

5-H(1,3)), 7.09 (dd, $^3J(3,4) = 7.4$ Hz, $^3J(4,5) = 7.5$ Hz, 4H; 4-H(1,3)), 7.22 (dd, $^3J(4,5) = 7.5$ Hz, $^3J(5,6) = 7.2$ Hz, 2H; 5-H(2)), 7.33 (dd, $^3J(3,4) = 7.6$ Hz, $^3J(4,5) = 7.5$ Hz, 2H; 4-H(2)), 7.36 (d, $^3J(3,4) = 7.4$ Hz, 4H; 3-H(1,3)), 7.71 (d, $^3J(5,6) = 7.2$ Hz, 4H; 6-H(1,3)), 7.81 (d, $^3J(3,4) = 7.6$ Hz, 2H; 3-H(2)), 8.60 (d, $^3J(5,6) = 7.2$ Hz, 2H; 6-H(2)); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.15$, 45.28 ($2 \times \text{NMe}_2$), 63.99, 64.46 ($2 \times \text{CH}_2$), 125.98, 128.22, 128.98, 129.05, 129.50, (5 \times CH), 135.54, 135.74 (C-1(1,2,3)), 138.43, 138.72 (C-6(1,2,3)), 146.04 (C-2(1,3)), 148.07 (C-2(2)); ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -37.5$ (brs), -43.9 (d, $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 203$ Hz); MS (70 eV) m/z (%): 890 (M^+ , <1%), 297 (Ar_2SiH^+ , 100).

3a: Eine Lösung von 1.09 g (1.23 mmol) **1** in 18 mL THF wird mit 45 mg (7.38 mmol) Lithiumspanen versetzt und 3 d bei 25 °C gerührt. Die klare, tiefrote Lösung wird durch Filtration von Lithiumresten befreit, auf etwa 3 mL eingengt und mit 10 mL Pentan versetzt. Kristallisation bei -15 °C liefert 0.87 g (53%, Schmp. 45–50 °C (Zers.)) **3a** in Form dunkelroter Kristalle, die pro Formeleinheit noch 4 Äquiv. THF enthalten. ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.82$ (brs, 24 H; NMe_2), 2.7–3.4 (brs, 8 H; CH_2), 6.8–7.1 (m, 4 H; 3-H), 7.0–7.3 (m, 8 H; 4,5-H), 8.36 (brs, 4 H; 6-H); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 46.14$ (NMe_2), 67.71 (CH_2), 122.44, 126.08 (C-4,5), 130.23 (C-3), 139.12 (C-6), 142.48 (C-2), 162.20 (C-1); ^{7}Li -NMR (155.45 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.36$ (s); ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, THF/ C_6D_6 (5:1), 25 °C): $\delta = -32.8$ ($^1J(\text{Si}, \text{Li}) = 36$ Hz).

Eingegangen am 9. August 1994 [Z 7224]

