.

Oxidation um den Faktor 10–20, d. h. um mindestens eine Größenordnung kleiner wird.^[19]

Wir haben somit gezeigt, daß ein vollständig reversibles Ein/Ausschalten von großen quadratischen molekularen NLO-Effekten bei dipolaren Ru^{II}-4,4'-Bipyridinium-Chromophoren möglich ist, indem man die Redoxeigenschaften der $[Ru(NH_3)_5]^{x+}$ -Einheit ($x=2, 3$) nutzt. Dies ist ein neuartiger Ansatz zur Modulation von β , der deutlich effektiver ist als alle bisherigen. Die Synthese dieser äußerst stabilen Komplexe ist nicht schwierig, und sie werden sich einfach so modifizieren lassen, daß sie in L-B-Filme oder andere Dünnschichtmaterialien eingebaut werden können, an denen das redoxgesteuerte Ein/Ausschalten makroskopischer NLO-Effekte untersucht werden wird.

Experimentelles

Die Synthese und vollständige Charakterisierung der PF_6 -Salze von **1–3** sind an anderer Stelle beschrieben.^[13c] Die Überführung in die Chloride sei anhand von **1** erläutert: Zu einer Lösung von $[1](PF_6)_3$ (88 mg, 0.11 mmol) in Aceton (5 mL) wurde eine Lösung von nBu_4NCl (0.5 g, 1.80 mmol) in Aceton (5 mL) getropft. Der tiefblaue Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Aceton gewaschen und im Vakuum über $CaSO_4$ bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt $[1]Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ (55 mg) in einer Ausbeute von 98 %. C, H, N-Analysen: $[1]Cl_3 \cdot 2.5H_2O$ ($C_{11}H_{26}Cl_3N_7Ru \cdot 2.5H_2O$): gef. (ber.): C 26.18 (25.97), H 6.24 (6.14), N 19.03 (19.27); $[2]Cl_3 \cdot 3.5H_2O$ ($C_{16}H_{28}Cl_3N_7Ru \cdot 3.5H_2O$): gef. (ber.): C 32.76 (32.63), H 5.59 (5.99), N 16.27 (16.65); $[3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ ($C_{18}H_{30}Cl_3N_7ORu \cdot 3H_2O$): gef. (ber.): C 34.81 (34.76), H 5.76 (5.83), N 15.32 (15.76).

Für experimentelle Details zu HRS-Untersuchungen sei auf Lit. [7] verwiesen. Das Vorgehen bei den Versuchen zum Ein/Ausschalten von β sei an **3** erläutert: Zu einer Lösung von $[3]Cl_3$ in Wasser ($5.80 \times 10^{-6} M$) wurde eine 1:1-Mischung aus 30proz. wäßrigem H_2O_2 und 2 M HCl gegeben, bis die Lösung vollkommen farblos war. Um sicherzustellen, daß die Oxidation vollständig verlaufen war, wurde das Reagens im Überschuß zugegeben. Anschließend wurde die Lösung vor dem HRS-Experiment mit Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Zur Rückkehr in den niedrigeren Oxidationszustand wurde eine 62proz. Hydrazinhydratlösung

in geringem Überschuß zugetropft, bis die Blaufärbung wieder vollständig hergestellt war. Die Lösung wurde erneut mit Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Bei der Ermittlung der quadratischen Koeffizienten wurden die nach jeder Oxidation/Reduktion erfolgten Verdünnungsschritte berücksichtigt.

Eingegangen am 26. August 1998 [Z12342]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 366–369

Stichwörter: Donor-Acceptor-Systeme • Molekulare Schalter • Nichtlineare Optik • Ruthenium

