

Abb. 2. Kalottenmodelle von  $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2](2,6\text{-dipic})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  **2** (a) und  $[\text{Cu}(\text{D-Arg})_2](3,5\text{-dipic})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  **3** (b). Die rechts- bzw. linksgängige Doppelhelix wird durch Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Stranges und zwischen den Strängen stabilisiert. C: grau, H: weiß, O: rot, N: blau, Cu: grün.

Das Nitrat-Ion ist relativ klein und im Kristall unabhängig von anderen  $\text{NO}_3^-$ -Ionen angeordnet. Dagegen hat  $\text{L}^{2-}$  einen größeren Raumbedarf und kann zwei räumlich isolierte Sätze von Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Insofern kann die stereospezifische Helixbildung als durch die  $\text{L}^{2-}$ -Einheiten „programmiert“ angesehen werden, die die Arg-Reste über Guanidinium-Carboxylat-Wechselwirkungen verbrücken und die in den  $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2]^{2+}$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{D-Arg})_2]^{2+}$ -Einheiten kodierte Chiralitäts-Information weitervermitteln.

Diese Ergebnisse heben die Bedeutung der intrinsischen Faktoren für die molekulare Selbstorganisation über Wasserstoffbrückenbindungen sowie für den Chiralitätssinn der entstehenden Helices hervor und können zum Verständnis von organisierten Systemen in der Biologie beitragen.

Eingegangen am 6. Oktober 1995 [Z8449]

**Stichworte:** Doppelhelices · Elektrostatische Wechselwirkungen · Kupferverbindungen · Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [2] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [3] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2351–2359.
- [4] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44.
- [5] C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, **1991**.
- [6] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, Heidelberg, **1984**.
- [7] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [8] E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059.
- [9] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropanni, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [10] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706, zit. Lit.
- [11] R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483–1485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1463–1465.
- [12] E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1486–1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1465–1467.
- [13] N. P. Pavletich, C. O. Pabo, *Science* **1991**, *252*, 809–817.

- [14] N. P. Pavletich, C. O. Pabo, *Science* **1993**, *261*, 1701–1707.
- [15] L. Fairall, J. W. R. Schwabe, L. Chapman, J. T. Finch, D. Rhodes, *Nature* **1993**, *366*, 483–487.
- [16] F. A. Quiocho, W. N. Lipscomb, *Adv. Protein Chem.* **1971**, *25*, 1–78.
- [17] T. L. Poulos, B. C. Finzel, A. J. Howard, *Biochemistry* **1986**, *25*, 5314–5322.
- [18] G. Waksman, D. Kominos, S. C. Robertson, N. Pant, D. Baltimore, R. B. Birge, D. Cowburn, H. Hanafusa, B. J. Mayer, M. Overduin, M. D. Resh, C. B. Rios, L. Silverman, J. Kuriyan, *Nature* **1992**, *358*, 646–653.
- [19] D. M. Salunke, M. Vijayan, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1981**, *18*, 348–351.
- [20] Die Kristallstrukturanalysen wurden mit einem Rigaku-ACF-5R-Vierkreisdiffraktometer mit rotierender Anode aufgenommen;  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), Messung bei 295 K,  $\psi$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$ , Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden (Programm: teXsan), anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome durch Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methoden ( $I > 3\sigma(I)$ ), Gewichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ , Lokalisierung aller H-Atome mit Ausnahme einiger Wasser-H-Atome durch Differenz-Fourier-Analyse (ohne Verfeinerung). – **1**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cu}$ ,  $M_r = 684.16$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.293(4)$ ,  $b = 30.100(7)$ ,  $c = 7.57(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3027(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.501 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 17.11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1444.0$ ,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.031$  für 1953 beobachtete Reflexe. – **2**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Cu}$ ,  $M_r = 667.13$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.158(3)$ ,  $b = 29.608(2)$ ,  $c = 7.457(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2905(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.525 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 17.53 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1404.0$ ,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.042$  für 1694 beobachtete Reflexe. – **3**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{Cu}$ ,  $M_r = 667.13$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.158(4)$ ,  $b = 29.596(5)$ ,  $c = 7.464(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2906(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.524 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 17.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1404.0$ ,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.039$  für 2274 beobachtete Reflexe. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] Gitterparameter für  $[\text{Cu}(\text{D-Arg})_2](\text{pa})$ : orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.331(7)$ ,  $b = 30.10(2)$ ,  $c = 7.545(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 3028(3) \text{ \AA}^3$ .
- [22] M. T. L. Duarte, M. A. A. F. de C. T. Carrondo, M. L. S. S. Goncalves, M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, H. M. Dawes, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *124*, 41–47.
- [23] H. Masuda, A. Odani, T. Yamazaki, T. Yajima, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1111–1118.
- [24] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4495–4496.

