

[Y₂(L2 – 3 H)₂(dmso)₂] · 2 Aceton: Herstellung im wesentlichen analog der des Europiumderivats, wobei [Y(dmso)₂]ClO₄₃ anstelle von [Eu(dmso)₂]ClO₄₃ eingesetzt wurde. Verbindung kristallisierte in farblosen Tafeln aus (0.17 g, 55%). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 13. Dezember 1990 [Z 4326]

- [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 Calixarene-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 [Eu₂(L2 – 3 H)₂(dmso)₂] · 2 Aceton: C₉₄H₁₂₂Eu₂O₁₂S₂ · 2C₃H₈O, $M_r = 1928$. Monoklin, $P2_1/c$, $a = 17.306(7)$, $b = 14.258(9)$, $c = 23.33(1)\text{Å}$, $\beta = 117.25(3)^\circ$, $V = 5117\text{Å}^3$, $\rho_{\text{ber}}(Z = 1, \text{Dimer}) = 1.25 \text{ gcm}^{-3}$, $F(000) = 2008$. Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, monochromatische Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ Å}$, $\mu_{\text{Mo}} = 12.2\text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße: 0.35 × 0.20 × 0.10 mm (Kapillare) (verzwilligt); gemessene Daten der reziproken Hauptgitterkomponenten, $A_{\text{recip. max.}}^*$ (Gauß-Korrektur) 1.10, 1.27. $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 6461 unabhängige Reflexe, davon 3267 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$ (nichtüberlappend). Vollmatrix-Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, anisotrope Temperaturfaktoren sind auf Eu, O, nicht fehlgeordnete tBu-Gruppen und die DMSO-Hauptkomponente beschränkt; $R = 0.076$, $R_w = 0.072$, $n_s = 385$. 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 H₂COCH₂-Brücke eine Koaleszenztemperatur von – 2°C und für die der ArCH₂Ar-Gruppen von – 8°C; siehe C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6052.
- [14] Das ¹H-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 $\delta = 19.25, 17.41, 12.99, 5.16, 4.03, 3.57, 2.95$ und – 3.35 zu identifizieren, eine Bestätigung dafür, daß zumindest die Symmetrie des Komplexes in Lösung denjenigen im festen Zustand entspricht.

Circulardichroismus eines chiralen Cyaninfarbstoffdimers in γ -Cyclodextrin**

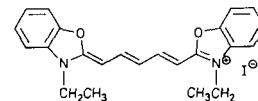
Von Volker Buss*

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^[1], 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^[2]. 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'-Diethoxadicarbocyaniniodid (DODC-Iodid 1) in einer mäßig konzentrierten (10^{-2} 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 krassem Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der unter identischen Bedingungen durchgeföhrten Messungen des Circulardichroismus (CD) (Abb. 1 rechts): Die posi-

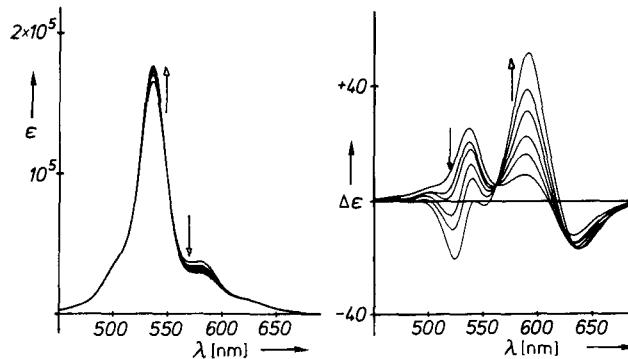


Abb. 1. Temperaturabhängige UV- (links) und CD-Spektren (rechts) einer Lösung von 1 ($8.8 \times 10^{-4}\text{ M}$) und γ -Cyclodextrin (10^{-2} M) in 15% Ethylenglycol Wasser (v/v). Die Kurven entsprechen Messungen bei + 10, 0, – 5, – 10, – 15 und – 20°C. Die Pfeile zeigen die Richtung der spektralen 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-

merabsorption wegen des hohen Ethylen glycolgehalts wesentlich höher. Abkühlen begünstigt jedoch die Dimerenbildung, und von etwa -50°C an wird ein Gleichgewicht erreicht, das dem von Abbildung 1 links entspricht^[3].

