

- 5.26 (q, $^3J(H,H) = 5.0$ Hz, 1H; CH₃CH), 5.16 (2dd, $^3J(H_{1C(C)}, H_{2C(C)}) = 8.0$ Hz, 1H; H_{2C(C)}, H_{2C'}), 5.10 (t, $^3J(H,H) = 9.5$ Hz, 1H; H_{4A}), 5.00 (2dd, 2H; H_{3C}, H_{3C'}), 4.60, 4.55 (2d, $^3J(H_{1C(C)}, H_{2C(C)}) = 8.0$ Hz, 2H; H_{1C}, H_{1C'}), 4.41 (dd, 1H; H_{2B}), 4.35 (dd, 1H; H_{2B'}), 4.30–4.20 (m, 3H; H_{2A}, H_{6B}, H_{6B'}), 4.13–4.05 (m, 6H; H_{6B}, H_{6B'}, H_{6C}, H_{6C'}), 3.98–3.88 (m, 3H; H_{3A}, H_{5C}, H_{5C'}), 3.85–3.78 (m, 2H; H_{5B}, H_{5B'}), 3.64 (2t, $^3J(H,H) = 9.5$ Hz, 2H; H_{4B}, H_{4B'}), 3.60–3.58 (m, 3H; H_{5A}, H_{6A}), 2.17–1.98 (13s, 39H; 13 CH₃CO), 1.74, 1.68 (2s, 6H; 2 CH₃CO₂), 1.47 (d, $^3J(H,H) = 5.0$ Hz, 3H; CH₃CH).
- [9] a) J. Gass, M. Strobl, P. Kosma, *Carbohydr. Res.* **1993**, *244*, 69; b) M. L. Sznajzman, S. C. Johnson, C. Crasto, S. M. Hecht, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3942; c) T. Ogawa, K. Beppu, S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.* **1981**, *93*, C6; d) W. Wang, F. Kong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 1937.
- [10] D. Crich, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 435.
- [11] J. Xia, Y. Hui, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2235.

Funktionelle Monoschichten mit koordinativ gebundenen Metallporphyrinen**

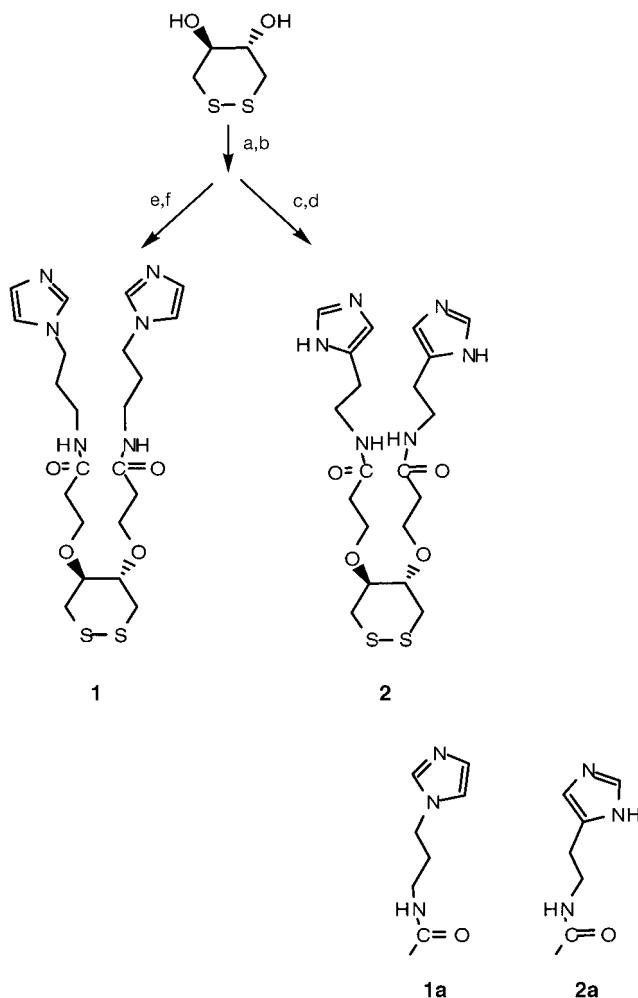
Gonen Ashkenasy, Gregory Kalyuzhny, Jacqueline Libman, Israel Rubinstein* und Abraham Shanzer*

