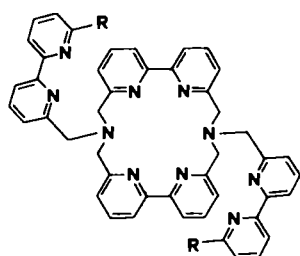


Lumineszenzeigenschaften von Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexen verzweigter makrocyclischer Liganden mit vier 2,2'-Bipyridineinheiten**

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^[1-10]. 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 deaktivieren. Frühere Untersuchungen^[1-4,8] haben gezeigt, daß der 2,2'-Bipyridin(bpy)-Chromophor ein geeigneter Baustein zum Aufbau vielzähliger 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^[11]. Hier beschreiben wir die Lumineszenzeigenschaften der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe von **1a** und des Eu^{3+} -Komplexes von **1b**.



R = H **1a**
R = CH₃ **1b**

$[\text{Eu}-\mathbf{1a}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 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 Et_2O Kristalle des Komplexes ausgefällt. Analog wurden $[\text{Tb}-\mathbf{1a}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Eu}-\mathbf{1b}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Komplexe wurden durch Elementaranalyse, NMR- und FAB-Massenspektren^[12] charakterisiert. Absorptions- und Lumineszenzspektren sowie Lumineszenzlebensdauern wurden wie beschrieben^[8] gemessen.

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

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 $[\text{Tb}-\mathbf{1a}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Eu}-\mathbf{1b}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 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: $[\text{Eu}-\mathbf{1a}]^{3+}$: $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$, $\epsilon = 36\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (in H_2O) und $38\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (in CH_3OH); $[\text{Eu}-\mathbf{1b}]^{3+}$: $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 39\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, zusammen mit einer weiteren Bande vergleichbarer Intensität bei 292 nm (CH_3OH); $[\text{Tb}-\mathbf{1a}]^{3+}$: $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 44\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (CH_3OH). 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^[3,8].

Eine Anregung der Komplexe in ihre LC-Absorptionsbanden führte zu der bekannten, strukturierten Lumineszenz des Lanthanoid-Ions, wobei die Bande höchster Energie im Fall von Eu^{3+} bei $17\,300 \text{ cm}^{-1}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergang) und im Fall von Tb^{3+} bei $20\,490 \text{ cm}^{-1}$ ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ -Übergang) lag. Korrigierte Anregungsspektren im nahem 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]		Quantenausbeute [c] 300 K
		300 K	77 K	
$[\text{Eu}-\mathbf{1a}]^{3+}$	H_2O	1.5	1.8	0.1
	D_2O	1.9	1.9	0.2
	CH_3OH	1.2	1.3	0.1
	CH_3OD	1.7	1.9	0.2
$[\text{Eu}-\mathbf{1b}]^{3+}$	CH_3OH	1.0	1.3	0.01
	CH_3OD	1.8	2.0	0.01
$[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ [d]	H_2O	0.34	0.81	0.02
	D_2O	1.7	1.7	0.1
$[\text{Tb}-\mathbf{1a}]^{3+}$	CH_3OH	1.1	2.0	0.14
	CH_3OD	1.2	2.9	0.35
$[\text{Tb} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ [d]	H_2O	0.33	1.7	0.03
	D_2O	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 $\text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}$ -Cryptate aufgeführt. Die Lumineszenzlebensdauer von $[\text{Eu}-\mathbf{1a}]^{3+}$ in H_2O ist weitaus größer als die von $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$, wohingegen sie in D_2O für beide Komplexe nahezu gleich ist. Dies zeigt, daß das Eu^{3+} -Ion durch **1a** wesentlich besser vor einer Wechselwirkung mit Wassermolekülen geschützt ist. Mit der empirischen Gleichung nach Horrocks^[13] und der experimentell ermittelten Lebensdauer bei 300 K in H_2O und D_2O läßt sich ableiten, daß in der ersten Koordinationssphäre des Metall-Ions in $[\text{Eu}-\mathbf{1a}]^{3+}$ kein Wassermolekül enthalten ist, während in der von $[\text{Eu} \subset \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ ca. 2.5 Wassermoleküle vorhanden sind^[13]. Die effiziente Abschirmung des

[*] 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 $[\text{Eu}-\mathbf{1a}]^{3+}$ und $[\text{Tb}-\mathbf{1a}]^{3+}$ -Komplexe.