## Synthese von kovalent an Oxidoberflächen gebundenen, polaren Selbstorganisationssystemen aus molekularen Pyramiden und deren NLO-Eigenschaften\*\*

Xiaoguang Yang, Duncan McBranch, Basil Swanson und DeQuan Li\*

Die Konstruktion künstlicher supramolekularer Architekturen auf Oberflächen ist von großer aktueller Bedeutung und ein wichtiger Aspekt der Chemie von Selbstorganisationsprozessen<sup>[1]</sup>, denn Selbstorganisation ermöglicht das rationale Design und den Zugang zu hoch geordneten Strukturen im mesoskopischen Bereich mit gewünschten chemischen Funktionalitäten und physikalischen Eigenschaften. Die Herstellung von polaren molekularen Überstrukturen ist eine besondere Herausforderung und deshalb wichtig, weil polare Molekülverbindungen

[\*] Dr. D. Li, Dr. X. Yang, Dr. D. McBranch, Dr. B. Swanson  
Chemical Sciences and Technology Division  
Los Alamos National Laboratory  
Los Alamos, NM 87545 (USA)  
Telefax: Int. + 505/665-2992

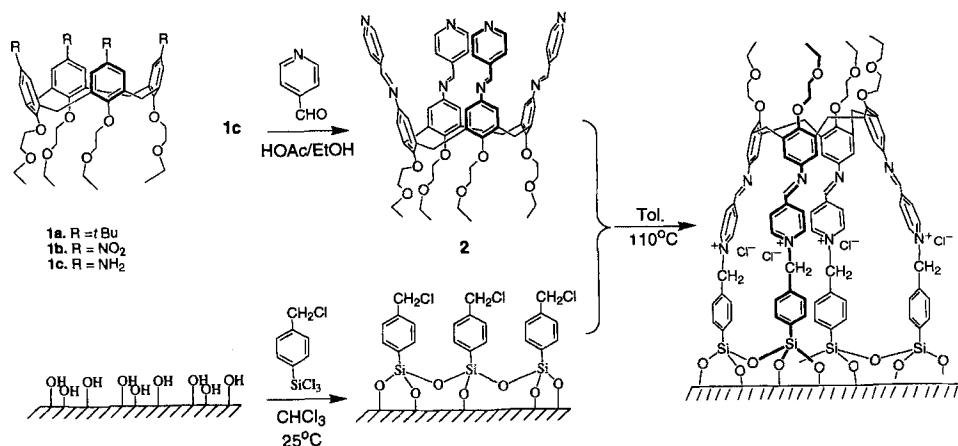
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, vom Center for Materials Science des Los Alamos National Laboratory und vom Laboratory Directed Research and Development Programm gefördert. X. Y. wurde durch ein Los Alamos Directors Postdoctoral Fellowship unterstützt. Wir danken Mr. Johnny E. Anderson für die Durchführung der matrixunterstützten Laserdesorptions-/ionisations-Massenspektrometrie.

dungen essentiell für die Entwicklung von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung (NLO-Materialien) sind. Mehrere Ansätze wie die Langmuir-Blodgett-Technik, Flüssigkristalle und im elektrischen Feld ausgerichtete Polymere sind zur Erzeugung von Materialien mit geordneter, polarer Struktur auf molekularer Basis bekannt<sup>[2, 3]</sup>. Allerdings wird die Orientierung in diesen Materialien durch schwache Bindungen oder sterische Hinderung bewirkt, was zu metastabilen Strukturen führt, die ihre polare Ausrichtung mit der Zeit verlieren. Neuere Entwicklungen in Selbstorganisations- und Wirt-Gast-Chemie eröffnen einen neuen Zugang zu geordneten Materialien durch Design und Synthese neuer molekularer Bausteine, Template oder Substrukturen, die sich zu supramolekularen Komplexen zusammensetzen lassen. Im hier gewählten Syntheseansatz wird die Dipolorientierung durch strukturelle Verzahnung von NLO-Chromophoren in kegelförmigen Übermolekülen fixiert und diese dann zum Aufbau polarer, selbstorganisierter Monoschichten verwendet. In dieser Zuschrift berichten wir über das Design von molekularen NLO-Pyramiden auf Calixarenbasis, ihre Selbstorganisation an Oxidoberflächen und ihre spektroskopischen NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung.

