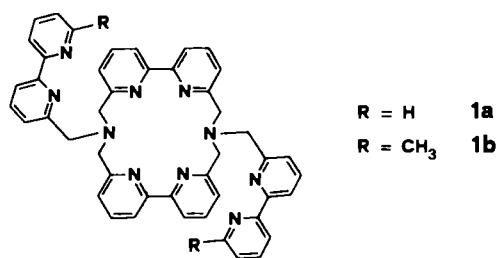


# Lumineszenzeigenschaften von $\text{Eu}^{3+}$ - und $\text{Tb}^{3+}$ -Komplexen verzweigter makrocyclischer Liganden mit vier 2,2'-Bipyridineinheiten \*\*

Von *Vincenzo Balzani\**, *Jean-Marie Lehn\**,  
*Jan van de Loosdrecht*, *Andrea Mecati*, *Nanda Sabbatini*  
und *Raymond Ziessel*

Ein wichtiger Forschungsbereich der Makrocyclenchemie ist die Entwicklung von Liganden, die stabile und intensiv lumineszierende Lanthanoidkomplexe bilden können, die dann als lumineszierende Materialien und als Marker in biologischen Systemen Verwendung finden<sup>[1-10]</sup>. In derartigen Komplexen müssen die Liganden drei wichtige Aufgaben erfüllen: sie müssen stark Licht absorbieren, die Anregungsenergie auf das Lanthanoid-Ion übertragen, und dieses gegen eine Wechselwirkung mit Solvensmolekülen (Wasser) abschirmen, die den lumineszierenden angeregten Zustand desaktivieren. Frühere Untersuchungen<sup>[1-4, 8]</sup> haben gezeigt, daß der 2,2'-Bipyridin(bpy)-Chromophor ein geeigneter Baustein zum Aufbau vielzähniger Liganden ist, die die genannten Bedingungen erfüllen. Über die Synthese der verzweigten makrocyclischen Liganden **1a** und **1b**, welche vier bpy-Einheiten enthalten, wurde vor kurzem berichtet<sup>[11]</sup>. Hier beschreiben wir die Lumineszenzeigenschaften der  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Tb}^{3+}$ -Komplexe von **1a** und des  $\text{Eu}^{3+}$ -Komplexes von **1b**.



[ $\text{Eu-1a}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  erhält man, indem äquimolare Mengen von **1a** (suspendiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5:1) und  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (gelöst in MeOH) zusammengegeben werden. Nach einstündigem Erhitzen auf 80 °C hatte sich der Feststoff gelöst. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der hellgelbe Rückstand in MeOH gelöst; schließlich wurden durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  Kristalle des Komplexes ausgefällt. Analog wurden [ $\text{Tb-1a}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und [ $\text{Eu-1b}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Die Komplexe wurden durch Elementaranalyse, NMR- und FAB-Massenspektren<sup>[12]</sup> charakterisiert. Absorptions- und Lumineszenzspektren sowie Lumineszenzlebensdauern wurden wie beschrieben<sup>[8]</sup> gemessen.

Lösungen von [ $\text{Eu-1a}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Methanol und Wasser zeigten gleiche Absorptionsspektren, die über mehrere Tage hinweg unverändert blieben. Für [ $\text{Tb-1a}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und [ $\text{Eu-1b}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wichen die Absorptionsspektren von Methanollösungen von denen von wäßrigen Lösungen

[\*] Prof. Dr. V. Balzani, Dr. J. van de Loosdrecht, Dr. A. Mecati, Prof. Dr. N. Sabbatini  
Dipartimento di Chimica dell'Università  
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. R. Ziessel  
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur 4  
rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II), dem Ministero della Pubblica Istruzione, dem Centre National de la Recherche Scientifique (URA 422) und der ORIS-Industrie gefördert. Wir danken *V. Cacciari* für technische Unterstützung, *M. Foyentin* und *G. Mathis* (ORIS-Industrie, Frankreich) für Voruntersuchungen für die Lebensdauer der [ $\text{Eu-1a}$ ] $^{3+}$  und [ $\text{Tb-1a}$ ] $^{3+}$ -Komplexe.

ab. Darüber hinaus wurde keine Veränderung der Spektren der Methanollösungen beobachtet, während sich die Absorptionsspektren der wäßrigen Lösungen über einige Stunden hinweg allmählich änderten, bis sie denen der Methanollösungen ähnelten. Die Ursache für die Instabilität von [ $\text{Tb-1a}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und [ $\text{Eu-1b}$ ] $\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in wäßriger Lösung wurde nicht weiter erforscht. Die Lumineszenzeigenschaften dieser beiden Komplexe wurden nur in Methanollösungen untersucht.