- [1] A. G. Brook, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 278–279; b) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *ibid.* **1958**, *80*, 608–611.
- [2] B. Kirste, R. West, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3013–3016.
- [3] a) H. Gilman, D. J. Peterson, A. W. Jarvie, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2076; b) H. Gilman, G. L. Schwebke, *ibid.* **1963**, *85*, 1016; c) E. Hengge, D. Woller, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 413–424.
- [4] Kristalldaten von **2a**: $\text{Ar}_6\text{Si}_3\text{Li}_2(\text{dioxan})_2 + 3\text{Dioxan}$ ($\text{Ar} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{-C}_6\text{H}_4$), $M = 1424.05$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1442.6(3)$, $b = 1633.1(3)$, $c = 2025.1(4)$ pm, $\alpha = 66.87(3)^\circ$, $\beta = 79.54(3)^\circ$, $\gamma = 69.96(3)^\circ$, $V = 4.116(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.149 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1548$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = -120^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.113 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.6 \times 0.4 \times 0.4$ mm, $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; von 12625 gesammelten Reflexen sind 10698 unabhängig, die alle zur Verfeinerung von 952 Parametern mit Hilfe von 212 Restraints für die 1-2- und 1-3-Abstände der koordinierten und unkoordinierten Dioxanmoleküle benutzt wurden; größte Restelektrodenichte: 581 en^{-3} , $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.057$ und $wR_2 = 0.161$ (alle Daten) mit $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR_2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$ – Kristalldaten von **3a**: $\text{Ar}_6\text{Si}_3\text{Li}_2(\text{thf})_3$ ($\text{Ar} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{-C}_6\text{H}_4$), $M = 823.16$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1052.5(2)$, $b = 2155.3(4)$, $c = 2376.2(5)$ pm, $\alpha = 66.26(3)^\circ$, $\beta = 89.48(3)^\circ$, $\gamma = 88.30(3)^\circ$, $V = 4.932(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.109 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1784$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = -120^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.113 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.7 \times 0.6 \times 0.6$ mm, $4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; von den 12732 gesammelten Reflexen sind 12663 unabhängig, die alle zur Verfeinerung von 1099 Parametern benutzt wurden; größte Restelektrodenichte: 470 en^{-3} , $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.080$ und $wR_2 = 0.242$ (alle Daten). Die Daten beider Strukturen wurden auf einem Stoe-AED-Diffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an schockgekühlten Kristallen im Öltropfen^[5] nach der $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [6] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [7]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.
- [8] a) G. van Koten, J. G. Noltes in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 709–763; b) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283–301.
- [9] a) R. J. P. Corriu, C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 265–312; b) C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448.
- [10] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; b) H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics*, im Druck; c) U. Olshew, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 137–164.
- [11] a) T. F. Schaaf, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7593–7594; b) W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *ibid.* **1980**, *102*, 3769–3774.
- [12] B. Teclé, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, *1*, 875–877.
- [13] G. Becker, H.-M. Hartmann, A. Münch, H. Riffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 29–42.
- [14] G. Becker, H.-M. Hartmann, E. Hengge, F. Schrank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 63–74.
- [15] A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698.
- [16] H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 1–6.

- [17] J. Belzner, N. Detomi, H. Ihmels, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1949–1950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1854–1855.
- [18] a) M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 313–323; b) M. Walczak, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5531–5539; c) A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *ibid.* **1989**, *111*, 3748–3750; d) *Chem. Lett.* **1992**, 867–870.
- [19] Versuche, die in Kristallen von **3a** beobachtete, unterschiedliche Umgebung der Li-Atome auch in wenig koordinierenden Lösungsmitteln wie $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ oder C_6D_6 NMR-spektroskopisch nachzuweisen, waren erfolglos.
- [20] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187–1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129–1140.
- [21] U. Edlung, T. Lejon, T. K. Venkatachalam, E. Buncel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6408–6409.
- [22] Siehe beispielsweise J. Belzner, H. Ihmels, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6541–6544.

„Antennen-Effekt“ in multichromophoren Cyclodextrinen**

Ludovic Jullien, Josette Canceill, Bernard Valeur*, Elisabeth Bardez und Jean-Marie Lehn*

In Analogie zu Antennen-Pigmenten von Photosynthese-Einheiten^[1] besteht eine *photochemische Antenne* aus einer Ansammlung von Chromophoren, die aufgrund eines großen Gesamtquerschnitts für die Lichtabsorption eine hohe Photonenansammlereffizienz haben und die Anregungsenergie von den Chromophoren – direkt oder nach Transfer von Chromophor zu Chromophor – auf einen Energieacceptor übertragen, der die Umwandlung der absorbierten Lichtenergie ermöglicht. Dieser Acceptor kann eine lichtemittierende Spezies sein, z.B. ein Lanthanoid-Ion oder ein organischer Fluorophor, die das einfallende Licht in solches höherer Wellenlänge umwandelt. Ein Beispiel hierfür bieten die Komplexe von Lanthanoid-Ionen mit Polypyridinliganden^[2], die vielversprechende Fluoreszenzmarker für chemische und biochemische Zwecke sind. Weitere photochemische molekulare Funktionseinheiten, die auf Antennen basieren, können entworfen werden^[3], wobei mehrkernige Metallkomplexe besondere Aufmerksamkeit erlangten^[4]. Der „Antennen-Effekt“ ist auch bei lichtsammelnden Polymeren, deren Ketten in Intervallen mit Chromophoren substituiert wurden, untersucht worden^[5,6]. Bei den früher beschriebenen multichromophoren β -Cyclodextrinen (β -CD) ist die Position der Chromophore im Raum weitaus besser definiert, woraus sich deutliche Vorteile für das Verständnis des Energietransferprozesses ergeben^[7,8]. Bei Arbeiten an diesen Systemen haben wir ein neues multichromophores β -CD synthetisiert, um den Antennen-Effekt, wie er in Photosyntheseeinheiten auftritt, nachzuahmen, und wir berichten hier über den sehr effizienten Energietransfer von sieben 6-Carboxy-2-naphthyl-Antennen-chromophoren auf ein in den Hohlraum eingeschlossenes Mero-cyanin, DCM-OH (Abb. 1).