Organische NLO-Chromophore sind typischerweise  $\pi$ -konjugierte Moleküle mit D- $\pi$ -A-Struktur, worin D und A für Elektronendonator bzw. -acceptor stehen und  $\pi$  das  $\pi$ -konjugierte Segment oder der Sensibilisator ist. Dieses Strukturmerkmal hat breite Anwendung gefunden, um hohe Werte für die erste nichtlineare molekulare Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  (Effekt zweiter Ordnung) zu erzielen. Durch Verbindung dieser linearen Einheiten über Methylenbrücken wurde ein NLO-Chromophor in Form einer Pyramide auf Calixarenbasis erhalten<sup>[4]</sup>. Reinhoudt et al. haben kürzlich über die Untersuchung von ausgerichteten reinen Calixarenfilmen und calixarendotierten Polymerfilmen für Anwendungen in der nichtlinearen Optik zweiter Ordnung berichtet<sup>[5]</sup>. Um einen größtmöglichen molekularen Wert von  $\beta$  zu erzielen, sollte jede D- $\pi$ -A-Einheit ungefähr in der gleichen Orientierung fixiert sein. Daher beinhaltet unser Ansatz die Synthese eines Calix[4]arens mit eingefrorener Kegelform durch Substitution mit Ethoxyethylgruppen am unteren Rand (Schema 1). Ähnliche Verfahren wurden für die Synthese von schüsselförmigen Flüssigkristallen auf Calixarenbasis gewählt<sup>[6, 7]</sup>. Der obere Rand des Calixarens wurde dann für die Einführung von Pyridylgruppen funktionalisiert (Schema 1). Die Verbindungen **1a** und **1b** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert<sup>[8, 9]</sup>. Reduktion des Nitrocalixarens **1b** ergab das *p*-Aminocalix[4]aren **1c** in 79% Ausbeute. Seine Konden-

sation mit 4-Pyridylcarboxaldehyd ergab den gewünschten kegelförmigen chromophoren Baustein **2**. Die Masse von Verbindung **2** mit einer protonierten Pyridylgruppe ( $M + H^+$ ) wurde durch matrixunterstützte Laserdesorptions/-ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) bestimmt. Alle Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** in CDCl<sub>3</sub> bestätigt, daß **2** eine starre Kegelform aufweist, in der die dipolaren D- $\pi$ -A-Einheiten in dieselbe Richtung ausgerichtet sind, da zwei Dubletts ( $J = 12$  Hz) für die äquatorialen und axialen Methylenprotonen auftreten<sup>[4]</sup>. Die langen Ethoxyethylgruppen verhindern eine Umkehrung der individuellen NLO-Einheiten in **2**, und die Kegelformation ist eingefroren. Wegen der starren Struktur und der fixierten Dipolorientierung des molekularen Bausteins wird erwartet, daß unter Verwendung von **2** selbstorganisierte Monoschichten gebildet werden können, die eine gleichförmigere Ausrichtung und bessere thermische und strukturelle Stabilität aufweisen als selbstorganisierte Monoschichten aus einzelnen Chromophoren.