Die Absorptionsspektren der Komplexe sind durch die hohen Intensitäten der von den Liganden herrührenden ("ligandenzentrierten" (LC)) Banden der koordinierten bpy-Einheiten gekennzeichnet. Die Wellenlängen und molaren Absorptionskoeffizienten der intensivsten Banden sind wie folgt: [ $\text{Eu-1a}$ ] $^{3+}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $38\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); [ $\text{Eu-1b}$ ] $^{3+}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ ,  $\epsilon \approx 39\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , zusammen mit einer weiteren Bande vergleichbarer Intensität bei 292 nm ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); [ $\text{Tb-1a}$ ] $^{3+}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ ,  $\epsilon \approx 44\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Die molaren Absorptionskoeffizienten der LC-Banden in diesen Komplexen sind wegen der Anwesenheit einer weiteren bpy-Einheit erwartungsgemäß größer als in den [ $\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}$ ] $^{3+}$ - und [ $\text{Tb} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}$ ] $^{3+}$ -Cryptaten<sup>[3, 8]</sup>.

Eine Anregung der Komplexe in ihre LC-Absorptionsbänder führte zu der bekannten, strukturierten Lumineszenz des Lanthanoid-Ions, wobei die Bande höchster Energie im Fall von  $\text{Eu}^{3+}$  bei  $17\,300 \text{ cm}^{-1}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergang) und im Fall von  $\text{Tb}^{3+}$  bei  $20\,490 \text{ cm}^{-1}$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergang) lag. Korrigierte Anregungsspektren im nahen UV-Bereich stimmten gut mit den Absorptionsspektren überein.

Lumineszenzlebensdauern und -quantenausbeuten unter verschiedenen experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden auch die entspre-

Tabelle 1. Lumineszenzdaten [a].

Komplex	Lösungsmittel	Lebensdauer [ms] [b]		Quantenausb. [c]
		300 K	77 K	
[Eu-1a] $^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}$	1.5	1.8	0.1
	$\text{D}_2\text{O}$	1.9	1.9	0.2
	$\text{CH}_3\text{OH}$	1.2	1.3	0.1
	$\text{CH}_3\text{OD}$	1.7	1.9	0.2
[Eu-1b] $^{3+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	1.0	1.3	0.01
	$\text{CH}_3\text{OD}$	1.8	2.0	0.01
[Eu $\subset$ bpy · bpy · bpy] $^{3+}$ [d]	$\text{H}_2\text{O}$	0.34	0.81	0.02
	$\text{D}_2\text{O}$	1.7	1.7	0.1
[Tb-1a] $^{3+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	1.1	2.0	0.14
	$\text{CH}_3\text{OD}$	1.2	2.9	0.35
[Tb $\subset$ bpy · bpy · bpy] $^{3+}$ [d]	$\text{H}_2\text{O}$	0.33	1.7	0.03
	$\text{D}_2\text{O}$	0.43	3.8	

[a] Anregung in die ligandenzentrierte Bande bei 300 nm. [b] Experimenteller Fehler  $\leq 10\%$ . [c] Experimenteller Fehler  $\approx 30\%$ . [d] Entnommen aus [3] und [8].

chenden Werte der bpy · bpy · bpy-Cryptate aufgeführt. Die Lumineszenzlebensdauer von [ $\text{Eu-1a}$ ] $^{3+}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ist weitaus größer als die von [Eu  $\subset$  bpy · bpy · bpy] $^{3+}$ , wohingegen sie in  $\text{D}_2\text{O}$  für beide Komplexe nahezu gleich ist. Dies zeigt, daß das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion durch **1a** wesentlich besser vor einer Wechselwirkung mit Wassermolekülen geschützt ist. Mit der empirischen Gleichung nach Horrocks<sup>[13]</sup> und der experimentell ermittelten Lebensdauer bei 300 K in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  läßt sich ableiten, daß in der ersten Koordinationsphäre des Metall-Ions in [ $\text{Eu-1a}$ ] $^{3+}$  *kein* Wassermolekül enthalten ist, während in der von [Eu  $\subset$  bpy · bpy · bpy] $^{3+}$  ca. 2.5 Wassermoleküle vorhanden sind<sup>[3]</sup>. Die effiziente Abschirmung des