[*] Prof. Dr. B. Valeur, Dr. E. Bardez

Laboratoire de Chimie Générale (CNRS ER 77)

Conservatoire National des Arts et Métiers

292 rue Saint-Martin, F-75003 Paris (Frankreich)

Telefax: Int. +1/40272362

Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. L. Jullien, Dr. J. Canceill

Chimie des Interactions Moléculaires (CNRS UPR 285)

Collège de France

11 Place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris (Frankreich)

Telefax: Int. +1/44271356

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Die Autoren danken Dr. R. Pansu, Ecole Normale Supérieure, Caen, für seine Hilfe bei den Fluoreszenzabklingexperimenten.

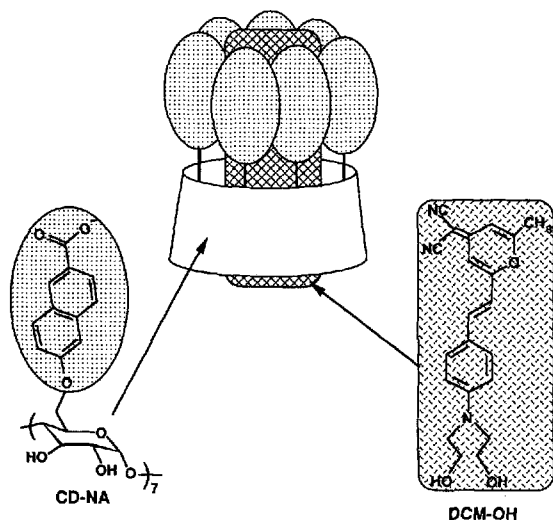


Abb. 1. Schematische Darstellung des Komplexes aus Heptanaphthoat- β -cyclodextrin (CD-NA) und dem Merocyanin DCM-OH.

Dieses photosensitive β -CD (CD-NA) wurde in einem Puffer bei pH 10 gelöst, so daß die Chromophore in der Naphthoat-Form vorlagen. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 2 gezeigt. Das Fluoreszenzspektrum besteht

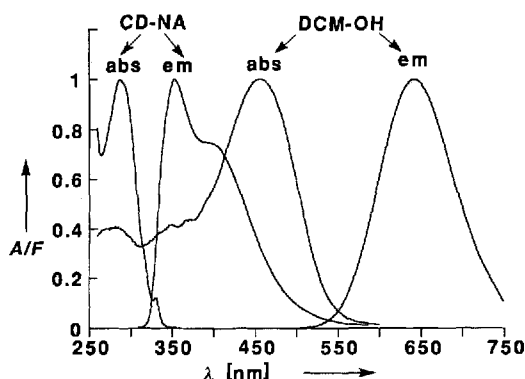


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CD-NA und DCM-OH in einer Pufferlösung bei pH 10 unter Zusatz von 5% Ethanol (v/v); zugunsten der besseren Übersicht wurden alle Spektren auf die gleiche Höhe im Maximum normiert. Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen im Maximum 4.35×10^4 und $3.15 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für CD-NA bzw. DCM-OH und bei 300 nm Anregungswellenlänge 3.43×10^4 bzw. $1.83 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

aus zwei Banden. Die erste mit einem Maximum bei 355 nm ähnelt dem Fluoreszenzspektrum von 2-Methoxy-6-naphthoesäure bei pH 10, wo diese in der Naphthoat-Form vorliegt. Die zweite Bande mit einem Maximum bei 405 nm wird bei dieser Modellverbindung unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet. Darüber hinaus wurde gefunden, daß das Anregungsspektrum von CD-NA unabhängig von der Beobachtungswellenlänge (entweder 355 nm oder 405 nm) und identisch mit dem Absorptionsspektrum war. Deshalb kann die Bande bei 405 nm der intramolekularen Excimerbildung zugeschrieben werden. Auch bei β -CD, das mit Naphthoxy-Chromophoren substituiert war, konnten Excimer nachgewiesen werden^[7], nicht aber bei β -CD mit Naphthalin-6-sulfonatresten^[9].