In memoriam Jacqueline Libman

Die Funktionsweise von Porphyrinen in supramolekularen Systemen hängt von der Art und der Orientierung der benachbarten Komponenten ab.^[1] Weder der Einbau von Porphyrinen in künstliche Doppelschichten^[2] noch ihre Aufbringung auf feste Trägermaterialien^[3] führte zur einheitlichen Ausrichtung der Chromophore oder verhinderte Stapelwechselwirkungen oder die Chromophoraggregation. In der Natur koordinieren Liganden häufig in axialer Position an Metallporphyrine. Wir vermuteten, daß sich dieses Prinzip nutzen läßt, um eine definierte Umgebung für die Porphyrinmoleküle zu schaffen und so eine Stapelung und Aggrega-

tion zu vermeiden. Sofern dabei die Möglichkeit eines Elektronentransfers zu einer leitfähigen Oberfläche erhalten bleibt, könnten diese Systeme für optoelektronische und lichtsammelnde Anwendungen interessant sein.

Wir berichten hier über ein neuartiges Arrangement von Eisenporphyrinen auf Goldoberflächen. Anders als in anderen Monoschichten steht das Metallporphyrin dabei nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Vielmehr ist ein Ligand zwischengeschaltet, der das Porphyrinmolekül in einer Anordnung senkrecht zur Oberfläche fixiert. Gleichzeitig werden die axialen Positionen des Porphyrins geschützt und die Bildung von π -Stapeln mit anderen Porphyrineinheiten verhindert. Die bifunktionellen Liganden **1** und **2** (Schema 1)



Schema 1. Strukturen der bifunktionellen Liganden **1** und **2** und der Modellverbindungen **1a** und **2a**. Synthese: a) Acrylnitril/OH⁻; b) HCl; c) Pentachlorphenol; d) Histamin; e) Oxalylchlorid; f) 1-(3-Aminopropyl)-imidazol.

enthalten zwei essentielle Komponenten: ein cyclisches Disulfid zur Anknüpfung an die Oberfläche^[4] und zwei lange Ketten mit Imidazolylresten, die die Metallporphyrine an den axialen Positionen koordinieren können.

Cyclische Disulfide als „Anker“ weisen mehrere Vorteile auf: Eine Freisetzung der Ketten wird auch bei einem möglichen S-S-Bindungsbruch während der Selbstorganisation verhindert. Ferner wird die Zahl der Freiheitsgrade für

[*] Prof. A. Shanzer, Dr. J. Libman, G. Ashkenasy

Department of Organic Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+972) 8-9342917
E-mail: coshanzr@wiccmail.weizmann.ac.il

Prof. I. Rubinstein, G. Kalyuzhny
Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+972) 8-9344137
E-mail: cprubin@weizmann.weizmann.ac.il

[**] Wir danken Rachel Lazar und Dr. Leonid Konstantinovski für ihre Hilfe bei den Synthesen und den NMR-Experimenten. A.S. dankt der US-Israel Binational Science Foundation, dem israelischen Wissenschaftsministerium (Tashtyoth-Programm) und der Minerva-Stiftung, München, und I.R. der israelischen Wissenschaftsstiftung und der Minerva-Stiftung, München, für finanzielle Unterstützung. A. S. ist Siegfried-and-Irma-Ullman-Professor, G. K. dankt für ein Stipendium vom israelischen Wissenschaftsministerium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

