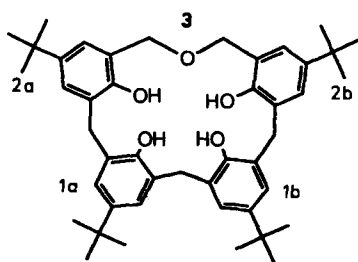


# Dreifacher Einschluß durch ein Calixaren: Struktur des Europium(III)-Komplexes von Bis(homooxa)-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren\*\*

Von Zouhair Asfari, Jack M. Harrowfield\*, Mark I. Ogden,  
Jacques Vicens und Allan H. White

Calixarene<sup>[1]</sup> bilden als Wirtmoleküle mit zahlreichen neutralen und kationischen Gastmolekülen bemerkenswert vielseitige Einschlußverbindungen<sup>[1–3]</sup>. Eine spezielle Form des Kationeneinschlusses ist bekanntlich die direkte Koordinierung eines Metall-Ions. Im Zusammenhang mit der Charakterisierung von Koordinationsverbindungen von Calixarenen mit Lanthanoiden und Actinoiden<sup>[4–9]</sup> interessierten wir uns auch für den Einfluß der Metall-Ionen-Bindung auf andere Einschlußformen. Die von anderen Autoren beschriebene<sup>[10]</sup> asymmetrische Konformation von *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren in mehreren Metallkomplexen läßt eventuell sogar den enantioselektiven Einschluß chiraler Spezies erwarten.

Die Struktur des Europium(III)-Komplexes von *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (L1)<sup>[7]</sup> zeigt eine Form des „Doppeleinschlusses“: Das Metall-Ion ist an die Phenolatgruppen gebunden und ein Lösungsmittelmolekül Dimethylformamid (DMF) ist in der vom Ligand gebildeten Schale eingeschlossen, wahrscheinlich aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen des Lösungsmittels und den *t*Bu-Substituenten des Liganden. Die polare Carbonylgruppe von DMF zeigt dabei aus der Schale heraus weg vom Metall. Im Gegensatz dazu sind die beiden eingeschlossenen DMF-Moleküle in [Eu<sub>2</sub>(*p*-*tert*-Butylcalix[8]aren – 6H) (dmf)<sub>2</sub>]<sup>[4, 6]</sup> über den Carbonylsauerstoff an das Metallatom gebunden, d. h. ihre Carbonylgruppen weisen in die Calixarenhöhlung. Eine ähnliche Orientierung hat Dimethylsulfoxid (DMSO) in der Einschlußverbindung mit freiem L1<sup>[7]</sup>, d. h. auch andere Faktoren als die Koordinierung an ein Metall-Ion können den Einbau einer polaren Gruppe tief im Innern eines Calixarens begünstigen. Im Hinblick darauf ist es bemerkenswert, daß in all diesen Komplexen die Methylgruppen der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle in bezug auf den Calix-Rand ähnlich angeordnet sind.



Schema 1. Struktur des vollständig protonierten Liganden Bis(homooxa)-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren L2 mit der im Text verwendeten Numerierung der Komponenten.

Der hier vorgestellte Europium(III)-Komplex von Bis-(homooxa)-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren (L2)<sup>[11]</sup> (Schema 1) liegt zweikernig vor (Abb. 1 a), ähnlich demjenigen von L1, wenn es auch signifikante Unterschiede gibt. Am auffälligsten ist,

daß das Metall-Ion stärker in den Liganden hineingezogen wird und dadurch für die Bindung von Lösungsmittelmolekülen, wie sie im Eu-Komplex mit L1 gefunden wurde, kein Platz bleibt. Dies könnte eine Folge der zunehmenden Ligandengröße und einer starken koordinativen Wechselwirkung des Metall-Ions mit dem Ethersauerstoffatom sein. Die siebenfache Koordination des Metall-Ions wird durch die O-Koordinierung eines DMSO-Moleküls erreicht, dessen Methylgruppen ebenfalls nahe dem Kranz aus *t*Bu-Gruppen im Calixaren angeordnet sind (Abb. 1 b). Dies bedeutet aber nicht, zumindest für dieses System, daß ein weiterer Einschluß unmöglich ist, denn die Strukturaufklärung zeigt, daß ein zweites neutrales Molekül, Aceton<sup>[12]</sup>, selektiv aus einem Aceton/Acetonitril-Gemisch aufgenommen wird.