Von den Farbstoffen, die einen Einschlußkomplex mit β -CD bilden könnten, wurde DCM-OH (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-*p*-diethanolamin-styryl-4*H*-pyran)^[10], ein Derivat des

bekannten Laserfarbstoffes DCM (4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-*p*-dimethylamino-styryl-4*H*-pyran), ausgewählt. Dies geschah aufgrund folgender Kriterien: 1) gute Überlappung des Absorptionsspektrums von DCM-OH mit dem Emissionsspektrum der Naphthoat-Chromophore (siehe Abb. 2); 2) längliche Form, die gut in den Innenraum von CD-NA paßt; die Länge des DCM-OH-Moleküls entspricht nahezu der Tiefe des Hohlraums des CD-Moleküls inklusive der gebundenen Chromophore; 3) im wesentlichen hydrophober, aber dank zweier terminaler Hydroxygruppen zum Teil hydrophiler Charakter (DCM-OH ist recht gut in Wasser löslich, das etwas Ethanol enthält). Infolge der letzten beiden Eigenschaften wird eine wirksame Komplexbildung von DCM-OH durch CD-NA erwartet.

Es wurden 2.9 μM Lösungen von CD-NA in Puffer bei pH 10 unter Zusatz von 5% Ethanol (v/v) und variierenden Mengen an DCM-OH hergestellt. Die Fluoreszenz der Naphthoatreste (angeregt bei 300 nm) verringert sich in dem Maße, wie die Konzentration an DCM-OH zunimmt. Dieser „Quenching-Prozess“ läßt sich auf die Übertragung der Anregungsenergie von den Naphthoatresten auf das DCM-OH zurückführen. Dies wird durch den damit einhergehenden Anstieg der Fluoreszenzintensität des letzteren bestätigt. Es wurde gefunden, daß direkt angeregte DCM-OH-Moleküle (bei 300 nm) nur einen kleinen Bruchteil zum Anwachsen der Gesamtfluoreszenz von DCM-OH liefern. Die Entwicklung des gesamten Fluoreszenzspektrums ist in Abbildung 3 gezeigt.

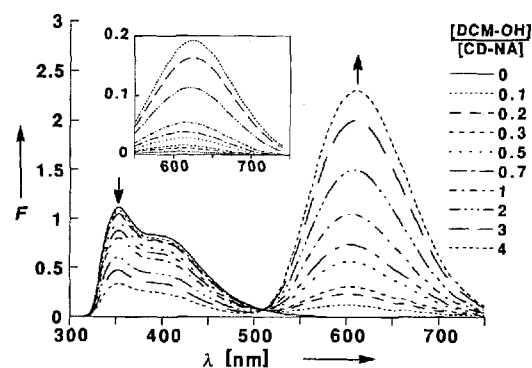


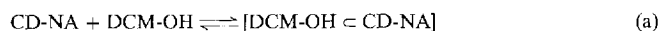
Abb. 3. Entwicklung des Fluoreszenzspektrums einer CD-NA-Lösung bei Zugabe von DCM-OH in einem Konzentrationsbereich von $[\text{DCM-OH}]/[\text{CD-NA}] = 0$ bis 4 (Solvens: pH-10-Puffer unter Zusatz von 5% Ethanol (v/v)). Anregungswellenlänge: 300 nm. Einschub: Beitrag von DCM-OH-Molekülen, die bei 300 nm direkt angeregt wurden (dieser Beitrag wurde durch Messungen der Fluoreszenzspektren nach Anregung bei 400 nm, wo keinerlei Absorption durch CD-NA auftritt, und nachfolgende Multiplikation mit dem Verhältnis der Extinktionen bei 300 und 400 nm erhalten).