Die Konstruktion von kovalent gebundenen, selbstorganisierten Monoschichten aus **2** basiert auf der Methode, die von Li et al.<sup>[10]</sup> beschrieben wurde. Siliciumscheiben und Quarzglasplättchen wurden 24 Stunden mit dem Kupplungsreagens *p*-Chlormethylphenyltrichlorsilan in Toluol oder Chloroform behandelt, gefolgt von einer Inkubation der silylierten Probe mit einer 1 mM Lösung von **2** in Toluol bei 110 °C für drei Tage, um die Quaternisierung der Pyridylgruppen von **2** zu erreichen (Schema 1). Unter diesen Bedingungen war **2** stabil, und es trat kein Abbau auf. Die Monoschicht wurde durch Ultraschallbehandlung in CHCl<sub>3</sub> gründlich gereinigt und anschließend kräftig mit CHCl<sub>3</sub> abgespült, um jegliche nicht kovalent gebundenen Oberflächenspezies zu entfernen. Die selbstorganisierten Monoschichten, bestehend aus dem pyramidenartigen Calix[4]azastilbazol, wurden durch FTIR-Spektroskopie mit polarisierter Strahlung (Abb. 1a) und unter Anwendung der internen abgeschwächten Totalreflexion (ATR) charakterisiert<sup>[11]</sup> (Ge-Halbkugelskristall mit linearer Polarisation bei 45° Einfallswinkel). Die Bildung von kovalenten C-N-Bindungen zwischen **2** und der verankernden Siloxansicht wurde durch Banden von Pyridiniumspezies ( $\tilde{\nu} = 1638$  cm<sup>-1</sup> in Abb. 1b) auf der Oberfläche angezeigt<sup>[12]</sup>. Ein raumerfüllendes Modell von **2** auf der Oberfläche ist in Abbildung 2 gezeigt, wobei die Ethoxyethylgruppen aus Gründen der Übersichtlichkeit durch Methylgruppen ersetzt sind. Die Tatsache, daß keine Pyridinbande bei 1597 cm<sup>-1</sup> auftrat, zeigt die Vollständigkeit der Oberflächenquaternisierung an; es bleiben keine freien Aza-



Schema 1. Synthese von Oberflächenbausteinen: Molekulare Pyramiden auf Calix[4]arenbasis und Strategie für die Konstruktion von selbstorganisierten Monoschichten. Tol. = Toluol.

stilbazoleinheiten in der selbstorganisierten Monoschicht zurück (Abb. 1a). Der Vorteil der C-N-Verankerung an vier Punkten ist, daß der molekulare Ausrichtungswinkel durch die Kegelformation fixiert ist und nicht von der Oberflächenbedeckung abhängt. Dagegen beruht die Ausrichtung in Filmen aus einzeln polarisierten Chromophoren auf der sterischen Wechselwirkung zwischen den Chromophoren, so daß geringe Bedeckungsdichte zu schlechterer Ausrichtung führt<sup>[13b]</sup>. Der durchschnittliche molekulare Orientierungswinkel  $\psi$  ist definiert als der Winkel zwischen dem Vektor des Dipolmoments

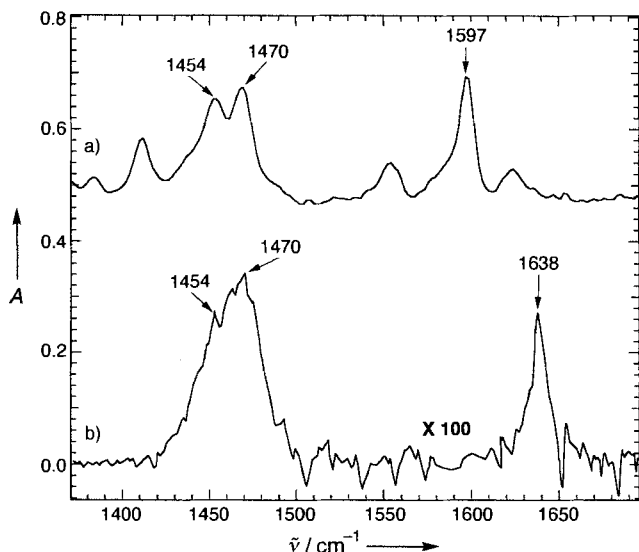


Abb. 1. a) FTIR-Spektrum von Verbindung 2 (KBr-Preßling). b) Oberflächen-FTIR-Spektrum der Monoschicht aus 2 auf der (100)-Oberfläche von Silicium mit linear polarisiertem Lichteinfall aus 45°. Die Grundlinie wurde auf Null-Absorption korrigiert und der Übersichtlichkeit halber verschoben.