Einer der Hauptgründe für die Untersuchung von Calixarenen ist ihr Potential als Modellsysteme für Enzyme<sup>[11]</sup>. Die

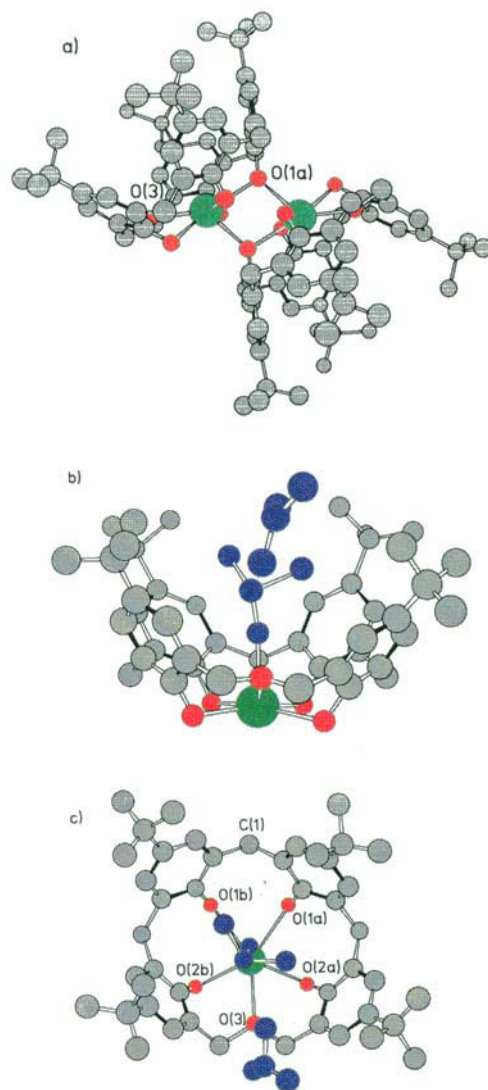


Abb. 1. Struktur von [Eu<sub>2</sub>(L2 – 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton im Kristall. a) Ansicht des zentrosymmetrischen Dimers senkrecht zur Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene, erhalten unter Verwendung der Atomkoordinaten mit dem Programm „Chem 3D+“ von Cambridge Scientific Computing. Das koordinierte DMSO und das eingeschlossene Acetonmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Eu (grün), O (rot). b) „Monomer“, DMSO- und Acetonmoleküle (blau). Eu-O(DMSO) 2.28(1), Eu( $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ )-O(1a) 2.29(1) Å. Eu und O(3) liegen 0.26 bzw. 1.51 Å außerhalb der O(1a)-O(1b)-O(2a)-O(2b)-Ebene ( $\chi^2 = 6$ ). c) Wie b), jedoch senkrecht zur O(1a)-O(1b)-O(2a)-O(2b)-Ebene projiziert; DMSO und fehlgeordnete *t*Bu-Gruppe ohne H-Atome. Die inversionssymmetrische O(1a')-Eu-Linie ist von der Eu-O(1a)-Linie verdeckt, d. h. sie ist relativ zur C(1)-Eu-O(3)-Mittellinie unsymmetrisch angeordnet, so daß die perfekte *m*-Symmetrie hinsichtlich solcher Parameter wie der Phenyl/O<sub>4</sub>-Diederwinkel aufgehoben ist (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. J.M. Harrowfield, Dr. M.I. Ogden, Prof. Dr. A.H. White  
Department of Chemistry  
University of Western Australia  
Nedlands, 6009 Western Australia (Australien)

Dr. Z. Asfari, Prof. Dr. J. Vicens  
Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques  
Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert.

in Abbildung 1 präsentierte Struktur veranschaulicht zweifellos, daß es vernünftig ist, Calixarene als Moleküle zu betrachten, in denen ein Substrat – möglicherweise aktiviert durch Koordinierung an ein Metall-Ion – in schwach solvatisierendem Milieu in unmittelbarer Nähe zu einer reaktiven Gruppe gehalten werden kann.

Die Ligandenkonformation im Europiumkomplex mit L2 läßt sich, insbesondere unter Berücksichtigung der Neigung der Phenylringe 2a/2b (Schema 1, Tabelle 1), durch eine deutlich steilere Schale beschreiben als diejenige des vollständig protonierten Liganden oder des Uranylkomplex<sup>[9]</sup>. Die

Tabelle 1. Metall- und Ligandenparameter. Atomabstände in [Å];  $\delta$  bezeichnet die Abweichung des Metalls aus der Phenoxidebene;  $\Phi$  ist der Diederwinkel zwischen der Ebene der Benzolringe und derjenigen aus O(1a), O(1b), O(2a) und O(2b) in [°] [a].

