

- [13] Darstellung der Kationen: In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurden 15 mg des betreffenden Alkohols, suspendiert in SO_2ClF (0.2 mL) bei -78°C (Trockeneis/Aceton-Bad) mit vorgekühltem SbF_5 in SO_2ClF (0.7 mL) in 10fachem Überschuß unter heftiger Vibrations-Durchmischung behandelt. Nach Auflösung des Alkohols wurden die Lösungen der jeweiligen Ionen erhalten.
- [14] Alle Absorptionen sind auf die CD_3 -Signale ($\delta^{13}\text{C} = 29.8$) von externem $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ in Kapillaren im selben NMR-Röhrchen bezogen.
- [15] a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020; b) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1991**, *23*, 165.
- [16] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 683.
- [17] Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Stammkohlenwasserstoffs 3-Methyltricyclo[3.3.1.0^{3,5}]nonan sind nicht bekannt; sie wurden abgeschätzt anhand von Daten verwandter Verbindungen oder berechnet auf IGLO-DZ//HF/3-21G-Niveau.
- [18] Das aus dem Griechischen stammende Wort distonisch (= voneinander entfernt) wird verwendet zur Unterscheidung von gitonischen (proximalen) Dikationen. Zur Diskussion hierzu siehe: G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [19] a) G. J. Ray, R. J. Kurland, A. K. Colter, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 735; b) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1838; c) H. Spiess, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; d) E. W. Lalancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *85*, 1941; e) G. A. Olah, M. Bollinger, A. M. White, *ibid.* **1969**, *91*, 3667; f) G. A. Olah, D. Mateescu, *ibid.* **1970**, *92*, 1430; g) R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 573; h) R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4186; i) D. G. Farnum, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1975**, *11*, 123.
- [20] In den ^{13}C -NMR-Spektren der Ionen wurden über den untersuchten Temperaturbereich nur kleine Änderungen von bis zu $\Delta\delta = 2$ in den chemischen Verschiebungen bestimmter Peaks beobachtet.
- [21] a) K.-I. Hirao, Y. Ohuchi, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 99; b) K.-I. Hirao, H. Takahashi, Y. Ohuchi, O. Yonemitsu, *J. Chem. Res. Synop.* **1992**, 319; *J. Chem. Res. Miniprint* **1992**, 2601.
- [22] Die Ionen **13a** und **13c** sind Enantiomere.

Eine elektroaktive, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektrode: eine Schaltoberfläche für die Umwandlung gespeicherter optischer in amperometrische Signale**

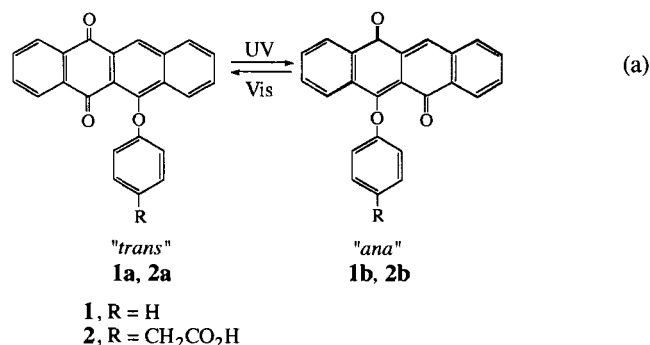
Amihod Doron, Eugenii Katz, Moshe Portnoy und Itamar Willner*

Die Entwicklung molekularer Schalter steht derzeit im Mittelpunkt reger Forschungstätigkeit, bilden sie doch die Grundlage für molekularelektronische und optoelektronische Bauteile^[1,2]. Dabei ließen sich optische^[3,4], elektrochemische^[5], thermische^[6] und pH-Signale^[7] verwenden, um schaltbare molekulare Funktionen zu aktivieren. So wurde über elektroaktivierbare molekulare Schalter berichtet, die darauf beruhen, daß sich molekulare Komponenten in supramolekularen Komplexen elektrochemisch verschieben lassen^[5]. Die lichtgesteuerte Assoziation von Ionen mit photoisomerisierbaren molekularen Rezeptoren und die Dissoziation dieser Assoziat^[8] sowie die Aktivierung von Ionentransportsystemen^[9] stehen als Beispiele für optische Schalter auf molekularer Ebene. Entsprechend läßt sich ein optischer molekularer Schalter über die lichtinduzierte Bildung oder Dissoziation von Donor-Acceptor-Komplexen

konstruieren, wie die Assoziation eines *cis*-Azobenzol-4,4'-bipyridinium-Salzes mit dem Farbstoff Eosin als Elektronendonator zeigt^[10].