Metall-Kations durch **1a** gegen Wechselwirkungen mit dem Solvens wird auch anhand der Lebensdauer von  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{OD}$  deutlich. Wie auch nach Kalottenmodellen erwartet, zeigen diese Ergebnisse, daß das Metall-Ion im Macrocyclus von **1a** eingeschlossen und durch die beiden Seitenketten des Liganden eingekapselt werden kann. Höchstwahrscheinlich ist dieser Abschirmungseffekt auch in  $[\text{Tb-1a}]^{3+}$  vorhanden, jedoch kann eine weitere Ursache für die praktisch gleiche Lebensdauer dieses Komplexes in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{OD}$  ein schneller Energierücktransfer vom Metall zum Liganden sein<sup>[14]</sup>.

Ein Vergleich der Lebensdauern von  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  und  $[\text{Eu-1b}]^{3+}$  in Methanol zeigt, daß das Metall-Ion von beiden Liganden annähernd gleich stark abgeschirmt wird. Die Lumineszenzquantenausbeute ist jedoch für  $[\text{Eu-1b}]^{3+}$  weitaus geringer. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man in Betracht zieht, daß die zwei Methylsubstituenten in **1b** eine starke Annäherung der beiden bpy-“Schwenkarme” an das Metall-Ion verhindern. Dadurch wird die Effizienz des Energietransfers von den ligandenzentrierten zu den metallzentrierten angeregten Zustände reduziert. Diese Hypothese wird durch eine ligandenzentrierte Restphosphoreszenz ( $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ , 77 K) für  $[\text{Eu-1b}]^{3+}$  gestützt.

Für die höhere Lumineszenzquantenausbeute, die  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  im Vergleich zu  $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 300 K aufweist, kann die vorher erwähnte bessere Abschirmung des angeregten Metall-Ions durch **1a** gegen eine Wechselwirkung mit Solvensmolekülen nicht allein verantwortlich sein. Tatsächlich ist die Quantenausbeute um den Faktor 5 größer, die Lebensdauer dagegen nur um etwa den Faktor 2. Darüber hinaus ist die Quantenausbeute auch in  $\text{D}_2\text{O}$  größer, wo der Abschirmungseffekt keine Rolle spielt. Diese Ergebnisse zeigen, daß für  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  die Effizienz des Energietransfers vom ligandenzentrierten zum lumineszierenden metallzentrierten Niveau größer ist (etwa um den Faktor 2). Für die analogen  $\text{Tb}^{3+}$ -Komplexe kann in dieser Hinsicht keine Schlußfolgerung gezogen werden, da direkt vergleichbare Daten fehlen, und ein Metall → Ligand-Energierücktransfer<sup>[14]</sup> besteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anwesenheit der vier bpy-Einheiten in den  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Tb}^{3+}$ -Komplexen von **1a** einen sehr hohen molaren Absorptionskoeffizienten gewährleistet und einen ausgezeichneten Schutz gegen die desaktivierende Wirkung von Wasser auf den lumineszierenden angeregten Zustand bietet. Ferner ist in  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  die Effizienz des Energietransfers vom Liganden zum Metall größer als in  $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ . Wegen oben genannter Gründe sind die  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Tb}^{3+}$ -Komplexe von **1a** stark lumineszierende Spezies, die den früher untersuchten  $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy}]$ -Cryptaten<sup>[1-3, 8]</sup> überlegen sind. Infolgedessen ist  $[\text{Eu-1a}]^{3+}$  sogar in wäßriger Lösung ein vielversprechender Lumineszenzmarker. Eine Funktionalisierung der bpy-Einheiten sollte eine Ankopplung dieses Komplexes an biologische Substrate ermöglichen.

Eingegangen am 26. September 1990 [Z 4205]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Eu-1a}] \text{Cl}_3$ , 131457-98-2;  $[\text{Tb-1a}] \text{Cl}_3$ , 131457-99-3;  $[\text{Eu-1b}] \text{Cl}_3$ , 131458-00-9.

- [1] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* 99 (1987) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 266.
- [2] B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1266.
- [3] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn in V. Balzani (Hrsg.): *Supramolecular Photochemistry*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1987, S. 187.
- [4] G. Blasse, G. J. Dirkens, N. Sabbatini, S. Perathoner, J.-M. Lehn, B. Alpha *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2419.