	L1	Ligand L2	Eu/L1	Komplexe Eu/L2	UO <sub>2</sub> /L2
M-O(1a)	–	–	2.395(6)	2.46(1)	2.247(6)
M-O(1b)	–	–	2.143(6)	2.47(1)	2.249(8)
M-O(2a)	–	–	2.150(7)	2.28(1)	2.261(7)
M-O(2b)	–	–	2.558(6)	2.23(1)	2.275(6)
M-O(3)	–	–	–	2.67(1)	3.534(8)
O(1a)···O(1b)	2.635(8)	2.746(5)	2.951(8)	2.83(2)	2.941(8)
O(2a)···O(2b)	3.057(5)	3.057(5)	2.953(9)	4.06(2)	3.678(8)
O(1)···O(2)	2.753(4)	3.001(9)	2.98(2)	3.03(3)	3.05(1)
			2.903(9)	3.03(3)	3.05(1)
O(1)···O(2b)	3.727(8)	3.995(5)	4.685(8)	4.51(2)	4.49(1)
			3.473(9)	4.54(2)	4.48(1)
O(2)···O(3)		2.810(5)		2.91(2)	3.02(1)
				2.89(2)	3.07(1)
$\delta$ (M,1a)			1.51(2)	2.35(3)	1.92(2)
$\delta$ (M,1b)			0.23(2)	2.06(4)	2.01(2)
$\delta$ (M,2a)			0.59(2)	1.88(3)	1.47(2)
$\delta$ (M,2b)			1.83(2)	2.06(3)	1.47(2)
$\Phi$ (1a)	54.6(2)	67.4(1)	68.3(2)	60.3(6)	60.0(3)
$\Phi$ (1b)			42.8(3)	49.7(6)	62.9(3)
$\Phi$ (2a)		31.8(1)	51.8(3)	54.9(6)	45.4(3)
$\Phi$ (2b)			68.7(2)	62.8(5)	46.6(3)

[a] Eu-Eu und O-O der zentralen Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ebene betragen 3.9067(7) bzw. 2.661(6) Å in Eu/L1 und 3.772(2) bzw. 2.88(1) Å in Eu/L2. In Eu/L1 ist die O(1a)-O(1b)-O(2a)-O(2b)-Anordnung gefaltet ( $\chi^2 = 2978$ ;  $4\delta(O): 0.19, -0.25, -0.24, 0.23, \delta(Eu) 1.01$  Å), während sie im Eu/L2 planar ist ( $\chi^2 = 6.1$ ;  $\delta(O) < 0.02$  Å;  $\delta(Eu), O(3): 0.26, 1.51$  Å). O(1a), O(1b), O(2a), O(2b) entspricht O(1–4) von L1 in [8].

deutliche Entfernung des Donorsauerstoffs O(3) der Etherbrücke vom Uranatom legt nahe, daß L2 im Uranylkomplex im wesentlichen vierzählig ist. Die ziemlich ungewöhnliche Konformation des Europiumkomplexes mit L2 könnte von Verzerrungen herrühren, die aus starken Wechselwirkungen aller fünf Donoratome mit dem Metall-Ion resultieren. Die Tatsache, daß L2 im Uranylkomplex vollständig, in der entsprechenden Europiumverbindung aber nur dreifach deprotoniert ist, muß ebenfalls zu einigen Konformationsunterschieden führen. Die Lage der OH-Protonen ist im Eu-Komplex mit L2 etwas unbestimmt, die Eu-O(na,b)-Abstände ( $n = 1,2$ ) sind bemerkenswert symmetrisch, obwohl zwischen O(1a) und Eu( $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ) eine sehr enge Wechselwirkung besteht. Von besonderer Bedeutung kann auch der enge Kontakt zwischen O(1b) des einen Liganden und O(2a) des anderen im Dimer, möglicherweise unter Beteiligung einer Wasserstoffbrückenbindung, sein. Was auch immer der Grund für die konformativen Unterschiede ist, so nehmen die einfachen (mit)eingeschlossenen Moleküle (ein Triethylammonium-Ion im Uranylkomplex, Aceton im Europiumkomplex und Dimethylformamid im freien Liganden) trotzdem vergleichbare Positionen oberhalb der H<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>-Kette ein.