ein Kippen an der Oberfläche adsorbiert Moleküle hin zur S-S-Achse verhindert.^[4a] Die beiden Imidazolringe fungieren als „Angeln“, die die Porphyrineinheit in einer bestimmten Orientierung festhalten und durch die axiale Koordination am zentralen Fe³⁺-Ion das Porphyrin gegenüber benachbarten Molekülen abschirmen. Dieser Aufbau erzwingt eine orthogonale Anordnung des Metallporphyrins sowohl in bezug auf die S-S-Bindung als auch auf die Oberfläche (siehe Abbildung 1, unten). **1** und **2** unterscheiden sich in den Imidazolresten, die entweder *N*-Alkyl- oder freie NH-Gruppen

Tabelle 1. Bindungskonstanten für die axiale Koordination des Eisenporphyrins [Fe^{III}(tpp)Cl] durch die Imidazolliganden **1**, **1a**, **2** und **2a** in DMF.

Ligand	K_1 [M^{-1}]	β_2 [M^{-2}]
1a	ca. 50	4.02×10^3
2a	–	1.32×10^4
1a	–	1.09×10^4
2a	–	2.19×10^4

[a] Die Bindungskonstanten wurden bezogen auf die Zahl der vorhandenen Imidazolreste berechnet.

Bildung von Monoimidazolkomplexen, obwohl solche Intermediate bei Verwendung der einkettigen *N*-Alkylimidazol-Modellverbindung **1a** und *N*-Methylimidazol gefunden wurden.^[5a] Dieses Ergebnis belegt nicht nur die bekannte Diimidazolkomplexbildung von [Fe^{III}(tpp)Cl], sondern auch die starke Neigung der dipolaren Liganden **1** und **2** zu intramolekularen Reaktionen unter Bildung stöchiometrischer 1:1-Komplexe (Chelateffekt).^[5c]

Im ¹H-NMR-Spektrum der Low-spin-Komplexe von [Fe^{III}(tpp)Cl] mit **1** und **2** trat nur ein Satz von Signalen auf, was für ein einzelnes Produkt spricht. Eine vollständige Zuordnung der Signale gelang durch den Vergleich mit Literaturwerten^[6] und durch 2D-COSY-NMR-Spektren bei –30 °C. Die chemischen Verschiebungen weisen auf eine axiale Koordination der Imidazolrest am Eisenporphyrin und auf eine orthogonale Anordnung relativ zueinander hin.^[7] Bei Messungen zwischen 295 und 193 K traten getrennte Signale für die diastereotopen CH₂-Protonen der Alkylketten in **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] und **2**-[Fe^{III}(tpp)Cl] auf,^[8] da der Ligandaustausch langsamer verläuft.^[9] Die Nichtäquivalenz der Pyrrolprotonen,^[10] die auf der Anisotropie des komplexierten Porphyrinrings beruht, lässt auf eine gehinderte Rotation des Metallporphyrins um die Fe-N_{Im}-Bindungen (die „Scharniere“) im kleineren **2**-[Fe^{III}(tpp)Cl] schließen, bei **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] tritt dieses Phänomen nicht auf. Eine Struktur von **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] in Lösung, die mit den experimentellen Befunden und Molecular-Modeling-Untersuchungen in Einklang steht,^[11] ist in Abbildung 1, oben rechts, wiedergegeben.

Monoschichten von **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] und **2**-[Fe^{III}(tpp)Cl] auf einer Goldoberfläche (1000 Å, aufgedampft auf Si(111)^[12]) wurden auf zwei Wegen erhalten: 1. Der vorher synthetisierte und charakterisierte Komplex wird in einem Schritt auf die Goldoberfläche gebracht (Abbildung 1, rechts). 2. In einem zweistufigen Prozeß (Abbildung 1, links) wird zunächst eine Monoschicht des Liganden auf der Goldschicht adsorbiert, und anschließend ein Metallporphyrin eingeführt, das über die Imidazolreste axial koordiniert wird. Eine Komplexbildung des Porphyrins durch zwei unterschiedliche Liganden kann dabei nicht ausgeschlossen werden.^[13] Die Charakterisierung der Komplexe in Lösung (siehe oben) weist darauf hin, daß diese Interliganden-Konfiguration ungünstig ist, wenn vorsynthetisierte Komplexe eingesetzt werden.

Die Dicken der Monoschichten wurden ellipsometrisch gemessen^[4a] und mit berechneten Werten^[14, 15] verglichen (Tabelle 2). Bei **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] stimmen die experimentellen und theoretischen Daten gut überein, bei der Adsorption von **2** scheint sich durch Ligand-Ligand-Wasserstoffbrückenbindungen eine Doppelschicht zu bilden.^[16] Durch Einwirkung

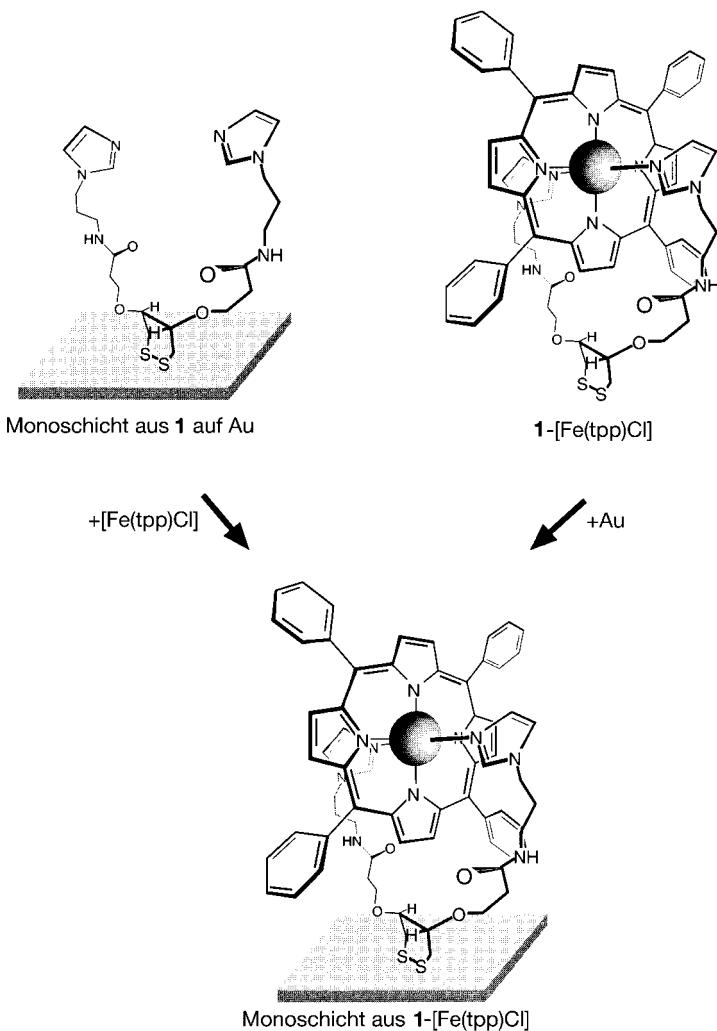


Abbildung 1. Zweistufiges (links) und einstufiges Verfahren (rechts) zur Adsorption von **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] auf einer Goldoberfläche.

tragen, und in der Länge der Kette zwischen der cyclischen Disulfid-Ankergruppe und den Imidazolringen.

Die Bildung der Metallporphyrinkomplexe von **1** und **2** und von den einkettigen Modellsubstanzen **1a** und **2a** wurde in Lösung untersucht. Die UV-Titration der Eisenporphyrine mit den Liganden **1**, **1a**, **2** und **2a** lieferte die Bindungskonstanten K_1 und β_2 (Tabelle 1).^[5] Die β_2 -Werte der dipolaren Liganden sind höher als die der Modellsubstanzen. Die Titration von Fe^{III}-Tetraphenylporphyrin-Chlorid [Fe^{III}(tpp)Cl] mit **1** und **2** ergab keine Hinweise auf die

Tabelle 2. Theoretische und experimentelle Dicken d der Monoschichten der bifunktionellen Liganden und ihrer Eisenporphyrinkomplexe.