- [1] a) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, Orlando, **1987**; b) „Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives“: *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455; c) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, 388, 845; d) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 121.
- [3] Q. Song, C. Wan, C. K. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1999.
- [4] K. Nakatani, J. A. Delaire, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2682.
- [5] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275.
- [6] H. Sakaguchi, L. A. Gomez-Jahn, M. Prichard, T. L. Penner, D. G. Whitten, T. Nagamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1474.
- [7] S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, Z. Pikramenou, J.-M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 485.
- [8] a) S. R. Marder in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**; b) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195; c) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21; d) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291.
- [9] Ausgewählte Beispiele: a) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2143, 14; b) C. Dhenaut, I. Ledoux, I. D. W. Samuel, J. Zyss, M. Bourgault, H. Le Bozec, *Nature* **1995**, 374, 339; c) U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, J. G. M. van der Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 98; d) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, 15, 1935; e) S. M. Lecours, H.-W. Guan, S. G. Dimagno, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1497; f) S. Di Bella, I. Fragalà, I. Ledoux, M. A. Diaz-Garcia, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9550; g) W. Wenseleers, A. W. Gerbrandij, E. Goovaerts, M. H. Garcia, M. P. Robalo, P. J. Mendes, J. C. Rodrigues, A. R. Dias, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 925; h) G. Roth, H. Fischer, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, S. Houbrechts, A. Persoons, *Organometallics* **1998**, 17, 1511.
- [10] a) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980; b) K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.
- [11] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 1445.
- [12] A. Persoons, K. Clays, M. Kauranen, E. Hendrickx, E. Put, W. Bijnens, *Synth. Met.* **1994**, 67, 31.
- [13] a) B. J. Coe, M. C. Chamberlain, J. P. Essex-Lopresti, S. Gaines, J. C. Jeffery, S. Houbrechts, A. Persoons, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3284; b) B. J. Coe, J. P. Essex-Lopresti, J. A. Harris, S. Houbrechts, A. Persoons, *Chem. Commun.* **1997**, 1645; c) B. J. Coe, J. A. Harris, L. J. Harrington, J. C. Jeffery, L. H. Rees, S. Houbrechts, A. Persoons, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3391.
- [14] a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664; b) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446; c) J. Zyss, J. L. Oudar, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016.
- [15] E. Hendrickx, C. Dehu, K. Clays, J. L. Brédas, A. Persoons, *ACS Symp. Ser.* **1995**, 601, 82.
- [16] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.
- [17] J. N. Woodford, M. A. Pauley, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1989.
- [18] J. C. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 224.
- [19] Dies wurde durch Messungen an 100fach konzentrierten Lösungen bestätigt (ca. 10^{-3} M), die intensivere HRS-Signale lieferten, so daß folgende β_{1064} -Werte bestimmt werden konnten: 20×10^{-30} esu für die

oxidierte Form von $[1]Cl_3$, 35×10^{-30} esu für die oxidierte Form von $[2]Cl_3$ und 62×10^{-30} esu für die oxidierte Form von $[3]Cl_3$ (bezogen auf pNA in Methanol). Die UV-Absorption von H_2O_2 verhinderte die Aufnahme der Spektren der Ru^{III}-Komplexe, so daß keine β_0 -Werte abgeschätzt werden konnten.

Amphiphile *p*-tert-Butylcalix[4]arengerüste mit Kohlenhydratkopfgruppen-haltigen Dendronen**

René Roy* und Jin Mi Kim

Calixarene sind cyclische Moleküle mit Hohlräumen, die Gastmoleküle aufnehmen können.^[1] Sie sind als amphiphile Verbindungen ideal zum Aufbau von Monoschichten geeignet, die mit Wasser wechselwirken, und übertreffen in dieser Hinsicht die Cyclodextrine.^[2] Trotz dieser interessanten Eigenschaften und der Möglichkeit, die Konformationen, die Substituenten am oberen und unteren Rand des Hohlraums sowie ihre Form und Größe zu variieren, gab es nur wenige Versuche, biologisch relevante Calixarene mit Kohlenhydratkopfgruppen herzustellen.^[3, 4] Es wurde bereits über die Synthese nichtdendritischer Galactoseoctamere berichtet, die an Calix[4]resorcarengerüste mit lipophilen Seitenketten gebunden sind. Anders als in der vorliegenden Arbeit dienten die hydrophilen Kohlenhydratreste jedoch zur Verankerung an polaren Quarzoberflächen.^[5]

Wir beschreiben hier erstmals die Synthese dendritischer,^[6] wasserlöslicher, Kohlenhydrat-haltiger *p*-tert-Butylcalix[4]-arene und deren Lectinbindungeigenschaften. Diese Calixarene können als Modelle zur Untersuchung des Einflusses mehrfacher Kohlenhydrat-Protein-Wechselwirkungen auf molekulärer Ebene dienen. Die lipophilen *p*-tert-Butylsubstituenten dienen als hydrophobe Einheiten, die das Zusammenlagern zu fest haftenden Monoschichten ermöglichen sollten. Die hydrophilen Kohlenhydratsubstituenten wurden zur Nachahmung der Kohlenhydrat-reichen Oberflächen von Zellen verwendet. Diese neuartigen Hybridmoleküle können für die Kohlenhydratschicht bei Festphasen-Immunoassays unter Konkurrenzbedingungen verwendet werden (Abbildung 1).

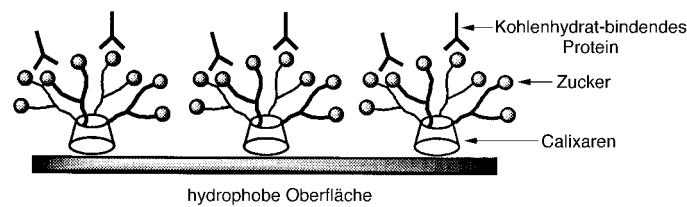


Abbildung 1. Glycocalix[4]arene, die als Antigenschicht auf einer Polystyroloberfläche dienen.

[*] Prof. R. Roy, J. M. Kim
Department of Chemistry, University of Ottawa
10 Marie Curie, Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-562-5170
E-mail: rroy@science.uottawa.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council (Kanada) unterstützt. Wir danken Dr. P. Thibault (National Research Council of Ottawa) für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren.