

## Arbeitsvorschriften

1–3 (exemplarisch): 0.3 mmol  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$  (vgl. [1]) werden in einer Lösung von 0.3 mmol  $(\text{MV})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) oder  $(\text{BV})\text{Br}_2^{[7]}$  in 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Nach ca. 12 h Rühren (Raumtemperatur), Filtrieren, Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum werden analysenreine Produkte (korrekte Elementaranalysen jeweils für C, H, N, Sn und Fe) in Ausbeuten zwischen 82 (1a) und 90% (2b, 2c) erhalten. Zersetzungstemperatur zwischen 200 (1a) und 245 °C (2b).

$[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6]_\infty$ : Zugabe einer Lösung von 0.85 g (4.26 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von 0.19 g (0.53 mmol)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 0.22 g (0.53 mmol)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach 5 h Rühren, Filtrieren, Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum werden 0.90 g (0.93 mmol) analysenreines Produkt erhalten (Ausbeute: 87%; korrekte C, H, N, Sn, Fe-Analysen; Zersetzungstemperatur 230 °C).

4 und 5 (exemplarisch): Suspendieren (in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre) von 0.3 mmol 1 bzw. 2 in einer Lösung von ca. 3.0 mmol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Merck-Schuchardt) in 30 mL  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$ ; Farbumschlag der Suspension nach Dunkelblau bzw. Dunkelviolett schon nach wenigen Minuten; nach 3 h Rühren (Raumtemperatur), Filtrieren, Waschen, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum (8 h) werden die reinen Produkte (korrekte Elementaranalysen von C, H, N, Sn und Fe) praktisch quantitativ (bezogen auf  $\text{MV}^{2+}$  bzw.  $\text{BV}^{2+}$ ) erhalten. Im  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -haltigen Filtrat war kein  $\text{MV}^{2+}$  bzw.  $\text{BV}^{2+}$  mehr nachweisbar, stets jedoch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  bzw.  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

$(\text{BV}^{2+})_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  6b: Zu einer Lösung von 0.10 g (0.24 mmol)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  in 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird eine Lösung von 0.24 g (0.48 mmol)  $(\text{BV})\text{Br}_2$  in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der dabei spontan ausfallende violette Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 74%; korrekte Elementaranalysen (C, H, N, O).

Eingegangen am 25. Mai 1990 [Z 3977]

- [1] S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1263.
- [2] Als Typ-B-Verbindungen bezeichnen wir alle mit 1–3 verwandten Wirt-Gast-Systeme, in denen anders als bei den Typ-A-Verbindungen zwischen dem Wirt und dem Gast auch kovalente (einschließlich Wasserstoffbrücken-) Bindungen vorliegen; vgl. hierzu [1] und M. Adam, A. K. Brimah, X.-F. Li, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1595, sowie die Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_\infty$  (U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer, unveröffentlicht).
- [3] a)  $\text{MV}^{2+} = 1,1'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridinium;  $\text{BV}^{2+} = 1,1'$ -Dibenzyl-4,4'-bipyridinium ( $n = 1, 2$ ; andere Bezeichnung für Methylviologen: Paraquat); b) hinsichtlich weiterer Wirt-Gast-Systeme mit  $\text{MV}^{2+}$  vgl. Fußnote 1 von [19].
- [4] Vgl. H. E. Toma, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 2079.
- [5] Donor = Mesitylen, Durool sowie einige Naphthalin- und Anthracenderivate, vgl. K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6586.
- [6] Zunehmend mehr experimentelle Indizien sprechen dafür, daß dieser und auch verwandten Reaktionen ein wohl partielles, intermediäres Aufbrechen des Polymerverbandes, gefolgt von einem spontanen Aufbau des neu entstehenden Polymers, zugrundeliegt: S. Eller, P. Schwarz, P. Brandt, R. D. Fischer, Unveröffentlichte Ergebnisse; S. Eller, S. Dülsen, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 390 (1990) 309.
- [7] Hergestellt nach W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* 42 (1986) 1665.
- [8] Bemerkenswert ist die völlige Stabilität der im 3D-Koordinationspolymer verbleibenden  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Bausteine gegenüber den stark reduzierenden  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - und  $\text{G}^{\cdot-}$ -Ionen. Die gemäß Gleichung (b) freiwerdenden  $\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Einheiten allerdings werden reduktiv zersetzt.
- [9] Beobachtung eines symmetrischen Signals mit  $g = 2.0416$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ), Linienbreite etwa 2.3 G.
- [10] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1128.
- [11] Das Absorptionsspektrum eines KBr-Preßlings von 4b zeigt z. B. nach dessen 24stündigem Liegen an Luft noch keine merkliche Veränderung. Reines, feinpulvrige 4a verfärbt sich an Luft erst im Laufe einiger Tage nach Grün (die beiden Hauptabsorptionen des  $\text{MV}^{2+}$ -Ions verschmelzen dabei ab 550 nm zu einem sehr breiten Signal).
- [12] Röntgenstrukturanalyse von 1b: SYNTEX-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator und  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.709261 \text{ \AA}$ ). Orthorhombische Zelle, Raumgruppe  $Pmna$  mit  $a = 11.248(1)$ ,  $b = 16.459(2)$ ,  $c = 17.648(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 3267 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Der Lösung der Struktur (Abb. 1) liegt noch ein Fehlordnungmodell für eines der  $\text{CNSnNC}$ -Fragmente zugrunde. Verwendung von 3159 symmetrieunabhängigen Reflexen mit  $R \geq 4\sigma(F)$ ; nach Verfeinerung von 181 Parametern Konvergenz bei  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.076$  mit  $w = 1.9346 [\sigma^2(F) + 0.0005 F^2]^{-1}$ . Die endgültige Struktur von 1b wird unter Berücksichtigung einer inzwischen erkannten Überstruktur (Verdoppelung der Parameterzahl) an anderer Stelle im Detail publiziert werden.
- [13] Hinsichtlich zweier erster Typ-B-Strukturen vgl. [2].
- [14] Ein verwandtes Typ-A-System ist das kürzlich beschriebene 3D-Polymer  $[(\text{NMe}_4)\text{Cu}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})_4]_\infty$ : B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1546.

- [15] a)  $E^0$  (gegen SCE) = 0.19 (Fe), 0.70 (Ru) und 0.40 V (Os); vgl. J. C. Curtis, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1562; b)  $E^0 = -0.69$  (MV) und  $-0.58$  V (BV); vgl. Z. Li, C. M. Wang, L. Persaud, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2592.
- [16] Vgl. D. F. Shriver, *Struct. Bonding (Berlin)* 1 (1966) 32.
- [17] In aller Regel liegt  $\lambda_{\text{max}}(\text{CT})$  für eine Verbindung im Festkörper höher als in Lösung; vgl. H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita, S. Takemoto, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 457.
- [18] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shariari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1064.
- [19] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1547.
- [20] Sogar konzentrierte  $(\text{MV})\text{Cl}_2/p$ -Dimethoxybenzol-Lösungen (Acetonitril, 2/1) zeigen dagegen keine deutlich erkennbare CT-Absorption.
- [21] Die beiden DAB-Einheiten des erstgenannten Cyclodimers sind über sehr lange und somit optimal „isolierende“  $(\text{CH}_2)_6$ -Brücken verknüpft.
- [22] A. Renault, D. Talham, J. Canceill, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1249.
- [23] Im Fall 1b  $\rightarrow$  4b läßt sich die Reaktion an den Farbwechseln rot  $\rightarrow$  blau (suspendierter Feststoff) und blau  $\rightarrow$  farblos (wäßrige Lösung) gut verfolgen.
- [24] Auch  $E^0$  von  $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{2+}$  hat je nach Lösungsmittel einen anderen Wert; vgl. hierzu C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 49.

## Fluoreszenzveränderungen durch Bindung von $\alpha,\omega$ -Alkandiyldiammonium-Ionen an 9,10-Bis{(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecyl)methyl}anthracen: ein System zur molekularen Längenerkennung \*\*

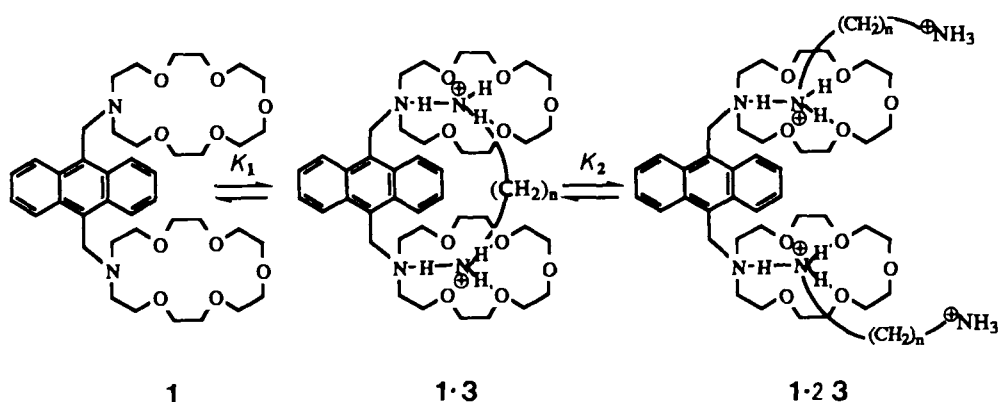
Von A. Prasanna de Silva\* und K. R. A. Samankumara Sandanayake

In memoriam Sylvia Innocence

Wir berichten hier über eine „Aus-an“-Fluoreszenz, die durch das Erkennen der Länge und Bindung von  $\alpha,\omega$ -Alkandiyldiammonium-Ionen ausgelöst wird<sup>[1]</sup>. Hiermit eröffnet sich ein Weg zu molekularen Funktionseinheiten, die empfindlich, schnell<sup>[2]</sup> und mit atomarer Auflösung auf Moleküle bestimmter Länge auch über eine größere Entfernung ansprechen<sup>[3]</sup>. Bouas-Laurent, Lehn et al. haben kürzlich ein elegantes Beispiel einer „Monomer-Excimer“-Fluoreszenz zur Längenerkennung veröffentlicht<sup>[4]</sup>. Über einen längenselektiven, auf Absorption basierenden Sensor berichteten Misumi et al.<sup>[5]</sup>, und Schmidtchen et al.<sup>[6]</sup> sowie Sutherland<sup>[7]</sup> haben Veränderungen der Absorption von Gast- oder Wirtmolekül genutzt, um die Längenselektivität ditoper Wirtmoleküle zu messen<sup>[8]</sup>. Die Fluoreszenz einiger polytoper Polyether-Wirtmoleküle ist – wenn auch in anderem Zusammenhang – ebenfalls untersucht worden<sup>[9]</sup>. In einem weiteren Fall zeigte das System – entgegen den Erwartungen – keine Erkennung der Länge des Gastmoleküls<sup>[10]</sup>. Ein interessanter Kontrapunkt zu dem hier erörterten Phänomen ist die durch Bestrahlung mit Licht schaltbare Längenerkennung<sup>[11]</sup>. Eine weitere Motivation für unsere Arbeiten ist die biologische Bedeutung der als Gastmoleküle verwendeten  $\alpha,\omega$ -Alkandiyldiammonium-Ionen (z. B. Putrescin, Cadaverin) und höherer Polyammonium-Ionen (z. B. Spermin).

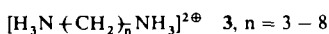
[\*] Dr. A. P. de Silva, Dr. K. R. A. S. Sandanayake  
School of Chemistry, Queen's University  
Belfast BT9 5AG (Nordirland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und von der Queen's University gefördert. Wir danken Dr. H. Q. N. Gunaratne und Irene Campbell für ihre Hilfe.



Der einfach zugängliche<sup>[12]</sup> ditope Corezeptor **1** sollte ein PET-Sensor sein, d. h. er sollte nach photoinduziertem Elektronentransfer fluoreszieren<sup>[2b, 13]</sup>. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute von Gast-freiem **1**,  $\Phi_{\text{Fmin}}$ , beträgt in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  (1/1, v/v) 0.0021. Durch Blockieren der freien Elektronenpaare beider Stickstoffatome wird die Fluoreszenz „angeschaltet“<sup>[14]</sup>; dies bedeutet zugleich einen erheblichen Anstieg des Oxidationspotentials.  $\text{EtNH}_3^+$  **2** bewirkt diesen Potentialanstieg durch die Bildung von zwei  $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^{\oplus}$ -Wasserstoffbrücken<sup>[15]</sup>. Ein 2:1-Komplex aus **2** und **1** zeigt eine Fluoreszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Fmax}}$  von 0.13, dem 62fachen des Werts für den freien Rezeptor **1** (Abb. 1). Es ist bekannt, daß bei der Bindung von Ammonium-Ionen an Azakronenether  $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^{\oplus}$ -Bindungen beteiligt sind<sup>[16–18]</sup>.