Verbindung	Adsorptionsverfahren	d [Å]	
		ber.	gef.
1	–	13–14	12 ± 2
1-[Fe ^{III} (tpp)Cl]	einstufig	17–18	17 ± 2
1-[Fe ^{III} (tpp)Cl]	zweistufig	17–18	17 ± 3
2	–	11–12	16 ± 1
2-[Fe ^{III} (tpp)Cl]	einstufig	16–17	15 ± 1
2-[Fe ^{III} (tpp)Cl]	zweistufig	16–17	14 ± 1

eines EtOH/H₂O-Gemisches (1:1; 25 min) wurden die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen, und die zweite Schicht wurde entfernt; die gemessene Schichtdicke betrug dann nur noch (9.4 ± 1) Å.^[17] Auch bei Zugabe von [Fe^{III}(tpp)Cl] scheint die Doppelschicht unter Bildung einer Komplexmonoschicht und unter Freisetzung des überschüssigen Liganden aufzubrechen. Bei beiden Verfahren (ein- und zweistufig) und mit beiden Liganden nimmt die Dicke der Monoschicht bei Porphyrinzugabe um 4–5 Å zu, was etwa dem halben Durchmesser des Porphyrinrings entspricht und ebenfalls für eine orthogonale Anordnung der Ringe spricht.

Per Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) der belegten Oberflächen (Tabelle 2) wurden die erwarteten Elemente nachgewiesen. Beide Komplexmonoschichten (aber nicht die adsorbierten Liganden allein) lieferten einen Eisenpeak bei 711 eV. Bei der Transmissionspektroskopie der nach beiden Verfahren erhaltenen Monoschichten von **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] auf dünnen Goldschichten (ca. 25 Å auf Glimmer)^[18] im sichtbaren Spektralbereich traten Peaks bei 424 und 554 nm auf, die denen des Komplexes in Lösung und denen anderer [Fe^{III}(tpp)Im₂]-Komplexe^[5a] ähnelten. Die Absorptionen einer Schicht von stufenweise erhaltenem **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] sind breiter und weniger intensiv als die der in einem Schritt erhaltenen Monoschicht, was in Einklang mit den voltammetrischen Befunden steht (siehe unten).

Aus sterischen Gründen erzwingt die Bindung des Disulfids an die Goldoberfläche eine orthogonale Anordnung und damit eine Isolierung der Porphyrinringe (Abbildung 1), wenngleich eine geringe Neigung der Ringebenen gegen die Oberfläche nicht ausgeschlossen ist. Belege dafür sind 1) die 1:1-Stöchiometrie der Liganden-Eisenporphyrin-Komplexe und die axiale Koordination von Imidazol an Porphyrin in Lösung, 2) die Dicke der Komplexmonoschicht gegenüber der Ligandenmonoschicht sowie 3) das ausschließliche Auftreten zweifach koordinierter Verbindungen auf der Oberfläche.

Die Signale im Cyclovoltammogramm (CV) von **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl]-Monoschichten auf Goldoberflächen (Abbildung 2) stimmen generell mit denen von Porphyrinen in Lösung überein.^[3c, 19] Dagegen traten im Cyclovoltammogramm einer Monoschicht von **1** innerhalb des gemessenen Bereichs keine identifizierbaren Signale auf.^[20] Der Signalabstand ist bei der in einem Schritt erhaltenen Komplexmonoschicht ca. 200 mV kleiner als der bei der stufenweise erhaltenen, was auf einen leichteren Elektronentransfer im ersten Fall hinweist. Die Peakhöendifferenz zwischen der Reduktions- und der Oxidationskurve röhrt nicht von einer irreversiblen chemischen Reaktion, sondern eher von einer „verschmierten“ Oxida-