Die Fluoreszenzabklingkurven von CD-NA (2.9 μM) wurden, nach Anregung durch einen Laserpuls bei 300 nm, bei 355 nm aufgenommen (Zeitauflösung des Instrumentes: ca. 100 ps). In Abwesenheit von DCM-OH ist der Abfall infolge der Emission sowohl von Monomer als auch Excimer biexponentiell. In Gegenwart von DCM-OH im vierfachen Überschuß wurde ein deckungsgleicher Abfall beobachtet (nach Normalisierung auf gleiche Höhe im Maximum, um die starke Abnahme der Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit von DCM-OH auszugleichen). Dies bedeutet, daß der Wirkungsgrad der Übertragung von den Naphthoatchromophoren auf DCM-OH nahe eins liegt, und die beobachtete Fluoreszenz bei 355 nm einzig und allein von den CD-NA-Molekülen herrührt, die keine DCM-OH-Moleküle enthalten. Unter Berücksichtigung der sehr

kurzen Abstände zwischen den Naphthoatresten und DCM-OH ist sowohl eine Beteiligung des Förster-Mechanismus (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) als auch des Dexter-Mechanismus (Austausch-Wechselwirkung) bei einem so hocheffizienten Energietransfer wahrscheinlich.

Die Assoziation von DCM-OH mit CD-NA verdient weitere Aufmerksamkeit. Informationen über den Komplex werden durch Fluoreszenz- und Circular dichroismusspektren erhalten. Das Fluoreszenzspektrum von DCM-OH ist nach Zugabe von CD-NA um ca. 40 nm blauverschoben. Dies zeigt, daß die gemittelte Mikroumgebung von DCM-OH im Komplex mit CD-NA weniger polar ist als in der Pufferlösung. Genauer gesagt wird die Blauverschiebung durch eine verringerte Relaxation der Solvensmoleküle um den starken Dipol, welcher durch die Anregung hervorgerufen wurde, bewirkt, da das Dipolmoment von DCM und DCM-OH im angeregten Zustand weitaus größer als im Grundzustand ist. Überdies zeigt das Circular dichroismusspektrum von DCM-OH in Gegenwart von CD-NA eine positive Bande bei 380–550 nm. Daraus geht hervor^[11], daß das Übergangsdipolmoment von DCM-OH (welches entlang der Molekülachse ausgerichtet ist) in einem Kegel liegt, dessen Achse parallel zur Symmetrieachse des Cyclodextrins verläuft.

Durch eine Job-Auftragung konnte gezeigt werden, daß ein 1:1-Komplex vorlag^[12]: Die Änderungen der Fluoreszenzintensität bei 355 nm als Funktion des Verhältnisses von $[\text{DCM-OH}]/([\text{DCM-OH}] + [\text{CD-NA}])$ bei konstantem $[\text{DCM-OH}] + [\text{CD-NA}]$ durchlaufen bei 0.5 ein Maximum. Hinsichtlich der Stabilität des Komplexes konnte die größte Genauigkeit bezüglich der Stabilitätskonstanten durch Analyse der Veränderungen der Fluoreszenzintensität bei 355 nm als Funktion der Konzentration von DCM-OH erhalten werden. Nach geeigneten Korrekturen von Innenfiltereffekten und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Übertragungswirkungsgrad eins ist, führt eine nichtlineare Regressionsanalyse zu einer Stabilitätskonstanten von $(1.2 \pm 0.2) \times 10^5$ für das Gleichgewicht (a).



Im Vergleich mit früher beschriebenen Daten für Komplexe mit β -CD^[13] ist dieser Wert sehr hoch. Dies kann im Sinne eines zusätzlichen Beitrages der Naphthoylechromophore verstanden werden: Der hydrophobe Effekt, der zwischen den etherähnlichen Cyclodextrinwänden und den lipophilen Gastmolekülen wirkt, wird durch den der Naphthalinringe der Chromophore ergänzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß β -Cyclodextrine, die sieben Naphthoylechromophore tragen, mit einem Merocyaninfarbstoff sehr stabile 1:1-Komplexe bilden. Der „Antennen-Effekt“, d.h. der Transfer der Anregungsenergie von den Chromophoren auf das Merocyanin, findet mit einem Wirkungsgrad nahe eins statt, d.h. es liegt ein sehr leistungsfähiger Lichtumwandlungsprozeß mittels einer Absorptions-Energietransfer-Emissions(A-ET-E)-Sequenz in einer supramolekularen photochemischen Funktionseinheit vor^[14]. Weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Prozesse im angeregten Zustand sind im Gange. Andere Energieacceptoren, die in den Hohlraum eingeschlossen sind, werden untersucht, wobei den photoreaktiven Acceptoren besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht wird; das Ziel ist, Lichtenergie, wie in natürlichen Photosynthesesystemen, in chemische Energie umzuwandeln.