Für einen molekularen Schalter muß die molekulare Schaltfunktion durch ein sekundäres physikalisches Signal veränderbar sein. Dadurch läßt sich der molekulare Schalter als „Write-and-read“-Speicher einsetzen. Vor kurzem wurden photoisomerisierbare Dithienylethene mit zwei Hydroxyphenylsubstituenten für die Umwandlung gespeicherter optischer Signale in amperometrische eingesetzt^[11]. In diesem System ist eines der Photoisomere elektroaktiv und ermöglicht so, das gespeicherte optische Signal in ein amperometrisches umzuwandeln und wieder zu speichern. Auch auf Elektroden adsorbierte, photoisomerisierbare Monoschichten wurden als Interfaces zur optischen Aufzeichnung und als Schaltflächen zur Umformung gespeicherter optischer Signale in elektrochemische eingesetzt^[12–14]. Mit Redoxproteinen wie Cytochrom *c*^[13a], Enzymen mit elektroaktiven Ankergruppen wie Ferrocen-modifizierter Glucose-Oxidase^[13b] oder Antikörpern^[14] modifizierte, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektroden lassen sich zu diesem Zweck verwenden. Hier berichten wir über eine elektroaktive, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektrode, die von der Monoschicht aufgezeichnete optische Signale in amperometrische transformieren kann.

Die „*trans*“- (**1a**) und „*ana*“-Isomere (**1b**) von Phenoxy-naphthacenchinon lassen sich photochemisch reversibel ineinander überführen^[15] [Gl. (a)]. Wie in Schema 1 darge-