$\alpha,\omega$ -Alkandiyldiammonium-Ionen **3** aktivieren die Fluoreszenz von **1** sehr viel effektiver als **2**, da das Blockieren des



freien Elektronenpaars am zweiten Stickstoffatom eine pseudointramolekulare Cyclisierung ist<sup>[19]</sup>. Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, sind für einen etwa gleich großen Fluor-

reszenz-Anstieg die effektiven Konzentrationen von **3**,  $n = 4, 5$ , ca. drei Größenordnungen kleiner als die Konzentration von **2**.

Die Art der Bindung zwischen **1** und **3** zeigt sich auch – in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen zur Erkennung von Moleküllängen<sup>[7, 18, 20–22]</sup> – in der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen paramagnetischen Abschirmung der  $\beta$ -Protonen von **3** (Abb. 2). Bei den Substraten **3**, die als 1:1-Komplexe mit **1** dessen Fluoreszenz nur mäßig verstärken (relativ kleine  $\Phi_{\text{Fmax1}}$ -Werte,  $n = 3, 6, 8$ ), können bei höheren Konzentrationen von **3** anhand von  $\Phi_{\text{Fmax2}}$ -Werten 2:1-Komplexe fluorimetrisch nachgewiesen werden. Bei den Substraten **3** mit  $n = 4, 5, 7$  sind die  $\Phi_{\text{Fmax1}}$ -Werte dagegen so hoch, daß die Bildung von 2:1-Komplexen bei höheren Konzentrationen von **3** keine weitere Fluoreszenz-Verstärkung bewirkt, d. h.  $\Phi_{\text{Fmax2}}$  wird nicht beobachtet.

Im Hinblick auf eine praktische Verwendung dieses Fluoreszenz-Effekts ist wichtig, daß **1** wegen seines starren 9,10-Dimethylanthracen-Rückgrats bei einer Konzentration  $p(\mathbf{3}) = 5$  eine gute Selektivität für Substrate **3** mit  $n = 4, 5$  aufweist (Abb. 2). Der starke Abfall der Fluoreszenz für  $n \neq 4, 5$  zeigt, daß sogar eine Längenerkennung mit atomarer Auflösung erreichbar ist. Es ist bemerkenswert, daß die übrigen Emissions- und Absorptionsparameter von **1** durch die Substrate **2** und **3** praktisch nicht verändert werden.

Die grundlegenden Selektivitätsmuster sind den Parametern  $\lg K_1$  und  $\Phi_{\text{Fmax1}}$  (Abb. 2) zu entnehmen. Die  $\lg K_1$ -Werte werden vor allem durch Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Ammoniumgruppen in **3** und jeweils drei Acceptoratomen der Azakronenether-Einheiten in **1** bestimmt. Die  $\Phi_{\text{Fmax1}}$ -Werte dagegen werden hauptsächlich durch Bindungslänge und -winkel von nur zwei dieser Bindungen, nämlich dem Paar der  $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^{\oplus}$ -Wasserstoffbrücken, beeinflusst. Aus Molekülmodellen der **3**·**1**-Komplexe läßt sich folgendes schließen:

a) Zwischen den Methylen-Wasserstoffatomen des Substrats **3**,  $n = 3$ , und der  $\pi$ -Wolke von **1** treten abstoßende Kräfte auf. Allerdings ist NMR-spektroskopisch eine 1:1-Komplexierung mit **3**,  $n = 3$ , nicht nachzuweisen (Abb. 2), da die hohen Konzentrationen der NMR-Studie (0.05 M **1**, 0.05 M **3**,  $n = 3$ ) eine Verknüpfung von Molekülen **1** durch Brückenmoleküle **3** zu polymeren Komplexen<sup>[23]</sup> stärker begünstigen als eine pseudointramolekulare Cyclisierung<sup>[19]</sup>. Bei den niedrigeren Konzentrationen der Fluorimetrie ( $10^{-6}$  M **1**,  $10^{-7}$  bis  $10^{-2}$  M **3**,  $n = 3$ ) ist dagegen die Cyclisierung bevorzugt.

b) Bei den Substraten **3** mit  $n = 6, 8$  und (in geringerem Maße) **7** treten Abstoßungen zwischen den Methylen-Wasserstoffatomen innerhalb der Kette auf (eine Art transannuläre Wechselwirkung<sup>[19]</sup>).