Der Yttrium(III)-Komplex mit L2 scheint aufgrund mikroanalytischer Daten und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums

Tabelle 2. 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten von [Y<sub>2</sub>(L2 – 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton [a].

$\delta = 0.29, 0.32$  (s, CH<sub>3</sub> von DMSO), 1.24, 1.25, 1.30, 1.31 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.54 (s, Aceton), 3.36, 3.40, 5.45, 5.49, 3.62, 3.66, 5.90, 5.94, 3.64, 3.68 [c], 6.40, 6.44 (d, Paare, ArCH<sub>2</sub>Ar [b]), 3.68 [c], 3.71, 5.12, 5.15, 3.78, 3.81, 5.41, 5.44 (d, Paare, ArCH<sub>2</sub>O [b], 6.76–7.45 (d, 8 Paare, arom. H), 15.08 (s, phenol. OH).

[a] Die bei  $\delta = 1.15, \approx 4.0, 6.61$  und  $7.21$  detektierten schwachen Signale variieren – abhängig vom Alter der Probe – in der Intensität und scheinen geringen Mengen an freiem Ligand zuzuordnen zu sein, die möglicherweise durch Dissoziation oder Hydrolyse mit zufällig hinzukommendem Wasser entstanden sind. [b] Zuordnungen basieren auf Entkopplungsexperimenten. [c] Überlappende Peaks.

(Abb. 2, Tabelle 2) in Lösung zweikernig vorzuliegen, wie der Eu-L2-Komplex im festen Zustand. Deshalb sind alle fünf Methylengruppen inäquivalent, ebenso die vier *t*Bu-Gruppen und die acht aromatischen Protonen<sup>[13, 14]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des einkernigen Uranylkomplexes<sup>[9]</sup> in Lösung zeigt, daß die im festen Zustand beobachtete Symmetrieebene erhalten bleibt. Wie bereits oben erwähnt, behalten die Europium- und Yttrium-Komplexe jedoch ein phenolisches Proton, das die Symmetrie einer einkernigen Verbindung in Lösung herabsetzen würde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Yttrium-Komplexes ist die Verschiebung der Resonanzsignale der DMSO-Methylgruppen zu höherem Feld zu beachten. Dies ist in Einklang mit dem koordinativen Ein-

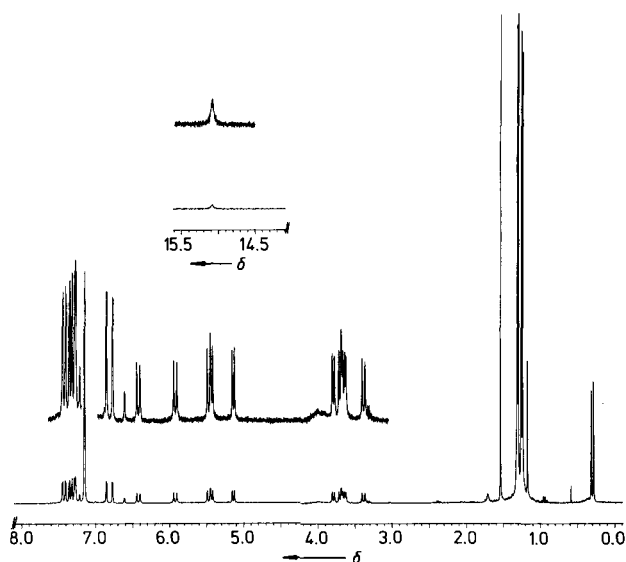


Abb. 2. 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Y<sub>2</sub>(L2 – 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 298 K.

schluß des DMSO-Moleküls, dessen Methylgruppen nahe den Calixaren-Phenylringen sind. Die Inäquivalenz dieser beiden Methylgruppen legt nahe, daß jede Rotation des DMSO-Moleküls in der Ligandenhöhle langsam ist, verglichen mit der Zeitskala der NMR-Messung. Das Signal des Acetonmoleküls hat die für Aceton in Benzol erwartete chemische Verschiebung; ein Hinweis darauf, daß dieses Molekül – zumindest in Benzol – leicht aus der Ligandenhöhle verdrängt werden kann.