Metall-Kationen durch **1a** gegen Wechselwirkungen mit dem Solvens wird auch anhand der Lebensdauer von $[\text{Eu-1a}]^{3+}$ in CH_3OH und CH_3OD deutlich. Wie auch nach Kalottenmodellen erwartet, zeigen diese Ergebnisse, daß das Metall-Ion im Macrocyclen 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 CH_3OH und CH_3OD ein schneller Energierücktransfer vom Metall zum Liganden sein^[14].

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 liganden-zentrierten zu den metall-zentrierten angeregten Zustände reduziert. Diese Hypothese wird durch eine liganden-zentrierte 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 $[\text{Eu} \leftarrow \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$ in H_2O 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 D_2O größer, wo der Abschirmungseffekt keine Rolle spielt. Diese Ergebnisse zeigen, daß für $[\text{Eu-1a}]^{3+}$ die Effizienz des Energietransfers vom liganden-zentrierten zum lumineszierenden metall-zentrierten Niveau größer ist (etwa um den Faktor 2). Für die analogen Tb^{3+} -Komplexe kann in dieser Hinsicht keine Schlußfolgerung gezogen werden, da direkt vergleichbare Daten fehlen, und ein Metall \rightarrow Ligand-Energierücktransfer^[14] besteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anwesenheit der vier bpy-Einheiten in den Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexen von **1a** einen sehr hohen molaren Absorptionskoeffizienten gewährleistet und einen ausgezeichneten Schutz gegen die deaktivierende 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 $[\text{Eu} \leftarrow \text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}]^{3+}$. Wegen oben genannter Gründe sind die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe von **1a** stark lumineszierende Spezies, die den früher untersuchten $\text{bpy} \cdot \text{bpy} \cdot \text{bpy}$ -Cryptaten^[1-3, 8] 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. Dirksen, 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. Karpiuk *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1907.
- [7] J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *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 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 918.1 $[\text{M}-2 \text{ Cl}]^+$, 882.2 $[\text{M}-3 \text{ Cl}]^+$; $[\text{Tb-1a}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$: 959.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 924.1 $[\text{M}-2 \text{ Cl}]^+$, 888.2 $[\text{M}-3 \text{ Cl}-\text{H}]^+$; $[\text{Eu-1b}]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$: 981.0 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 946.1 $[\text{M}-2 \text{ Cl}]^+$, 911.2 $[\text{M}-3 \text{ Cl}]^+$.
- [13] W. DeW. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 384.
- [14] Für eine vollständige Diskussion des Energietransfers in 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 Hadjirapoglou, Thomas Mosandl, Chantia R. Saha-Möller und Dieter Wild

Furane können mit Oxygenasen zu Epoxiden metabolisiert werden^[1] und diese ihrerseits gentoxisch wirken. Ein bekanntes Beispiel ist das stark mutagene und cancerogene Aflatoxin B_1 , ein 2,3-Dihydrofuran-Derivat, dessen durch metabolische Aktivierung entstandenes Epoxid DNA alkyliert. Dieses wurde vor kurzem auf unabhängigem Weg synthetisiert und als wirksames Mutagen nachgewiesen^[2]. Da 2,3-Dimethylbenzo[b]furan als Geschmacksstoff Lebensmitteln zugesetzt wird^[3], interessierten wir uns für die mögliche DNA-schädigende Wirkung des entsprechenden Epoxids. Im Gegensatz zu den relativ stabilen 2,3-Dihydrofuranepoxiden^[2,4] wurden bis zu diesem Zeitpunkt Furanepoxide weder beobachtet noch isoliert; Epoxidierung auch bei tiefen Temperaturen ergab lediglich äußerst komplexe Produktgemische^[5]. 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^[6]. 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^[7].

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. Hadjirapoglou, 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.