

so daß bei der Rückreduktion Ru<sup>III</sup>-S vor Ru<sup>III</sup>-OS reduziert wird. Somit lassen sich durch gezieltes Redoxtriggern sowohl das Ru-OS- als auch das Ru-SO-Isomer erzeugen, und zwar je nachdem ob vom vollständig oxidierten oder reduzierten Komplex ausgegangen wird, mit Ru-S als Ru<sup>II</sup>- oder Ru<sup>III</sup>-Zentrum. Wie die Autoren bemerken, sollten sich ähnliche Fälle im Bereich der Koordinationschemie mit zur Bindungsisomerie befähigten Liganden (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, R<sub>2</sub>SO) finden lassen.

Für Moleküle, die gezielt zwischen unterschiedlichen Zuständen getriggert werden können, läßt sich ein breites Anwendungsspektrum denken: von mikro- und makroskopischen Displays bis zu molekularen Informationsspeichern. Insbesondere zeigen die Ergebnisse von Taube et al. eine Strategie für die gezielte Suche nach neuen Systemen mit molekularer Hysterese auf, die einmal praktischen Anforderungen Genüge leisten könnten.

- [1] M. Sano, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2327.
- [2] P. S. Mariano, T. L. Rose, A. A. Leone, L. Fisher in R. R. Hautala, R. B. King, C. Katal (Hrsg.): *Solar Energy*, Clifton, New Jersey 1979, S. 299 ff.
- [3] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3270; P. Gütlich, P. Poganiuch, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) Nr. 9.
- [4] W. E. Geiger, (Structural Consequences of Electron Transfer), *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 275.
- [5] Siehe beispielsweise  $\{(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}$ : N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1879.
- [6] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1983) 18.
- [7] R. Moulton, T. W. Weidman, K. P. C. Vollhardt, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1846.
- [8] N. El Murr, J. E. Sheats, W. E. Geiger, J. D. L. Holloway, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1443; U. Kölle, T.-Z. Ding, H. Keller, B. L. Ramakrishna, E. Raabe, C. Krüger, G. Raabe, J. Fleischhauer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 227, zit. Lit.
- [9] R. G. Finke, R. H. Voegeli, E. D. Laganis, V. Boekelheide, *Organometallics* 2 (1983) 347; W. J. Bowyer, W. E. Geiger in [4], S. 321; U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* 119 (1986) 116.
- [10] W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7113.

## Farbstoffe zur visuellen Unterscheidung von Enantiomeren: Kronenether als optische Sensoren für chirale Verbindungen

Von Fritz Vögtle\* und Peter Knops

Die Entdeckung der Kronenether durch Pedersen und die Untersuchung ihrer Komplexierungseigenschaften führte zum Aufblühen des Teilbereichs der supramolekularen Chemie, der sich mit den Wirt/Gast-Wechselwirkungen beschäftigt<sup>[1]</sup>. Mit Kronenverbindungen ist nicht nur die selektive Komplexierung von Kationen und organischen Neutralmolekülen möglich, mit chiralen Kronenethern als Wirtverbindungen ist auch die (enantio)selektive Komplexierung optisch aktiver Gäste erreichbar<sup>[2]</sup>.

Durch Kombination eines Kronenethers mit Chromophorbausteinen gelangt man zu „Chromoionophoren“. Mit diesen Farbstoff-Kronenverbindungen kann man die selektive Kationenkomplexierung durch einen im gleichen Molekül ausgelösten Farbeffekt sichtbar machen<sup>[3]</sup>. Abbildung 1 gibt einen Eindruck von den mit einem Chinonimin gekoppelten neutralen Kronenether erzielbaren signifikanten Effekten.

Eine reizvolle Herausforderung bestand nun darin, die enantioselektive Komplexierung chiraler Gäste durch einen Farbeffekt sichtbar, d. h. die Enantiomerendifferenzierung chiraler Gäste durch optisch aktive Wirtmoleküle visuell erkennbar zu machen und damit eventuell auch Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration des Gastmoleküls ziehen zu können. Abbildung 2 verdeutlicht diese Vorstellung: Durch die Komplexierung des chiralen Gastes **1** mit dem enantiomerenreinen Chromoionophor **2** werden in Abhängigkeit von der absoluten Konfiguration des Gastes **1** unterschiedliche Verschiebungen des Absorptionsmaximums des resultierenden Komplexes erzeugt, die im Idealfall mit bloßem Auge erkennbar sind.