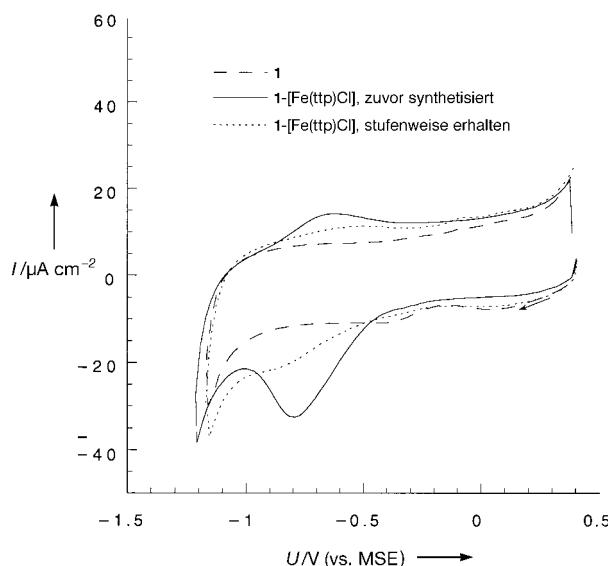


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm (erster Scan) von Monoschichten aus **1** und aus **1**-[Fe^{III}(tpp)Cl] auf Gold in einer wäßrigen 0.1 M Na₂SO₄-Lösung (Durchfahrgeschwindigkeit 200 mVs⁻¹, Solartron 1286-Potentiostat, Referenzelektrode: Quecksilbersulfatelektrode (MSE; 0.400 V gegen Standardkalomelelektrode)).

tionskurve her. Das wird am (nicht abgebildeten) Kurvenverlauf mehrerer Cyclen deutlich und weist auf eine Verteilung von Strukturen im reduzierten Zustand hin.

Sowohl eine Integration über das CV-Reduktionssignal (Abbildung 2) als auch die niedrige Intensität im UV/Vis-Absorptionsspektrum (siehe oben) lassen auf eine deutlich geringere Menge an gebundenem Eisenporphyrin in den stufenweise aufgebauten Monoschichten schließen. Stöchiometrische Mengen von Eisenporphyrin lassen sich also besser durch den einstufigen Prozeß aufbringen. Dieser Vorteil verdeutlicht die unterschiedliche Natur der auf den beiden Wegen erhaltenen, selbstorganisierten Monoschichten. Das zweistufige Verfahren liefert zwar Monoschichten mit einer energieärmeren Anordnung der Liganden, ist aber nur von eingeschränktem Nutzen für die Fixierung von Eisenporphyrin. Die Bindung des zuvor synthetisierten Komplexes ermöglicht hingegen eine – unter Berücksichtigung der Bedingungen für intramolekulare Wechselwirkungen – optimale Ausrichtung der großen Komplexmoleküle in der Monoschicht. Dies impliziert auch eine höhere Ligandendichte in der stufenweise aufgebauten Schicht, was die ähnlichen ellipsometrisch bestimmten Dicken der beiden Schichten (Tabelle 2) trotz der unterschiedlichen Zahl gebundener Porphyrine erklärt. Die unterschiedlichen Packungen führen auch zum erwähnten Unterschied des Signalabstands in den Cyclovoltammogrammen der auf beiden Wegen erhaltenen Monoschichten.

Wir haben eine Möglichkeit zum anisotropen, schichtförmigen Aufbau von Metallporphyrinen orthogonal zu leitfähigen Oberflächen vorgestellt, bei der eine Stapelung der Porphyrinringe verhindert wird. Dieses Prinzip könnte sich als wichtig z.B. für Systeme zur Umwandlung von Sonnenenergie erweisen, da die laterale Energiedissipation verringert wird, während ein Elektronentransfer zwischen der Oberfläche und dem Chromophor (gemäß den elektroche-

mischen Ergebnissen) möglich ist. Gegenwärtig arbeiten wir an Monoschichten, die Porphyrine mit diamagnetischen Metallen (z. B. Mg^{2+} , Zn^{2+}) enthalten, sowie an Mehrschichtsystemen mit kontrollierbarer relativer Anordnung der Metallporphyrine.