Diese Befunde erklären die in den  $\lg K_1$ -Werten ausgedrückte Selektivität für die Substrate **3** mit  $n = 4$  und  $5$  und

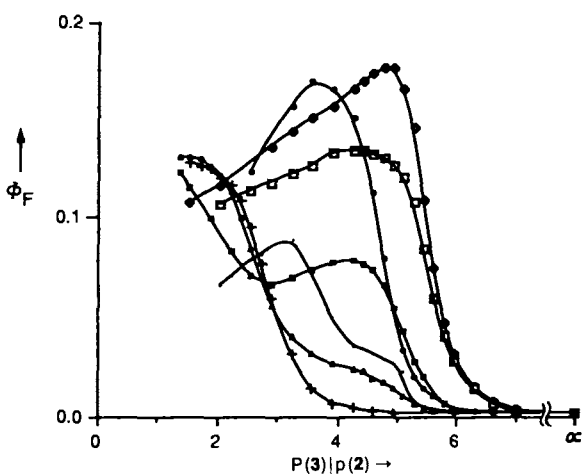


Abb. 1. Fluoreszenz-Quantenausbeute  $\Phi_{\text{F}}$  für **1** ( $10^{-6}$  M in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  1/1, v/v) als Funktion der Konzentrationen von **3**,  $n = 3 - 8$ , und **2** (als Perchlorate). Konzentration  $p(\mathbf{3}) = -\lg[\mathbf{3}]$ . Für alle Fälle, in denen  $\lambda_{\text{em}}$  meßbar war, galt  $\lambda_{\text{em}} = 404$  (0,0), 427 (0,1), 452 (0,2)  $\pm 2$  nm (in Klammern sind die Schwingungsquantenzahlen der Ausgangs- und Endniveaus der elektronischen Übergänge angegeben). Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 376$  nm.  $\lambda_{\text{abs}} = 396$  (0,0), 376 (0,1), 358 (0,2)  $\pm 2$  nm in allen Fällen. Diese konstanten spektroskopischen Parameter erleichtern die Berechnung der Quantenausbeuten aus den gemessenen Intensitäten. Kalibriert wurden die Quantenausbeuten auf die von 9,10-Dimethylanthracen in entgastem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [25]. Die Ähnlichkeit der Spektren machte eine Korrektur bezüglich der Geräteantwort überflüssig. Komplexiertes Ammonium-Ion: + = **2**; ■ = **3**,  $n = 3$ ; ◇ = **3**,  $n = 4$ ; □ = **3**,  $n = 5$ ; ■ = **3**,  $n = 6$ ; ● = **3**,  $n = 7$ ; ▲ = **3**,  $n = 8$ .