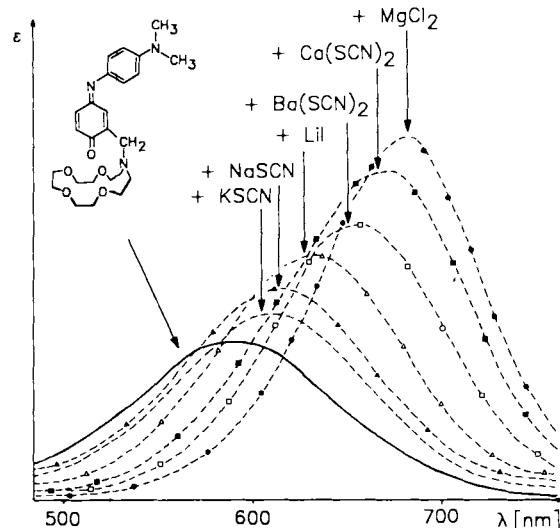


Abb. 1. Selektiver Ionennachweis mit einem Chromoionophor vom neutralen Chinonimin-Typ durch kationenselektive Lichtabsorption.

Erste Versuche, mit dem chiralen Farbstoff-Kronenether **3** auf Weinsäurebasis den Strukturunterschied zwischen den Enantiomeren optisch aktiver Ammonium-Ionen durch Farbeffekte („chiroselektive Halochromie“) visuell erkennbar zu machen, führten jedoch nicht zum Erfolg<sup>[4, 5]</sup>: Weder die <sup>1</sup>H-NMR- noch die CD- und UV/VIS-Spektren von Lösungen von **3** zeigten bei Zugabe chiraler Gäste die erwarteten Veränderungen, und auch Extraktionsversuche verliefen erfolglos.

Als störend erwiesen sich bei diesen Untersuchungen die farbgebenden Azamerocyanin-Einheiten, die bei Zugabe von Ammonium-Ionen RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> protoniert werden, außer-

\* Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. P. Knops  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard Domagk-Straße 1, W-6300 Bonn 1

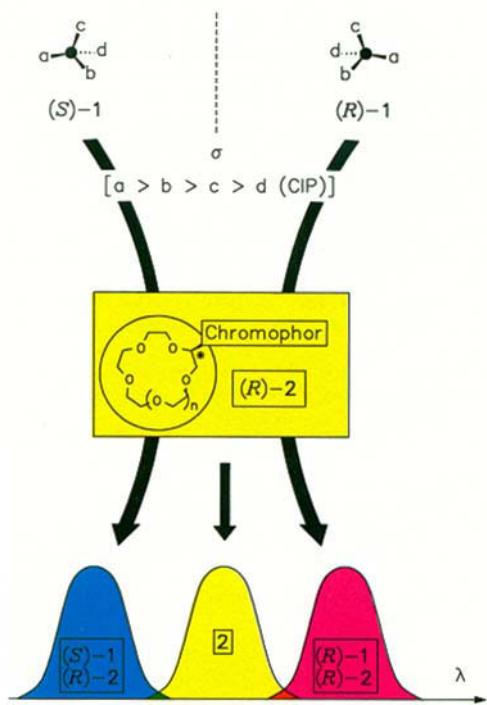
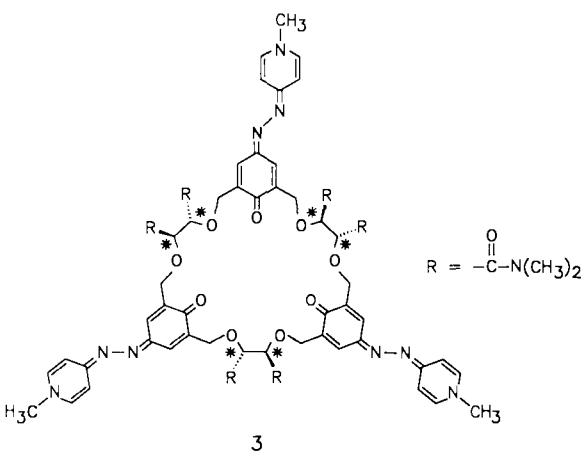