Experimentelles

Synthese von 1 und 2: *trans*-1,2-Dithian-4,5-diol (Racemat) wurde mit Acrylnitril (2.2 Äquiv.) und NaOH versetzt und die Mischung 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von HCl wurde durch 3 h Erhitzen zum Sieden hydrolysiert und das *trans*-1,2-Dithiandicarbonsäurederivat erhalten (Ausbeute: 90%). Die verlängerte Disäure wurde dann über das Acylchlorid mit 1-(3-Aminopropyl)imidazol zu **1** (Ausbeute: 60%) oder über das Pentachlorphenolat mit Histamin zu **2** gekuppelt (Ausbeute: ca. 30%). **1:** 1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 7.72$ (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 4.07 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.90 (m, 2H), 3.40 (br., 1H), 3.21 (br., 3H), 2.85 (m, 1H), 2.48 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 1.99 (quint., $J = 6.2$ Hz, 2H); IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu} = 1667, 1108$ cm $^{-1}$; MS (FAB): $m/z: 509$ [M $^+$]. **2:** 1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 7.58$ (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 3.78 (m, 2H), 3.42 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.24 (br., 1H), 3.14 (AB-q, $J = 3.1$ Hz, 1H, $\Delta(AB) = 13$ Hz), 2.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.69 (m, 1H), 2.39 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H); MS (FAB): $m/z: 482$ [M $^+$].

NMR-Spektren der Low-spin-Komplexe: 20–30 mm; 1:1-Gemische aus $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ und **1** oder **2** in $CDCl_3$ bzw. CD_2Cl_2/CD_3OD .

Aufbau der Monoschicht: a) Zweistufiges Verfahren: **1** oder **2** wurden aus Lösung auf einer aufgedampften Goldoberfläche adsorbiert (1–10 mm in $CHCl_3$ oder DMF, 14 h). Die Monoschichten wurden dann in die $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ -Lösung (8–15 mm in $CHCl_3$, 1–3 min) eingetaucht. b) Einstufiges Verfahren: **1**- $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ und **2**- $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ wurden aus Lösung adsorbiert (15–18 mm in $CHCl_3$ oder DMF, 6 h). Alle Monoschichten wurden 10–15 min mit dem bei der Adsorption verwendeten Lösungsmittel und dann mit EtOH abgespült und im Reinstickstoff-Strom getrocknet.

Eingegangen am 20. Juli,

veränderte Fassung am 8. Dezember 1998 [Z12163]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1257–1261

Stichwörter: Monoschichten • N-Liganden • Porphyrinoide
• Selbstorganisation

- [1] Einige jüngere Beispiele: a) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337–338; b) J. Lahiri, G. D. Fate, S. B. Ungashe, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2347–2358; c) T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1996**, 2293–2294; d) R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11166–11180; e) J. C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6109–6114.
- [2] a) J. T. Groves, S. B. Ungashe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7796–7797; b) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239–241; c) S. Arimori, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 245–246.
- [3] a) A. Kay, R. Hamphrey-Baker, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 952–959; b) J. Zak, H. Yuan, M. Ho, L. K. Woo, M. D. Porter, *Langmuir* **1993**, *9*, 2772–2774; c) L. H. Guo, G. McLendon, H. Razafitrimo, Y. Gao, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 369–374; d) J. Wienke, F. Kleima, R. Koehorst, T. Schaafsma, *Thin Solid Films* **1996**, *279*, 87–92; e) K. Uosaki, T. Kondo, X. Zhang, M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8367–8368.
- [4] a) T. Moav, A. Hatzor, H. Cohen, J. Libman, A. Shanzer, I. Rubinstein, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 502–507; b) M. Bruening, R. Cohen, J. F. Guillermo, T. Moav, J. Libman, A. Shanzer, D. Cahen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5720–5728.
- [5] a) F. A. Walker, M.-W. Lo, M. T. Ree, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5552–5560. b) Die Titrationen in DMF wurden bei $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ -Konzentrationen > 0.5 mm durchgeführt, bei denen die Abspaltung von Cl $^-$ -Ionen vernachlässigbar ist: L. A. Bottomley, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1348–1357. c) Ein ähnliches Verhalten wurde