Experimentelles

CD-NA wurde durch nucleophile Substitution aus Methyl-6-hydroxy-2-naphthoat und Heptakis(2,3-di-O-acetyl-6-desoxy-6-iod)cyclomaltoheptanose synthetisiert [15]. Experimentelle Einzelheiten hierzu werden an anderer Stelle veröffentlicht. DCM-OH wurde von Dr. J. Bourson nach der allgemeinen Vorschrift in [16] synthetisiert. Der Britton-Robinson-pH-10-Puffer (Ionenstärke 0.1 M) wurde nach [17] hergestellt. Die UV/VIS-Absorptionsspektren wurden auf einem Kontron-Uvikon-940-Spektrometer, korrigierte Fluoreszenzspektren mit einem SLM-8000-C-Spektrofluorometer aufgenommen. Alle Experimente wurden bei 25 °C durchgeführt.

Eingegangen am 27. Juni 1994 [Z 7076]

- [1] *Antennas and Reaction Centers in Photosynthetic Bacteria* (Hrsg.: M. E. Michel-Beyerle), Springer, Berlin, 1985.
- [2] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 266.
- [3] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1990.
- [4] V. Balzani in *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules. Experiment and Theory* (Hrsg.: E. Kochanski), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 233.
- [5] J. E. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 1985.
- [6] S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1469.
- [7] M. N. Berberan-Santos, J. Canceill, J. C. Brochon, L. Jullien, J.-M. Lehn, J. Pouget, P. Tauc, B. Valeur, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6427.
- [8] M. N. Berberan-Santos, J. Pouget, B. Valeur, J. Canceill, L. Jullien, J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11376.
- [9] D. M. Gravett, J. Guillet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5970.
- [10] J. Bourson, D. Doizi, D. Lambert, T. Sacaze, B. Valeur, *Opt. Commun.* **1989**, 72, 367.
- [11] M. Kajtar, C. Horvath-Toro, E. Kuthi, J. Szejtli, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1982**, 110, 327.
- [12] K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Complex Stability*, Wiley, Chichester, 1987.
- [13] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L. H. Tong, B. J. Shen, D. S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 475.
- [14] Zur A-ET-E-Umwandlung in photoaktiven Europium(III)-cryptaten siehe [2] und: N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201.
- [15] H. H. Baer, A. Vargas Berenguel, Y. Y. Shu, J. Defaye, A. Gadelle, F. Santoyo Gonzalez, *Carbohydr. Res.* **1992**, 228, 307.
- [16] J. Bourson, B. Valeur, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3871.
- [17] C. Frugoni, *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, 87, 403.

Supramolekulare Aktivierung von para-Benzochinon

Paula A. Brooksby, Christopher A. Hunter*, A. James McQuillan*, Duncan H. Purvis, Alan E. Rowan, Richard J. Shannon und Russell Walsh

Die chemische Aktivierung eines gebundenen Substrats durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit seiner Proteinumgebung ist ein Hauptkennzeichen biologischer Transformationen. Obwohl bei der Entwicklung von künstlichen Enzymen große Fortschritte gemacht worden sind, verwenden nur wenige dieser Systeme eine speziell zugeschnittene Molekülumgebung, um die Reaktivität des gebundenen Substrats zu erhöhen^[1], sondern beruhen eher darauf, zwei reaktive Gruppen in enger Nachbarschaft anzuordnen^[2]. In dieser Veröffentlichung zeigen wir,

[*] Dr. A. J. McQuillan, P. A. Brooksby, D. H. Purvis, Dr. A. E. Rowan, Dr. R. Walsh
Department of Chemistry, University of Otago
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)
Telefax: Int. + 34/797906
Dr. C. A. Hunter, R. J. Shannon
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Telefax: Int. + 742/738673