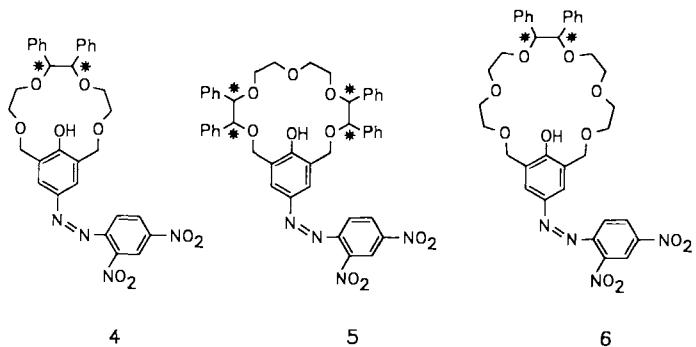
Abb. 2. Wirkungsweise chiraler Chromoionophore (schematisch) zur visuellen Erkennung und Unterscheidung enantiomerer Gastverbindungen.

dem schien die Ionophorperipherie bei **3** nicht genügend starr zu sein, so daß – auch wegen fehlender weiterer Koordinationsstellen – offenbar keine hinreichend starken Wechselwirkungen mit Gastmolekülen möglich sind. Modellbetrachtungen führten außerdem zu der Erkenntnis, daß sich die  $D_3$ -Symmetrie dieser Wirtverbindung ungünstig auf mögliche enantioselektive Komplexierungen auswirkt.

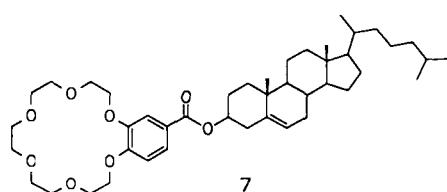


Der Durchbruch zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine voneinander, sowie zur UV/VIS-spektroskopischen Unterscheidung der Enantiomere chiraler Amine gelang schließlich 1985 Misumi et al.<sup>[6, 7]</sup>: Durch Kombination der schon länger bekannten *säuren* (phenolischen) Kronenether mit 2,4-Dinitroazobenzol-Einheiten als fargebender Komponente konnten die chiralen Werte **4–6** hergestellt werden. Bei Zugabe von Aminen zu ethanolischen Lösungen von **4–6** erhält man violette Lösungen der Ammoniumphenolate, wobei sich deutliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren (bis zu

11 nm) zwischen den enantiomeren Formen der Gäste ergeben (vgl. hierzu auch<sup>[7]</sup>). Die *visuelle* Unterscheidung der Enantiomere eines Gasts mit den Wirtmolekülen **4–6** ist allerdings wegen zu geringer Wellenlängendifferenzen der Absorptionsmaxima der diastereomeren Komplexe auch damit noch nicht möglich.



Shinkai et al. gelang nun kürzlich die Verstärkung der bisher zu geringen Effekte bei der chiralen Erkennung optisch aktiver Ammonium-Ionen durch chirale Kronenether, wobei die Autoren den Umstand ausnutzen, daß die Reflexionswellenlänge cholesterischer Flüssigkristalle für auffallendes Licht stark von der Ganghöhe der helicalen Strukturen in der flüssigkristallinen Phase abhängt: Durch Einbringen von Komplexen des Steroidkronenethers **7** mit chiralen Ammoniumverbindungen in eine cholesterische Flüssigkristallmatrix erhielten sie gut sichtbare Farbveränderungen, wobei die Differenz der Reflexionswellenlängen zwischen den diastereomeren Komplexen bis zu 65 nm beträgt, also mit bloßem Auge zu erkennen ist<sup>[8]</sup>. Auf eine chromophore Gruppe im herkömmlichen Sinne kann bei dieser Vorgehensweise verzichtet werden; hier wirkt das Gesamtsystem aus Kronenether-Komplex und Flüssigkristall als (supramolekularer) „Chromophor“.