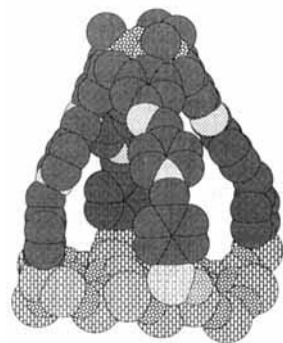


Abb. 2. Raumerfüllendes Modell einer selbstorganisierten Monoschicht auf Calix[4]arenbasis auf einer idealisierten Silicioxidoberfläche.

des Chromophors und der Oberflächennormalen. Das Absorptionsspektrum der Monoschicht weist einen charakteristischen Charge-Transfer-Übergang bei 380 nm auf, der für Pyridiniumverbindungen typisch ist und bestätigt, daß die Schiff-Base intakt ist; dies deutet auf eine erfolgreiche Quaternisierungsreaktion hin. Die Absorptionsbande der Monoschicht ist gegenüber der von 2 in Lösung (350 nm) rotverschoben (380 nm), was mit der Anwesenheit einer stärker elektronenziehenden Gruppe (Pyridinium statt Pyridylrest) im Film in Einklang ist. Die Oberflächenbedeckung<sup>[13]</sup> von 2 wurde zu 0.92 Moleküle pro nm² bestimmt, was einer dichtgepackten Monoschicht aus Calix[4]azastilbazol-Pyramiden mit einer Basis von 10 × 10 Å² entspricht, wie aus einem raumerfüllenden Modell abgeleitet werden konnte (Abb. 2).

Um die Molekülorientierung und die NLO-Eigenschaften auf der Oberfläche zu untersuchen, wurde die spektroskopische Erzeugung der Oberwelle zweiter Ordnung (SHG für second harmonic generation) an den aus 2 bestehenden Monoschichten gemessen. Diese Messungen wurden mit einem Ti-Saphir-Laser mit festgelegtem Einstrahlmodus entweder im Femtosekunden- (150 fs Autokorrelationsbreite) oder Picosekundenmodus (2 ps Autokorrelationsbreite) mit einer Wiederholungsfrequenz von 100 MHz für Fundamentalwellenlängen zwischen 890 nm und 750 nm durchgeführt. Die Winkelabhängigkeit der SHG-Aktivität für gepulste Anregung im Picosekundenbereich ist bereits diskutiert worden<sup>[11,14]</sup>; die Ergebnisse mit Femtosekundenpulsen zur Erzeugung von linear polarisierter SHG-Strahlung aus sowohl linear als auch nichtlinear polarisierten Fundamentalwellen sind in Abbildung 3a für die Fundamentalwellenlänge 862 nm gezeigt. Eine durchschnittliche molekulare Orientierung von  $\psi \approx 35 \pm 5^\circ$  wurde durch die Modellierung der winkelhän-