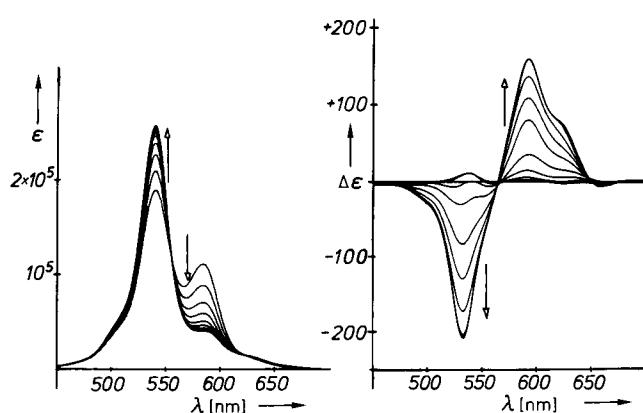


Abb. 2. Temperaturabhängige UV- (links) und CD-Spektren (rechts) einer Lösung von **1** ($6 \times 10^{-4} \text{ M}$) und γ -Cyclodextrin (0.125 M) in 50 % Ethylen glycol/Wasser (v/v). Die Kurven entsprechen Messungen bei $+25, +5, -10, -25, -40, -50, -60, -70$ und -80°C . Die UV-Maxima liegen bei 539 und 583 nm, die CD-Extrema bei 533 und 594 nm.

In den entsprechenden CD-Spektren tritt die positive Di-merabsorption bei 534 nm nur oberhalb 0°C auf; bei tieferen Temperaturen überwiegen diejenigen Eigenarten im Spektrum, die sich in Abbildung 1 nur abzeichneten: zwei fast symmetrische Banden mit entgegengesetztem Vorzeichen und Extrema bei 533 bzw. 594 nm. Bei -80°C erreichen diese beiden Banden Rotationsstärken von -33.6×10^{-39} bzw. $+31.5 \times 10^{-39}$ cgs-Einheiten. Sowohl der Farbstoff als auch das Cyclodextrin müssen in ausreichender Konzentration vorliegen, um dieses stark einem Excitoncouplett ähnelnde Bandenpaar hervorzurufen. In Lösungen mit geringem Gehalt entweder an γ -Cyclodextrin (z. B. 10^{-3} M in Gegenwart von $6 \times 10^{-4} \text{ M}$ **1**) oder an Farbstoff (10^{-5} M mit 10^{-2} M γ -Cyclodextrin) ist dieses Couplett selbst bei -80°C kaum bemerkbar.

Die Lage der Dimerenbande im UV-Spektrum bei 539 nm ist weder von der Temperatur noch von der Konzentration an Farbstoff oder Cyclodextrin abhängig, was auf eine im wesentlichen unveränderte Aggregation des Farbstoffs unter diesen unterschiedlichen Bedingungen schließen lässt. Die intensive Absorption im CD-Spektrum deutet jedoch auf eine chirale Störung des Dimers, verursacht durch die Wechselwirkung mit γ -Cyclodextrin. Ein Strukturmodell, das alle

beobachteten Phänomene erklärt und mit unserem Wissen über Wirt-Gast-Komplexe übereinstimmt, ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

Nach diesem Modell bilden Cyclodextrin und **1** eine 2:2-Einschlußverbindung, bei der das Farbstoffdimer in den Hohlraum, der durch zwei γ -Cyclodextrinmoleküle geformt wird, eingelagert ist. Die chirale Wechselwirkung zwischen Gast und Wirt bewirkt eine Verdrillung der Farbstoffmonomere gegeneinander, deren Ausmaß sich nicht ohne weiteres feststellen lässt (nach den UV-Daten ist sie eher klein), deren absolute Richtung aber die in Abbildung 3 gezeigte ist.

Kristallstrukturanalysen mehrerer α -Cyclodextrin-Komplexe haben die Existenz von über Wasserstoffbrücken gebundenen Dimeren belegt, wobei die relative Orientierung der Cyclodextrinmonomere von der Art der Gastmoleküle abhängt: Kopf-Schwanz-Dimere wurden im Komplex mit Methylorange gefunden^[4], während in Komplexen mit Metalliodiden^[5] oder in einem kürzlich synthetisierten gemischten Eisen-Sandwichkomplex^[6] die monomeren Cyclodextrineinheiten Kopf an Kopf verknüpft sind.