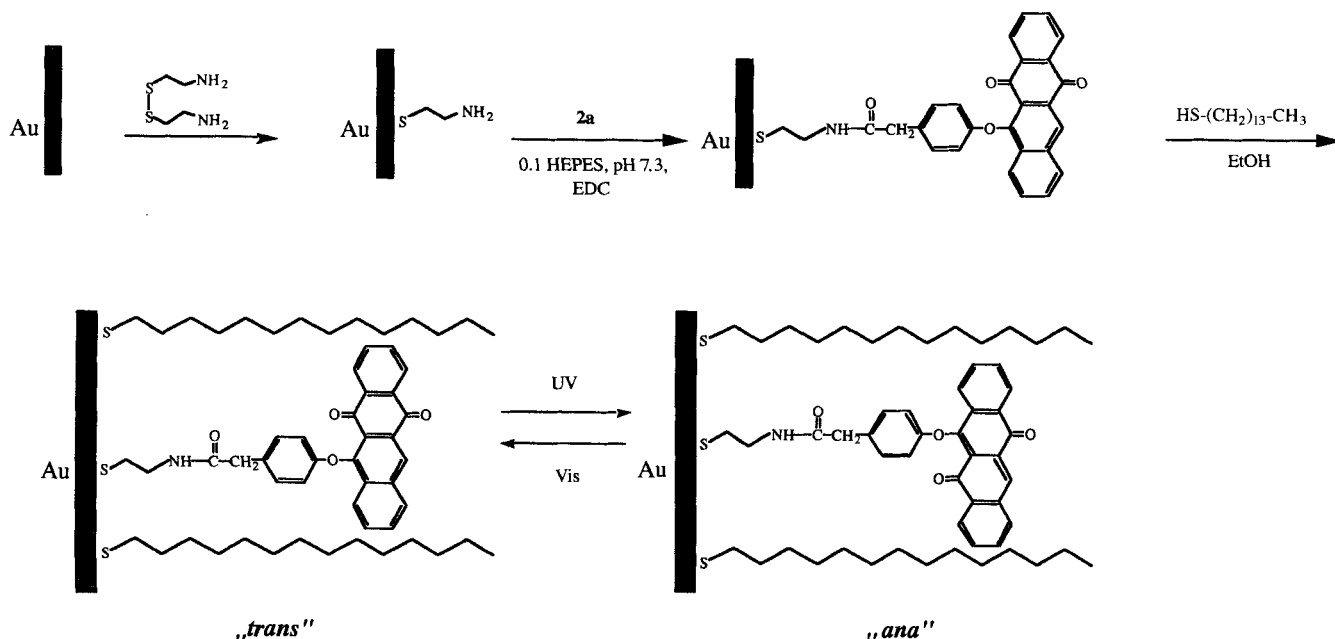


stellt, wurde 6-[4-(Carboxymethyl)phenoxy]-5,12-naphthacenchinon **2a** als Monoschicht auf eine Goldelektrode aufgebracht. Dazu wurde die Elektrodenoberfläche zunächst mit einer Cystein-Monoschicht belegt und **2a** anschließend an diese Monoschicht gebunden. Das Cyclovoltammogramm der resultierenden Monoschicht-Elektrode ist als Graph a in Abbildung 1 dargestellt. Die Redoxwelle ist nur schlecht definiert – ein charakteristisches Zeichen dafür, daß die Chinon-Monoschicht mit zahlreichen Packungsfehlern behaftet ist; das heißt auch, daß die Chinonkomponenten unterschiedliche Anordnungen und Orientierungen gegenüber der Elektrode aufweisen. Dies führt zu unterschiedlichen individuellen Elektronentransfargeschwindigkeiten, was als Ursache für die nur schlecht definierte Welle anzusehen ist^[16].

Behandelt man die mit **2a** modifizierte Monoschicht-Elektrode („**2a**-Elektrode“) mit 1-Tetradecanthiol, so wird das Thiol an die nadelstichtartigen Defektstellen auf der Elektrodenoberfläche gebunden^[17]. Daraus resultiert eine dicht gepackte Monoschicht mit einer starren Orientierung der Chinoneinheiten. Graph b in Abbildung 1 zeigt das Cyclovoltammogramm der **2a**-Elektrode nach der Behandlung mit dem langkettigen Thiol. Die Reduktionswelle ist jetzt gut ausgeprägt und quasireversibel

[*] Prof. I. Willner, A. Doron, Dr. E. Katz, Dr. M. Portnoy
Institute of Chemistry
and
Farkas Center for Light Induced Processes
The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, 91904 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Science and Humanities gefördert.



Schema 1. Verknüpfung des photoisomerisierbaren Chinons **2a** mit der Oberfläche einer Goldelektrode. EDC = 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid; HEPES = *N*-(2-Hydroxyethyl)piperazin-*N'*-(2-ethansulfonsäure).

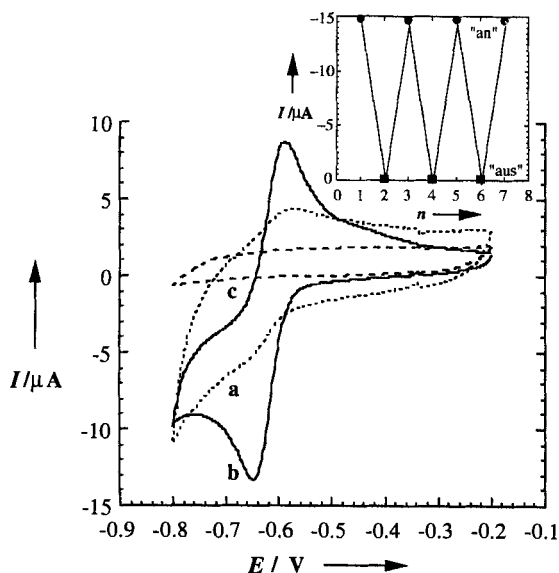


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von a) der **2a**-Au-Elektrode, b) der gleichen Elektrode nach 30 min Behandlung mit einer 5 × 10⁻³ M Lösung von C₁₄H₂₉SH in Ethanol, c) der gemäß (b) behandelten Elektrode nach der Photoisomerisierung von **2a** in **2b** bei 340 nm < λ < 360 nm. Alle Experimente wurden unter Ar in einem 0.01 M Phosphatpuffer und mit 0.1 M Na₂SO₄ bei pH = 7.0 durchgeführt. Durchfahrsgeschwindigkeit 50 mVs⁻¹. Einschub: cyclische amperometrische Antworten bei *E* = -0.650 V gegen SCE der **2**-Elektrode auf optisches Umschalten der Monoschicht zwischen der *trans*- (●) und der „ana“-Form (■). Die Isomerisierung wurde jeweils durch 1 min Bestrahlen der Elektrode erzielt. *n* = Zahl der Cyclen [20].

(*E*⁰ = -0.62 V gegen SCE, pH = 7.0). Deutlich ist zu erkennen, daß der kapazitive Strom der **2a**-Elektrode nach der Behandlung mit 1-Tetradecanthiol erheblich abgenommen hat. Dies ist ein Anzeichen dafür, daß jene Behandlung zu einer dicht gepackten Monoschicht führt. Durch die coulometrische Analyse der Redoxwelle ließ sich die Belegung der Elektrodenoberfläche mit dem Chinon zu 2 × 10⁻¹⁰ Molcm⁻² bestimmen. Die Ge-

schwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer zu den Chinoneinheiten in der dicht gepackten Monoschicht wurde mit der Theorie von Laviron^[18] zu *k*_{et} = 2.5 s⁻¹ ermittelt. Hierbei ist zu erwähnen, daß das „*trans*“-Chinon **1a** in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) mit 0.05 M Tetrabutylammoniumtetrafluorborat als Leitelektrolyt und an Gold als Elektrodenmaterial in zwei getrennten Einelektronenschritten bei *E*₁⁰ = -0.91 V und *E*₂⁰ ≈ -1.46 V gegen SCE reduziert wird. In Wasser liefert **1a** nur eine schlecht definierte Redoxwelle, die einer Zweielektronenreduktion entspricht.