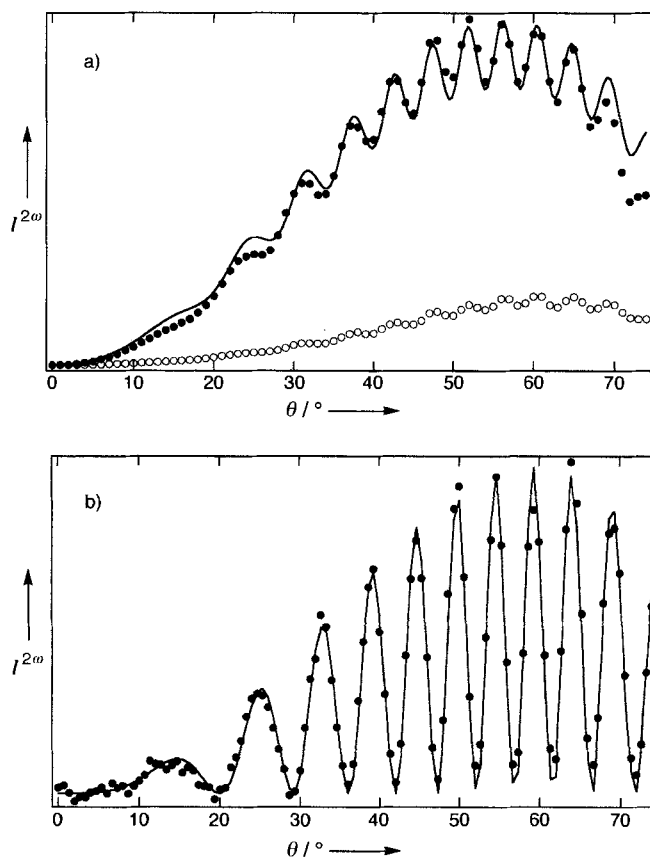


Abb. 3. a) SHG-Signal versus Einfallswinkel für linear polarisierte SHG-Wellen von linear (Punkte) und nichtlinear polarisierter (Kreise) Fundamentale bei einer Wellenlänge von 862 nm und 150 fs Pulsbreite. Die durchgezogene Linie ist die beste Anpassung an die Meßwerte. b) linear polarisierte SHG-Wellen von linear polarisierter Fundamentale (Punkte) bei einer Wellenlänge von 890 nm und 2 ps Pulsbreite mit Kurvenanpassung (durchgezogene Linie).

gigen SHG-Aktivität ( $N_{\text{Film}} = 1.7$ ,  $N$  = Chromophorendichte) abgeleitet; eine absolute Größe von  $d_{33} \approx 80 \text{ pm V}^{-1}$  ( $d_{33}$  ist der zweite harmonische Index, der die Effizienz der Frequenzverdopplung durch das System beschreibt) für Monoschichten aus 2 wurde durch Kalibrierung mit in  $y$ -Richtung geschnittenem Referenzquarz erhalten. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 3 sind die besten Anpassungen an den in Lit.<sup>[13]</sup> angegebenen Ausdruck, moduliert mit einem Interferenzterm, der dieselbe physikalische Grundlage und Winkelabhängigkeit hat wie die wohlbekannten Maker-Ränder in Nicht-Monoschicht-Proben<sup>[15]</sup>. Wir führten ein Experiment bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 890 \text{ nm}$  im Picosekundenmodus durch, um zu verifizieren, daß vollständige destruktive Interferenz in diesen Filmen beobachtet wird (Abb. 3b). Dies beweist, daß die beiden Filme auf entgegengesetzten Seiten identisch sind. In Abbildung 3a ist die Amplitude an den Rändern jedoch viel kleiner wegen der größeren Spektralbreite der Femtosekundenpulse; vollständige destruktive (oder konstruktive) Interferenz kann nicht über das gesamte Pulsspektrum erzielt werden. Für die Quarzglasproben (Größe 1 mm), die hier betrachtet werden, können Effekte von Pulswanderung aufgrund falsch gepaarter Gruppengeschwindigkeiten der Fundamentalwelle und des SH-Pulses vernachlässigt werden.

Abbildung 4 zeigt die gemessenen Werte von  $d_{33}$  aufgetragen gegen die Fundamentalwellenlänge für Monoschichtfilme aus 2 zusammen mit dem linearen Absorptionsspektrum  $\alpha d$  derselben Probe. Dabei steht  $\alpha$  für den linearen Absorptionskoeffizient und  $d$  für die Filmdicke. Das nichtlineare optische Spektrum

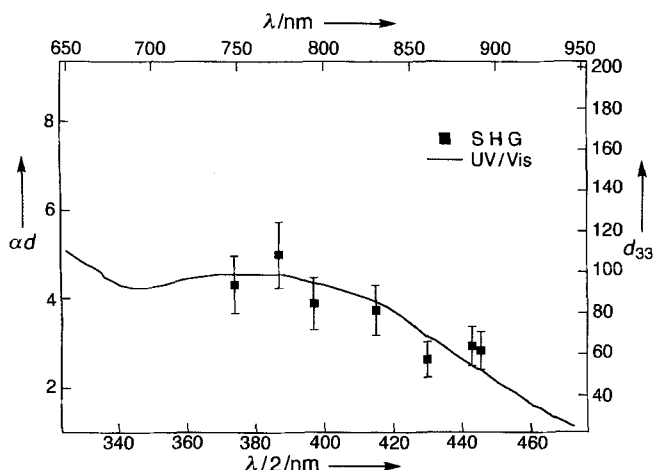


Abb. 4. Auftragung der ersten nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeit  $d_{33}$  in  $\text{pm V}^{-1}$  (Quadrate), gegen die Fundamentalwellenlänge (rechte und obere Achse) oder der zweiten SHG-Wellenlänge (untere und linke Achse) zusammen mit dem linearen Absorptionsspektrum  $\alpha d$  (durchgezogene Linie) gegen die Wellenlänge (untere und linke Achse) für eine selbstorganisierte Monoschicht aus 2. Die unterste Zwei-Photonen-Resonanz liegt bei 390 nm, was 780 nm in der  $d_{33}$ -Dispersion entspricht.