Zwischen diesen beiden Arten von Dimeren besteht ein fundamentaler Unterschied: Folgt man der Oligosaccharidkette (z. B. in der $1 \rightarrow 4$ -Richtung der Glycosidbindungen), so kehrt sich der Drehsinn in bezug auf die Symmetriearchse um, wenn man den Kanal des Kopf-Kopf-Dimers passiert, eine Folge der Diedersymmetrie des Wirtes (D_8 bei γ -Cyclodextrin); im Kopf-Schwanz-Dimer dagegen (C_8 -Symmetrie) bleibt er erhalten. Es folgt, daß ein Gastmolekül in einem dimeren Cyclodextrin der ersten Art in den beiden Hälften des Wirtmoleküls entgegengesetzten chiralen Kräften, z. B. Verdrillungen in entgegengesetzte Richtungen, ausgesetzt ist. Man darf daher spekulieren, daß das dimere **1**, dessen chiroptische Eigenschaften wir beobachten, eine verdrillte Struktur aufweist, wie sie in Abbildung 3 gezeigt ist, und daß der Grund dafür die Kopf-Kopf-Dimerisierung zweier γ -Cyclodextrinmoleküle ist.

Aus der Form des CD-Couplets (Abb. 2 rechts) kann man direkt auf die in Abbildung 3 gezeigte Absolutkonfiguration des dimeren **1** schließen. Vorläufige Rechnungen auf der Grundlage eines Modells ausgedehnter Dipole^[7] ergaben bei einem Abstand der beiden Farbstoffmoleküle von 400 pm eine Excitonauflösung von 2500 cm^{-1} . Diesen Wert muß man vergleichen mit dem Energieunterschied von 1900 cm^{-1} zwischen den beiden angeregten Zuständen, die zu den CD-Banden bei 533 und 594 nm führen^[8]. Für Verdrillungswinkel von 3 und 5° betragen die berechneten Rotationsstärken $\pm 11 \times 10^{-39}$ bzw. $\pm 20 \times 10^{-39}$ cgs-Einheiten. Diese Zahlenwerte zeigen, daß mit dem vorgeschlagenen Modell die beobachteten spektralen Eigenschaften zu erklären sind. Weiterführende Rechnungen sind in Vorbereitung.

Eingegangen am 11. Januar 1991 [Z 4377]

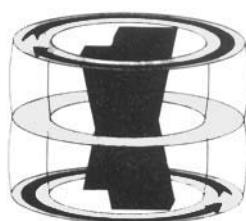


Abb. 3. Schematische Darstellung des angenommenen Wirt-Gast-Komplexes zwischen Dimeren von γ -Cyclodextrin und von **1**. Sie zeigt das verdrillte Farbstoffaggregat in dem kanalartigen Hohlraum, der von zwei Cyclodextrinmonomeren gebildet wird. Die Pfeile sollen die Verdrillung andeuten, die das Farbstoffdimer durch das Wirtmolekül erfährt. Sie ist in den beiden Hälften des Moleküls entgegengesetzt und führt zu der beobachteten Chiralität des Farbstoffaggregats, wenn die Verknüpfung der beiden Wirtmonomere Kopf an Kopf ist.

- [1] F.P. Schäfer in F.P. Schäfer (Hrsg.): *Dye Lasers*, Springer, Berlin 1976, S. 1.
- [2] K. Kasatani, M. Ohashi, M. Kawasaki, H. Sato, *Chem. Lett.* 1987, 1633; K. Kasatani, M. Ohashi, H. Sato, *Carbohydr. Res.* 192 (1989) 197; M. Ohashi, K. Kasatani, H. Shinohara, H. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5824.
- [3] Der leichten Anstieg des Extinktionskoeffizienten gegenüber dem in Abbildung 1 ($\lg \epsilon_{539} = 5.4$ gegenüber 5.25) ist wahrscheinlich auf die bessere Löslichkeit des Farbstoffs in Ethylen glycol zurückzuführen, was die Probenzubereitung beeinflußt.
- [4] K. Harata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1493.
- [5] M. Noltemeyer, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2710.
- [6] B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* 9 (1990) 1135.
- [7] Das Übergangsmoment wurde angenähert durch zwei entgegengesetzte Ladungen der Größe $0.21e$ im Abstand 1000 pm auf der Längsachse des Farbstoffmonomers.
- [8] In Wirklichkeit werden die Energien der beiden Zustände näher beieinander liegen, weil in überlappenden CD-Banden mit entgegengesetztem Vorzeichen die Extrema auseinanderrücken.