Bestrahlt man die **2a**-Elektrode an Luft bei einer Wellenlänge 340 nm < λ < 360 nm, findet eine Isomerisierung zum „*ana*“-Derivat statt. Das Cyclovoltammogramm der so erhaltenen **2b**-Elektrode ist als Graph c in Abbildung 1 dargestellt. Es wird lediglich der Grundstrom des Leitelektrolyten registriert. Bei weiterer Bestrahlung der Elektrode bei einer Wellenlänge λ > 450 nm bildet sich in der Monoschicht **2a** quantitativ zurück, wodurch die voltammetrische Welle der elektroaktiven Monoschicht des „*trans*“-Chinons wiederhergestellt wird. Durch cyclische Photoisomerisierung zwischen **2a** und **2b** können optische Signale, die von der Monoschicht aufgezeichnet wurden, reversibel in amperometrische Signale umgesetzt werden (Abb. 1, Einschub). In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß **2a** in wasserfreiem DMSO Absorptionsmaxima bei λ = 245 und 398 nm aufweist, während **2b** bei λ = 483, 452 und 248 nm absorbiert. In DMSO läßt sich **2a** in nur ca. 70% Ausbeute zu **2b** isomerisieren. Vermutlich ist die hydrophobe Umgebung der Grund dafür, daß die Umwandlung von **2a** in **2b** in der Monoschicht quantitativ verläuft. Wir versuchten, die Photoisomerisierung von **2a** in hydrophoben Lösungsmitteln zu untersuchen, scheiterten aber an dessen zu geringer Löslichkeit.

Das Redoxpotential der **2a**-Elektrode weist eine pH-Abhängigkeit auf (Abb. 2). Mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten verschiebt sich das Halbstufenpotential der Chinoneinheiten zu negativeren Werten. Die Abhängigkeit vom pH-Wert ist linear, und die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 56 mV pro pH-Einheit. Daraus läßt sich ableiten, daß die Reduktion des

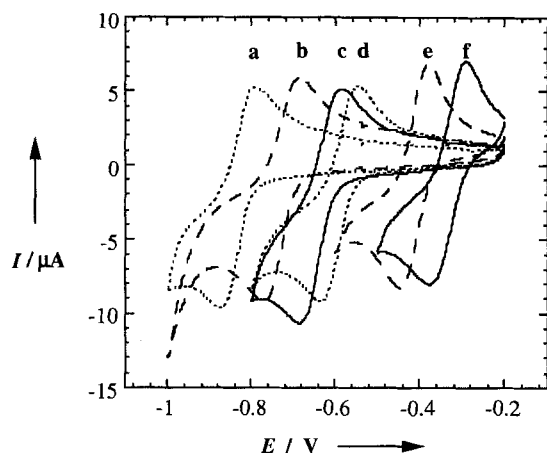


Abb. 2. Cyclovoltammogramme der **2a**-Elektrode bei verschiedenen pH-Werten: a) 10.82, b) 8.93, c) 7.27, d) 6.48, e) 3.32, f) 1.93.

„trans“-Chinons zwei Elektronen und zwei Protonen erfordert. Weiter zeigt die pH-Abhängigkeit, daß die Chinoneinheiten der Monoschicht in die wäßrige Phase hineinragen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß eine mit einer Monoschicht des photoisomerisierbaren Chinons **2a** modifizierte Goldelektrode eine Oberfläche liefert, die optische Signale speichern kann^[19]. Diese Signale lassen sich in amperometrische umwandeln, indem die „ana“-Monoschicht zur „trans“-Monoschicht photoisomerisiert wird. Die Reduktion des „trans“-Chinons zum Hydrochinon ermöglicht es schließlich, das optische Signal zu speichern, und durch die Reoxidation der Monoschicht zur „trans“-Form läßt sich das Interface für die optische Aufzeichnung reaktivieren.