ähnelt stark dem linearen optischen Absorptionsspektrum, welches relativ konturlos ist. Die Wellenlängenabhängigkeit (Fundamentalwellenlänge  $\lambda = 890\text{--}750\text{ nm}$ , SHG-Wellenlänge  $\lambda = 445\text{--}375\text{ nm}$ ) zeigt ein graduelles Ansteigen von  $d_{33}$ , während die Fundamente sich zu kürzeren Wellenlängen bewegt, was damit konsistent ist, daß sich die normale Brechungsindexdispersion in diesem Spektralbereich an die Charge-Transfer-Resonanz bei 390 nm annähert. Aus Abbildung 4 läßt sich ablesen, daß die Charge-Transfer-Resonanz recht breit ist; der gemessene Wert für  $d_{33}$  bei der längsten Wellenlänge ( $60\text{ pm V}^{-1}$  bei 890 nm) ist immer noch etwas resonanzverstärkt. Wir finden einen Wert von  $d_{33} \approx 110\text{ pm V}^{-1}$  bei  $\lambda = 775\text{ nm}$ , der eine beinahe verdoppelte Zwei-Photonen-Resonanzverstärkung an der Spitze der Charge-Transfer-Bande bedeutet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß wir durch die Bildung von selbstorganisierten Monoschichten aus pyramidenartigen molekularen Bausteinen einen bedeutenden Schritt vorwärts bei der Konstruktion supramolekularer Materialien gemacht haben. Strukturelle Verzahnung durch die verbrückenden Methylengruppen zwischen den D- $\pi$ -A-Einheiten ergibt Filme mit außerordentlich großen SHG-Aktivitäten ( $d_{33} \approx 60\text{ pm V}^{-1}$ ,  $\lambda = 890\text{ nm}$ ) und robuster molekularer Dipolausrichtung. Es ist zu erwarten, daß mehrschichtige Filme aus pyramidenartigen Molekülen ähnlich attraktive Eigenschaften haben. Wir untersuchen zur Zeit Calixarenbausteine mit Funktionalisierung an beiden Rändern, um mehrschichtige molekulare Filme für nichtlineare optische Untersuchungen zu erhalten.

#### Experimentelles

**1c:** Eine Suspension von 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(2-ethoxyethoxy)calix[4]aren **1b** (0.88 g, 0.98 mmol), Hydrazin-Monohydrat (4 mL) und einer katalytischen Menge Raney-Nickel in 50 mL Methanol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 2 M NaOH (10 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) und ges. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen, bis die wäßrige Phase neutral war. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 600 mg **1c**. Ausb. 79%. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3421, 3345, 3212\text{ (NH)}, 2966, 2860\text{ (CH)}, 1598, 1464, 1445, 1215, 1114\text{ (CC)}\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 6.04\text{ (s, 8H, ArH)}, 4.32, 2.99\text{ (d, } ^2J(\text{H,H}) = 12\text{ Hz, 8H, ArCH}_2\text{Ar)}, 3.97\text{ (t, 8H, OCH}_2\text{CH}_2\text{)}, 3.78\text{ (t, 8H, OCH}_2\text{CH}_2\text{O)}, 3.49\text{ (q, 8H, OCH}_2\text{CH}_3\text{)}, 3.18\text{ (b, 8H, ArNH}_2\text{)}, 1.18\text{ (t, 12H, OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ .

**2:** 5,11,17,23-Tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(2-ethoxyethoxy)calix[4]aren **1c** (0.2 g, 0.26 mmol) wurde in 10 mL Ethanol gelöst. Zwei Tropfen Eisessig und 4-Pyridin-carboxaldehyd (0.11 g, 1.04 mmol) wurden zugesetzt und die entstandene, gelbe Lösung 20 h bei  $78^\circ\text{C}$  am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Ausb. 0.16 g. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3027, 2968, 2923, 2860\text{ (CH)}, 1595, 1553, 1471, 1452, 1410, 1211, 1116\text{ (CC und NC)}, 1054, 887, 807\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 8.55, 7.49\text{ (AB d, 16H, } ^2J(\text{H,H}) = 6\text{ Hz, PyH)}, 8.12\text{ (s, 8H, ArH)}, 6.71\text{ (s, 4H, CHN)}, 4.63, 3.23\text{ (AB d, } ^2J(\text{H,H}) = 12\text{ Hz, 8H, ArCH}_2\text{Ar)}, 4.20\text{ (t, 8H, OCH}_2\text{CH}_2\text{)}, 3.85\text{ (t, 8H, OCH}_2\text{CH}_2\text{O)}, 3.55\text{ (q, 8H, OCH}_2\text{CH}_3\text{)}, 1.21\text{ (t, 12H, OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ ; MALDI-MS:  $m/z$  (%): 1129 (100) [ $M + \text{H}$ ], 1038 (54) [ $M + \text{H} - \text{pyCH}$ ], 947 (24) [ $M + \text{H} - 2\text{pyCH}$ ].

Eingegangen am 13. Juli 1995 [Z 8205]

**Stichworte:** Calixarene · Monoschichten · NLO-Materialien · SHG-Aktivität

- [1] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762–1763.
- [2] G. L. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature* **1994**, 368, 438.
- [3] M. Eich, G. C. Bjorklund, D. Y. Yoon, *Polym. Adv. Tech.* **1990**, 1, 189.
- [4] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, **1989**.
- [5] a) E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1075; b) E. Kelderman, G. J. T. Heesink, L. Derhaeg, T. Verbiest, P. T. A. Klaase, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. Hulst, K. Clays, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 925.
- [6] B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1159.
- [7] T. Komri, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 1455.
- [8] S.-K. Chang, I. Cho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 211.
- [9] W. Verboom, A. Durie, R. J. M. Egberink, Z. Asfari, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1313.
- [10] D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. H. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7389.
- [11] D. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6975.
- [12] D. Li, C. T. Buscher, B. I. Swanson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 803.
- [13] a) Die Oberflächenbedeckung wird berechnet gemäß  $\frac{2 \cdot A_{\text{Oeff}}}{3 \cdot \epsilon_{\text{Lsg}} \cdot \sin^2 \psi}$ , wobei  $A_{\text{Oeff}}$  die Absorption des dünnen Monoschichtfilmes,  $\epsilon_{\text{Lsg}}$  der Extinktionskoeffizient des Chromophors in Lösung und  $\psi$  der molekulare Orientierungswinkel ist. Näheres siehe Lit. [13b]; b) C. T. Buscher, D. McBranch, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] a) H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinski, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, 254, 1485; b) T. Zhang, C. Zhang, G. K. Wong, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, 7, 902.
- [15] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21.

### Diastereoselektive chelatkontrollierte Radikal-cyclisierung eines chiralen, von Oxazolidinon abgeleiteten 2-Alkenamids und Modellierung des Übergangszustands dieser Reaktion\*\*

Domenico Badone\*, Jean-Marie Bernassau, Rosanna Cardamone und Umberto Guzzi

Die Radikaladdition an Alkene ist eine der nützlichsten Reaktionen in der organischen Synthese zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen<sup>[1]</sup>. Eine hohe  $\alpha$ -Stereo-selektivität wurde bei Radikaladditionen an chirale Acceptoren wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Amide und Imide beobachtet<sup>[2]</sup>, wohingegen

[\*] Dr. D. Badone, Dr. R. Cardamone, Dr. U. Guzzi  
Research Center Sanofi-MIDY  
Via Piranesi 38, I-20137 Milano (Italien)  
Telefax: Int. + 2/7394453  
Dr. J.-M. Bernassau  
Sanofi Research, Montpellier (Frankreich)

[\*\*] In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet: AIBN = Azobisisobutyronitril, DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin, HMP = Hexamethylphosphorsäuretriäthyl, PTC = Phasentransferkatalyse, PTSA = *p*-Toluolsulfonsäure, THP = Tetrahydro-2H-pyran-2-yl, TTMS = Tris(trimethylsilyl)silan.