bei der Titration von Eisen(III)-phthalocyanin $[Fe(pe)Cl]$ in Dichlormethan beobachtet. Die Titration mit **1** lieferte niedrigere Werte für K_1 als die mit **1a** (5.4×10^4 bzw. 8.2×10^4 M $^{-1}$), aber höhere für K_2 (31.3 bzw. 19.2 M $^{-1}$). Zur Ausführung der Titrationen siehe: N. Kobayashi, M. Koshiyama, K. Funayama, T. Osa, H. Shirai, K. Anabusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 913–916.

- [6] U. Simonis, Q. Lin, H. Tan, R. A. Barber, F. A. Walker, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, s133–s144.
- [7] M. Nakamura, J. T. Groves, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3225–3230.
- [8] Durch 2D-COSY-NMR-Experimente wurde gezeigt, daß die getrennten Signale von diastereotopen Protonen herrühren.
- [9] M. Nakamura, K. Tada, K. Ishizu, N. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 113–117.
- [10] Für **2**- $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ wurden zwei Arten von Pyrrolprotonen nachgewiesen ($\delta = -21.7$, -22.2 ; -30 °C), von denen eine gemäß einem 2D-NOESY-NMR-Experiment mit den CH $_2$ -Protonen des Liganden koppelt.
- [11] a) G. Ashkenasy, C. E. Felder, A. Shanzer, noch unveröffentlichte Ergebnisse. Die Konformationen minimaler Energie wurden mit EFP-Parametern^[11b] berechnet, die Ergebnisse stehen in Einklang mit den NMR-Resultaten. b) A. Shanzer, J. Libman, S. Lifson, C. E. Felder, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7609–7619.
- [12] Y. Golan, L. Margulis, S. Maltis, I. Rubinstein, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1629–1633.
- [13] Derartige $[Fe^{III}(tpp)]$ -Imidazolkomplexe können intramolekular oder intermolekular gebildet werden, wobei 1:1-Komplexe bzw. Ketten entstehen. In beiden Fällen steht der Porphyrinring orthogonal zur Oberfläche.
- [14] Die Dicke der Monoschichten wurde für eine Ausrichtung der Liganden und Komplexe senkrecht zur Oberfläche berechnet.
- [15] Der Bedeckungsgrad der Oberfläche durch die Monoschichten von **1**, **2** und ihren Komplexen beträgt laut Cu-UPD^[4a] (UPD = underpotential metal deposition) 77–85 %. Den Anteil an freier Oberfläche erklären wir mit dem relativ großen Abstand zwischen den adsorbierten Disulfiden.
- [16] G. A. Tondreau, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1060–1065.
- [17] Längeres Spülen mit reinem Ethanol war wenig effektiv, während reines Wasser die Ablösung der Goldschicht von der Siliciumoberfläche verursachte.
- [18] G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzer, I. Rubinstein, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] P. O'Brien, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1405–1409.
- [20] Eine Goldoberfläche ruft im CV in Gegenwart einer $[Fe^{III}(tpp)Cl]$ -Lösung allein unter den gleichen Bedingungen kein oder nur ein sehr schwaches Signal hervor, das >100 mV negativer als das der Komplexmonoschicht ist und das von physisorbiertem Porphyrin herröhrt.