Eingegangen am 31. Januar 1996 [Z 8773]

Stichworte: Elektrochemie · Naphthacenchinone · Optoelektronik · Photoschaltbare Systeme

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90; b) *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304; c) V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034; d) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *ibid.* **1993**, 1439.
- [2] a) T. Iyoda, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5429; b) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494; c) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, *3*, 366; d) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; e) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504.
- [3] a) I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6581; b) E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 25.
- [4] a) M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1604; b) I. Willner, R. Blonder, E. Katz, A. F. Bückmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, im Druck.
- [5] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [6] E. Katz, I. Willner, *Electroanalysis* **1995**, *7*, 417.
- [7] E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.*, im Druck.
- [8] a) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1960; b) S. Shinkai, K. Shigematsu, M. Sato, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2735; c) S. Shinkai, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.* **1982**, 2741; d) M. Blank, L. M. Soo, N. H. Wasserman, B. F. Erlanger, *Science* **1981**, *214*, 70.
- [9] a) S. Shinkai, T. Minami, T. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1967; b) J. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *ibid.* **1989**, *111*, 769; c) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *ibid.* **1990**, *112*, 8977.
- [10] I. Willner, S. Marx, Y. Eichen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1243.
- [11] a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, *1*, 285.

- [12] Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1990**, *347*, 658.
- [13] a) M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2741; b) I. Willner, A. Doron, E. Katz, S. Levi, A. J. Frank, *Langmuir*, **1996**, *12*, 946.
- [14] I. Willner, R. Blonder, A. Dagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9365.
- [15] a) N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *70*, 103; b) A. Zelichenok, F. Buchholz, E. Fischer, J. Ratner, V. Krongauz, H. Annesez, C. Bräuchle, *ibid.* **1993**, *76*, 135; c) M. Tajima, L. E. Keat, K. Matsunaga, T. Yamashita, M. Tokoro, H. Inoue, *ibid.* **1993**, *74*, 211; d) Z. Fang, S. Wang, Z. Yang, B. Chen, F. Li, J. Wang, S. Xu, Z. Jiang, T. Fang, *ibid.* **1995**, *88*, 23; e) F. Buchholtz, A. Zelichenok, V. Krongauz, *Macromolecules* **1993**, *26*, 906.
- [16] M. Sharp, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 287.
- [17] a) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 357; b) E. Katz, H.-L. Schmidt, *ibid.* **1994**, *368*, 87; c) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *Langmuir* **1993**, *9*, 1392.
- [18] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19.
- [19] Siehe auch den Übersichtsartikel I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367.
- [20] Die Form des Cyclovoltammogramms entspricht nicht exakt der theoretisch für eine oberflächenfixierte Spezies erwarteten mit einem Nullabstand der Peaks. Auch geht der Kathodenstrom nicht auf den Hintergrundwert zurück, weil der Solvens bei diesem Potential kathodisch entladen wird. Für ähnliche Beobachtungen siehe K. Weber, S. E. Creager, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3164; L.-H. Gao, J. S. Facci, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8458.

Chemische Cyclen mit doppelter Strukturvariation zur Bestimmung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen: aromatische Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen*

Harry Adams, Fiona J. Carver,
Christopher A. Hunter*, Juan Carlos Morales und
Eileen M. Seward

Schwache nichtkovalente Wechselwirkungen sind für die Bestimmung der räumlichen Struktur und der Funktionen von Molekülen in der Biologie, der Chemie und den Materialwissenschaften von wesentlicher Bedeutung. Will man diese komplexen Eigenschaften vorhersagen und verstehen, so sind gute Modelle zur Beschreibung der maßgeblichen Kräfte erforderlich. Eine Wechselwirkung, die hierbei von besonderem Interesse ist, ist die zwischen zwei aromatischen Ringen (π - π -Wechselwirkung)^[1–4].

Auf der Grundlage einfacher Betrachtungen der elektrostatischen Verhältnisse sind qualitative Modelle entwickelt worden, mit denen die Eigenschaften von π - π -Wechselwirkungen erklärt werden können. Leistungsfähige, quantitativ berechnete Modelle für schwache Wechselwirkungen dieses Typs erfordern aber zuverlässige quantitative experimentelle Daten, anhand derer die Modelle überprüft werden können^[5, 6].

[*] Dr. C. A. Hunter, H. Adams, F. J. Carver
Krebs Institute for Biomolecular Science
Department of Chemistry, University of Sheffield
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Telefax: Int. +114/273-8673
E-mail: C.Hunter@Sheffield.ac.uk

J. C. Morales
Instituto de Química Orgánica, CSIC, Madrid (Spanien)

Dr. E. M. Seward
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, von Merck Sharp & Dohme (F. J. C.), von der spanischen Regierung (J. C. M.) und vom Lister Institute (C. A. H.) gefördert.