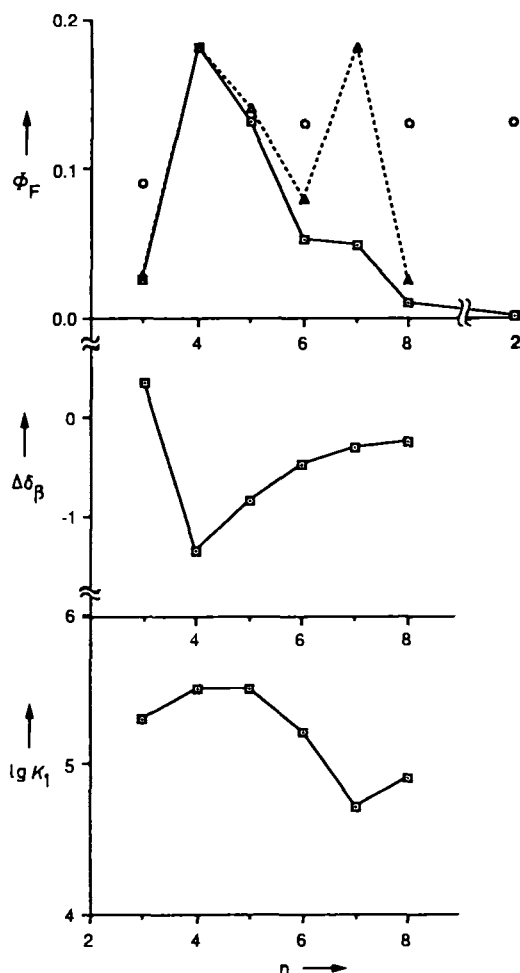


Abb. 2.  $\Phi_F$  von **1**·**3** (oben), Änderung der NMR-chemischen Verschiebung,  $\Delta\delta$ , der  $\beta$ -Protonen von **3** bei der Komplexbildung (Mitte) und Bindungskonstante  $\lg K_1$  von **1**·**3** in  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  1/1 (v/v) als Funktion der Kohlenstoffkettenlänge  $n$  von **3**. Im obersten Diagramm sind drei Arten von  $\Phi_F$ -Werten dargestellt:  $\Phi_F$  bei  $p(3) = 5$  ( $\square$ ),  $\Phi_{Fmax1}$  ( $\triangle$ ) und  $\Phi_{Fmax2}$  ( $\circ$ ). Die  $\Phi_{Fmax1}$ - und  $\Phi_{Fmax2}$ -Werte entsprechen den ersten bzw. zweiten Maxima oder Wendepunkten in den  $\Phi_F/p(3)$ -Kurven (Abb. 1), wenn  $p(3)$  fortlaufend verringert wird. Die  $\lg K_1$ -Werte wurden aus den Mittelpunktswerten der ersten Stufe in den  $\Phi_F/p(3)$ -Kurven bestimmt. Auf eine genauere Analyse wurde hier verzichtet, da sie wegen den von **1** abweichenden Aktivitätskoeffizienten der hochgeladenen Spezies in dem relativ unpolaren Medium schwierig ist.

die niedrigen  $\Phi_{Fmax1}$ -Werte für **3** mit  $n = 3, 6$  und  $8$  (Abb. 2). Die für **3**,  $n = 4, 5, 7$ , dagegen relativ konstanten  $\Phi_{Fmax1}$ -Werte (ca. 0.17) sind auf lineare  $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^{\oplus}$ -Wasserstoffbrücken normaler Länge zurückzuführen. Diese Vorstellung wird dadurch bestätigt, daß sich in den 2:1-Komplexen, die keinen konformationsbedingten Spannungen unterliegen, die  $\Phi_{Fmax2}$ -Werte – sofern meßbar – ebenfalls dem Wert 0.17 nähern (ca. 0.12). Die Anreicherung mit lichtabsorbierenden Verunreinigungen bei hohen Konzentrationen von **2** und **3** ist Ursache dafür, daß die Werte für  $\Phi_{Fmax2}$  etwas kleiner als 0.17 sind.

Die Anthracen-Einheit im Rezeptor **1** wurde so geplant, daß sie zwei Funktionen erfüllt: sie liefert das Fluoreszenzsignal und dient als starrer Spacer zwischen den beiden Azakronenether-Einheiten. Letztere Eigenschaft leistet den Hauptbeitrag zur Längenselektivität. Daher sollte es möglich sein, selektive Fluoreszenz-„Anzeiger“ für Gastmoleküle verschiedenster Geometrie zu entwickeln, indem man innerhalb unseres Synthesekonzepts andere Substituenten am Anthracen als Rezeptoren und andere fluoreszierende starre Spacer wählt<sup>[2b]</sup>. Ähnliche Diammonium-Ionen-Rezeptoren mit einem höheren Maß an Präorganisation und weitere di-

tope Rezeptoren mit starren und fluoreszierenden Spacern anderer Arbeitsgruppen<sup>[7, 9, 17, 18, 20, 21, 24]</sup> könnten sich ebenfalls für Studien zur Längenerkennung eignen.

Eingegangen am 22. Mai 1990 [Z 3973]