### Experimentelles

[Eu<sub>2</sub>(L2 – 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton: L2 · Aceton [9] (0.25 g, 0.34 mmol) wurde in 10 mL Aceton gelöst und mit Triethylamin (0.5 mL) unter Bildung einer klaren, farblosen Lösung versetzt. Durch anschließende Zugabe einer Lösung von [Eu(dmsO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.38 g, 0.38 mmol) in 10 mL CH<sub>3</sub>CN bei Raumtemperatur bildete sich eine klare, orangefarbene Lösung. Aus dieser kristallisierte innerhalb ca 15 h [Eu<sub>2</sub>(L2 – 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton in orangefarbenen Tafeln aus (0.17 g, 52%). Korrekte Elementaranalyse.

[Y<sub>2</sub>(L2 - 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton: Herstellung im wesentlichen analog der des Europiumderivats, wobei [Y(dmsO)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> anstelle von [Eu(dmsO)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eingesetzt wurde. Verbindung kristallisierte in farblosen Tafeln aus (0.17 g, 55%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 13. Dezember 1990 [Z4326]

- [1] C. D. Gutsche: *Calixarenes*, Royal Soc. Chem., Cambridge 1989.
- [2] I. Alam, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 4487, zit. Lit.
- [3] Eine gute Darstellung der manchmal unerwartet komplizierten Natur von Calixaren-Einschlußverbindungen findet sich bei F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 640.
- [4] B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4231.
- [5] L. M. Engelhardt, B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, A. H. White, F. R. Wilner, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1465.
- [6] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, F. R. Wilner, *Aust. J. Chem.* 42 (1989) 949.
- [7] B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 2217.
- [8] J.-C. G. Bünzli, J. M. Harrowfield in J. Vicens, V. Böhmer (Hrsg.): *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, Niederlande 1990.
- [9] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 979.
- [10] G. E. Hofmeister, F. E. Hahn, S. F. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2318.
- [11] Kristallstrukturanalyse von [Eu<sub>2</sub>(L2 - 3H)<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] · 2 Aceton: C<sub>94</sub>H<sub>122</sub>Eu<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> · 2 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, M<sub>r</sub> = 1928. Monoklin, P2<sub>1</sub>/c, a = 17.306(7), b = 14.258(9), c = 23.33(1) Å, β = 117.25(3)°, V = 5117 Å<sup>3</sup>. ρ<sub>ver</sub>(Z = 1, Dimer) = 1.25 g cm<sup>-3</sup>. F(000) = 2008. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, monochromatische MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å, μ<sub>Mo</sub> = 12.2 cm<sup>-1</sup>; Kristallgröße: 0.35 × 0.20 × 0.10 mm (Kapillare) (verzwillingt; gemessene Daten der reziproken Hauptgitterkomponente), A<sub>min,max</sub> (Gauß-Korrektur) 1.10, 1.27. 2θ<sub>max</sub> = 45°, 6461 unabhängige Reflexe, davon 3267 beobachtete mit I > 3σ(I) (nichtüberlappend). Vollmatrix-Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren sind auf Eu, O, nicht fehlgeordnete tBu-Gruppen und die DMSO-Hauptkomponente beschränkt; R = 0.076, R<sub>w</sub> = 0.072, n<sub>r</sub> = 385. Innerhalb des Liganden war eine tBu-Gruppe nach zwei Seiten fehlgeordnet, Populationen 0.56(4), 1 - 0.56(4). Das DMSO-Molekül ist fehlgeordnet mit einer Einhüllenden für O, C und zwei für S, Populationen: 0.77(2), 1 - 0.77(2). Die thermische Bewegung ist an der Molekülperipherie und am Lösungsmittel Aceton hoch. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55149, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Einfacher Einschluß von Aceton wurde bei mehreren Calixarenen beobachtet, siehe [2] und A. W. Coleman, S. G. Bott, S. D. Morley, C. M. Means, K. D. Robinson, H. Zhang, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1361.
- [13] Der Komplex scheint in Lösung erheblich starrer zu sein als der Ligand selbst; nicht-komplexierter Ligand L2 hat in Chloroform für die Signale der H<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>-Brücke eine Koaleszenztemperatur von -2 °C und für die der ArCH<sub>2</sub>Ar-Gruppen von -8 °C; siehe C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6052.
- [14] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Europium(III)-Komplexes ist aufgrund der chemischen Verschiebung und deutlichen Verbreiterung der Signale durch das Europium schwierig zu interpretieren. Es ist jedoch möglich, acht Signale für aromatische Protonen bei δ = 19.25, 17.41, 12.99, 5.16, 4.03, 3.57, 2.95 und -3.35 zu identifizieren, eine Bestätigung dafür, daß zumindest die Symmetrie des Komplexes in Lösung derjenigen im festen Zustand entspricht.