- [5] F. Nicolò, D. Plancherel, G. Chapuis, J. C. Bünzli, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3518.
- [6] M. Pietraszkiewicz, S. Pappalardo, P. Finocchiaro, A. Mamo, J. Karpuk *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1907.
- [7] J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpuk, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 106.
- [8] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* 52 (1990) 299.
- [9] R. C. Holz, S. L. Klakamp, C. A. Chang, W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2651.
- [10] N. Sabbatini, M. Guardigli, A. Mecati, V. Balzani, R. Ungaro, E. Ghidini, A. Casnati, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 878.
- [11] R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 1149.
- [12] FAB-Massenspektrometrie (Nitrobenzylalkohol-Matrix):  $m/z$   $[\text{Eu-1a}] \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 953.0  $[\text{M-Cl}]^0$ , 918.1  $[\text{M-2 Cl}]^0$ , 882.2  $[\text{M-3 Cl}]^0$ ;  $[\text{Tb-1a}] \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 959.1  $[\text{M-Cl}]^0$ , 924.1  $[\text{M-2 Cl}]^0$ , 888.2  $[\text{M-3 Cl-H}]^0$ ;  $[\text{Eu-1b}] \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 981.0  $[\text{M-Cl}]^0$ , 946.1  $[\text{M-2 Cl}]^0$ , 911.2  $[\text{M-3 Cl}]^0$ .
- [13] W. DeW. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 384.
- [14] Für eine vollständige Diskussion des Energietransfers in  $\text{Tb}^{3+}$ -bpy-Komplexen siehe [8].
- [15] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1042.

## Synthese von 2,3-Epoxy-2,3-dihydro-2,3-dimethylbenzo[b]furan, dem vermutlich ultimalen Mutagen von Benzofurandioxetanen\*\*

Von Waldemar Adam\*, Lazaros Hadjiarapoglou, Thomas Mosandl, Chantu R. Saha-Möller und Dieter Wild

Furane können mit Oxygenasen zu Epoxiden metabolisiert werden<sup>[11]</sup> und diese ihrerseits gentoxisch wirken. Ein bekanntes Beispiel ist das stark mutagene und cancerogene Aflatoxin B<sub>1</sub>, ein 2,3-Dihydrofuran-Derivat, dessen durch metabolische Aktivierung entstandenes Epoxid DNA alkaliert. Dieses wurde vor kurzem auf unabhängigem Weg synthetisiert und als wirksames Mutagen nachgewiesen<sup>[21]</sup>. Da 2,3-Dimethylbenzo[b]furan als Geschmacksstoff Lebensmitteln zugesetzt wird<sup>[3]</sup>, interessierten wir uns für die mögliche DNA-schädigende Wirkung des entsprechenden Epoxids. Im Gegensatz zu den relativ stabilen 2,3-Dihydrofuranepoxiden<sup>[2, 4]</sup> wurden bis zu diesem Zeitpunkt Furaneoxide weder beobachtet noch isoliert; Epoxidierung auch bei tiefen Temperaturen ergab lediglich äußerst komplexe Produktgemische<sup>[5]</sup>. Hier berichten wir über die Synthese der ersten Benzofuranepoxide **2** auf zwei unabhängigen Wegen (Schema 1): Epoxidierung der Benzofurane **1** mit Dimethyldioxiran und Desoxygenierung des Benzofurandioxetans **3a** mit Dimethylsulfid. Außerdem vermuten wir, daß es sich bei den Benzofuranepoxiden **2** um diejenigen Verbindungen handelt, welche für die hohe Mutagenität der Benzofurandioxetane **3** – die ersten mutagenen Dioxetane – in *Salmonella typhimurium* Stamm TA100 verantwortlich sind<sup>[6]</sup>. Wir meinen, daß eine in-situ-Desoxygenierung polycyclischer Dioxetane von Arenen- und Heteroarenen unter Bildung reaktiver Epoxide einen signifikanten Beitrag zur DNA-Schädigung leisten kann<sup>[7]</sup>.

Bei der Reaktion einer 0.22 M Lösung des Benzofurans **1a** mit stöchiometrischen Mengen einer 0.05 M Lösung von

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. L. Hadjiarapoglou, Dr. T. Mosandl, Dr. C. R. Saha-Möller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg  
Dr. D. Wild  
Institut für Toxikologie der Universität Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 172 „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“) und der Wilhelm-Sander-Stiftung gefördert.