Über die chirale Erkennung optisch aktiver Ammoniumsalze hinaus ist es möglich, auch die Alkalimetallsalze chiraler Verbindungen optisch zu unterscheiden: Alkalimetallsalze der (*R*)- und (*S*)-Mandelsäure können ebenfalls mit dem Steroidkronenether **7** komplexiert werden; bringt man diese Komplexe in die cholesterische Flüssigkristallmatrix ein, so verändert sich ebenfalls die Ganghöhe der helicalen Struktur in Abhängigkeit von der Chiralität des eingesetzten Anions derart, daß eine Unterscheidung zwischen den (*R*)- und (*S*)-Enantiomeren anhand der Farbe des Flüssigkristalls möglich wird<sup>[9]</sup>. Der Komplexierungsvorgang wird demnach über den eingesetzten chiralen Kronenether auf die Gesamtstruktur des Flüssigkristalls übertragen, wobei der im allgemeinen nur geringe Farbunterschied zwischen den diastereomeren Wirt/Gast-Komplexen durch das Einbringen

der Komplexe in den Flüssigkristall erheblich verstärkt wird und dadurch mit bloßem Auge zu erkennen ist.

Das von *Shinkai et al.* benutzte flüssigkristalline System kann demnach als der erste direkte (visuell-)optische Sensor für Chiralität bezeichnet werden. Besonders wichtig für die optische Unterscheidung von Enantiomeren scheint bei diesen Untersuchungen die Erweiterung des Chromoionophor-Konzepts zu sein: unter Ausnutzung der Selbstaggregation und -organisation von Flüssigkristallen<sup>[10]</sup> erzielt man eine erhebliche Verstärkung geringer Farbeffekte – ein Lehrstück für die konsequente Anwendung von Erkenntnissen der supramolekularen Chemie.

Es ist also heute möglich, die Enantiomere einer optisch aktiven Substanz mit chiralen Wirtverbindungen allein anhand der Farbe ihrer Komplexe zu unterscheiden. Die Entwicklung auf dem Gebiet der chiralen Chromoionophore ist damit allerdings noch nicht beendet; so wurde beispielsweise jüngst über halochrome und „chiro-solvatochrome“ Betainfarbstoffe berichtet<sup>[11]</sup>, und (chirale) Großhohlraum-Verbindungen<sup>[12]</sup> mit fargebenden Bauelementen sind in Arbeit.

- [1] Vgl. F. Vögtle: *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989, S. 39 ff. (*Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester 1991, S. 27 ff.).
- [2] a) M. Newcomb, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7367; b) G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, *ibid.* 98 (1976) 3038; c) R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko, D. J. Cram, *ibid.* 95 (1973) 3021; d) R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, *ibid.* 95 (1973) 3023; e) R. C. Helgeson, J. M. Timko, P. Moreau, S. C. Peacock, J. M. Mayer, D. J. Cram, *ibid.* 96 (1974) 6762; f) L. R. Sousa, D. H. Hoffman, L. Kaplan, D. J. Cram, *ibid.* 96 (1974) 7100.
- [3] F. Vögtle, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2405; vgl. auch: M. Takagi in Y. Inoue, G. W. Kokel (Hrsg.): *Cation Binding by Macrocycles*, Dekker, New York 1990, S. 465.
- [4] G. Hollmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1355; vgl. J. P. Dix, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 90 (1978) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 857.
- [5] H. G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 65.
- [6] T. Kaneda, K. Hirose, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 742.
- [7] S. Misumi, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 493.
- [8] T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 339.
- [9] S. Shinkai, T. Nishi, T. Matsuda, *Chem. Lett.* 1991, 437.
- [10] Vgl. Lit. [1], S. 271 ff. (englische Ausgabe S. 231 ff.).
- [11] C. Reichardt, M. Wilk, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 189; vgl. auch: C. Reichardt, S. Asharin-Fard, *Angew. Chem.* 103 (1991) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 558.
- [12] F. Vögtle, R. Berscheid, W. M. Müller, unveröffentlicht.

Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

## Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1991: DM 34,- plus Versandkosten.  
Lieferbar ab Februar 1991.

Richten Sie Ihre Bestellung bitte an:

VCH  
Software und Datenbanken  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Telefon 06201/602-271