## Circulardichroismus eines chiralen Cyaninfarbstoffdimers in γ-Cyclodextrin\*\*

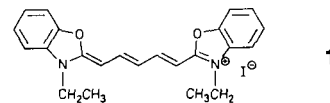
Von Volker Buss\*

Die Aggregation von Cyaninfarbstoffen in polaren Lösungsmitteln oder auf festen Oberflächen ist ein Phänomen

[\*] Prof. Dr. V. Buss  
Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität  
Lotharstraße 1, W-4000 Duisburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der KaliChemie gefördert. Für die technische Hilfe bei der Aufnahme der Spektren danke ich Herrn R. Knierim.

von beträchtlicher theoretischer und praktischer Bedeutung. Die charakteristischen spektralen Veränderungen, die mit der Farbstoffaggregation einhergehen<sup>[1]</sup>, sind auf qualitativer Ebene leicht zu verstehen. So wird das Auftreten einer gegenüber der Monomerabsorption kurzwellig verschobenen intensiven UV-Bande allgemein auf die Bildung eines sandwichartigen Dimers (oder Oligomers) zurückgeführt. Kürzlich wurde gezeigt, daß β- und γ-Cyclodextrin die Dimerisierung bestimmter Cyaninfarbstoffe, vermutlich durch Stabilisierung des Farbstoffsandwich in ihrem kanalartigen Hohlraum, begünstigen<sup>[2]</sup>. Wir berichten jetzt über den ersten Fall eines chiralen Cyaninfarbstoffdimers, das vermutlich in dem von zwei γ-Cyclodextrinmolekülen gebildeten Kanal eingeschlossen ist.



Die Temperaturabhängigkeit der UV-Spektren von 3,3'-Diethyloxadicarbocyaniniodid (DODC-Iodid 1) in einer mäßig konzentrierten (10<sup>-2</sup> M) wäßrigen Lösung von γ-Cyclodextrin, der 15% Ethylenglycol zugesetzt waren, um unter 0 °C abkühlen zu können, zeigt Abbildung 1 links. Die Spektren verändern sich nur wenig, weil unter diesen Bedingungen der größte Teil der Farbstoffmoleküle bereits dimer vorliegt. In krastem Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der unter identischen Bedingungen durchgeführten Messungen des Circulardichroismus (CD) (Abb. 1 rechts): Die posi-

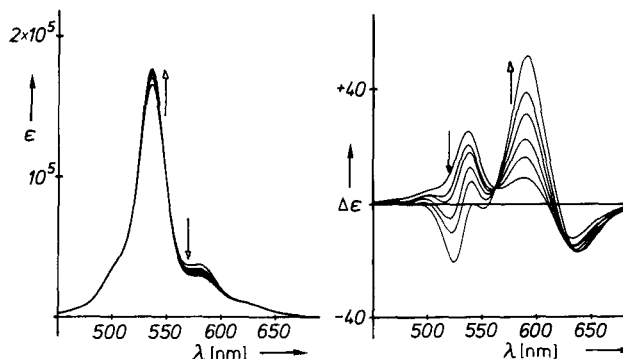


Abb. 1. Temperaturabhängige UV- (links) und CD-Spektren (rechts) einer Lösung von 1 (8.8 × 10<sup>-4</sup> M) und γ-Cyclodextrin (10<sup>-2</sup> M) in 15% Ethylenglycol Wasser (v/v). Die Kurven entsprechen Messungen bei +10, 0, -5, -10, -15 und -20 °C. Die Pfeile zeigen die Richtung der spektralen Veränderung bei Temperaturniedrigung an.

tive Bande bei 534 nm, die der Absorption durch das Dimer zugeordnet werden muß, wird nach und nach durch eine Bande mit negativem Vorzeichen ersetzt, während die schwache positive Bande bei 589 nm zunimmt. Den Ursprung der negativen Bande bei 635 nm (die auch im UV-Spektrum als breite Basisabsorption zu erkennen ist) können wir zur Zeit noch nicht vollständig klären.

Die Veränderungen, die das CD-Spektrum durch Abkühlung erfährt, werden durch Erhöhung der Konzentration von γ-Cyclodextrin erheblich verstärkt. Abbildung 2 zeigt die UV- und CD-Spektren von 1 in einer Mischung aus gleichen Teilen Ethylenglycol und Wasser in Gegenwart von 0.125 M γ-Cyclodextrin. Bei Raumtemperatur ist die Mono-