- [1] K. R. A. S. Sandanayake, *Dissertation*, Queen's University of Belfast 1989.
- [2] Diese Charakteristika gelten allgemein für Molekülfluoreszenzen: a) A. S. Waggoner in D. L. Taylor, F. Lanni, R. Murphy, A. S. Waggoner (Hrsg.): *Applications of Fluorescence in the Biomedical Sciences*, Liss, New York 1986, S. 3; b) A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. de Silva, R. A. D. Rupasinghe, K. R. A. S. Sandanayake, *Biosensors* 4 (1989) 169. Für eine allgemeine Darstellung über molekulare Funktionseinheiten siehe V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 1.
- [3] „Spektroskopische Lineale“ (L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* 47 (1978) 819; C. F. Meares, T. G. Wensel, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 202), die auf einem Energietransfer basieren, erkennen dagegen nicht eine bestimmte, vordefinierte Länge, sondern messen (mit geringerer Auflösung) Entfernungen um den Forster-Abstand.
- [4] F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, J.-P. Konopelski, P. Marsau, Y. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 655.
- [5] T. Kaneda, Y. Ishizaki, S. Misumi, Y. Kai, G. Hirao, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2970; S. Misumi, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 493.
- [6] F. P. Schmidtchen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8249; F. P. Schmidtchen, A. G. Leich, A. Schummer, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1535.
- [7] I. O. Sutherland, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 499.
- [8] Ein neuer, dazu verwandter Fall: Y. Aoyama, M. Asakawa, A. Yamagishi, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3145.
- [9] V. Thanabal, K. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3643; U. Herrmann, B. Tümler, G. Maass, P. K. T. Mew, F. Vögtle, *Biochemistry* 23 (1984) 4059; M. Gubelmann, A. Harriman, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 77.
- [10] N. M. Richardson, I. O. Sutherland, P. Camilleri, J. A. Page, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3739. Für eine schwache längenselektive Fluoreszenz einer ähnlichen Verbindung mit nur einer Kronenether-Einheit siehe S. Shinkai, Y. Ishikawa, H. Shinkai, T. Tsuno, H. Makishima, K. Ueda, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1801.
- [11] S. Shinkai, Y. Honda, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 848.
- [12] Hergestellt aus Monoaza[18]kronen-6 (H. Maeda, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 471) und 9,10-Bis(chlormethyl)-anthracen (G. M. Badger, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* (1939), 802) nach Literaturvorschrift (A. H. Beckett, J. Walker, *Tetrahedron* 19 (1963) 545).  $F_p = 92-95^\circ\text{C}$  (Ethylacetat/Petrolether (60–80°C) 1/1), befriedigende C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{10}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 2.90$  (t, 8 H;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ),  $3.58-3.67$  (m, 40 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ),  $4.60$  (s, 4 H; Aryl- $\text{CH}_2$ ),  $7.47-8.61$  (m, 8 H;  $\text{H}_{ar}$ ).
- [13] A. P. de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1183; siehe auch M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer, Parts A–D*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [14] Neuere Beispiele: M. E. Huston, K. W. Haider, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4460; F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, P. Marsau, J.-M. Lehn, F. Kotzyba-Hibert, A.-M. Albrecht-Gary, M. Al-Joubbeh, *ibid.* 111 (1989) 8672; M. E. Huston, E. U. Akkaya, A. W. Czarnik, *ibid.* 111 (1989) 8735; A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 186; C. Munkholme, D. R. Parkinson, D. R. Walt, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2608; E. U. Akkaya, M. E. Huston, A. W. Czarnik, *ibid.* 112 (1990) 3590. Für ein System mit umgekehrtem Verhalten siehe A. P. de Silva, S. A. de Silva, A. S. Dissanayake, K. R. A. S. Sandanayake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1054.
- [15] Akkaya, Huston und Czarnik<sup>[14]</sup> nutzen in einem erfolgreichen fluoreszierenden PET-Sensor für  $\text{HPO}_4^{2-}$  eine  $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrücke.
- [16] Beispielsweise J.-M. Lehn, P. Vierling, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1323; E. Graf, J.-M. Lehn, J. Le Moigne, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1672.
- [17] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89.
- [18] I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 63.
- [19] M. A. Winnik, *Chem. Rev.* 81 (1981) 491; *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 173.
- [20] I. O. Sutherland, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1547, und Vorgängerveröffentlichungen einschließlich R. Mageswaran, S. Mageswaran, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 722.
- [21] F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, P. Vierling, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 941, sowie zit. Lit. von [17].
- [22] K. Saigo, N. Kihara, Y. Hashimoto, R. J. Lin, H. Fujimura, Y. Suzuki, M. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1144; Y. Tanaka, Y. Kato, Y. Aoyama, *ibid.* 112 (1990) 2807.
- [23] M. R. Johnson, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 306; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1980, 586.
- [24] J. Rebek, *J. Mol. Recognit.* 1 (1988) 1; *Angew. Chem.* 102 (1990) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 245.
- [25] R. L. Barnes, J. B. Birks, *Proc. R. Soc. A* 291 (1966) 570.