

Der verfeinerte Constraint-Index^[1,2a] CI* von AMM-Ti₃Si und von AMM-Ti₁₇Si (1.5 bzw. 1.7) positioniert die Materialien in bezug auf Porengröße im Bereich der großporigen 12-Ring-Zeolithe (1 < CI* < 2.2). Bei solchen großporigen Zeolithen korreliert das Ausmaß sperriger Ethyl-verzweigter Isomere mit der Porengröße (Abb. 4). Auch unter diesem Aspekt passen die AMM-Ti-Materialien mit Porendurchmessern von 0.73 nm sehr gut in die Familie der großporigen Zeolithe. Weiterhin identifiziert der Decan-Test diese AMM-Ti-Materialien als ein System von nicht verbundenen Röhrenporen ohne innere Käfige, wie aus dem hohen Dimensionalitätsindex^[1,2d] DI > 5 folgt. Die etwas größeren Poren des AMM-Ti₃Si im Vergleich zum AMM-Ti₁₇Si werden übereinstimmend von der Ar-Adsorption (Tabelle 1) und dem Decan-Test (Abb. 4) gefunden.

Der V-haltige AMM-V₁₀Si liegt mit seinem CI* von 3.4 im zeolithfreien Bereich zwischen den mittelporigen 10-Ring- und den großporigen 12-Ring-Zeolithen. Der hohe DI von 12 identifiziert das Material wie die Ti-haltigen AMM als ein System von nicht verbundenen Röhrenporen ohne innere Käfige. Die etwas kleineren Poren des AMM-V₁₀Si im Vergleich zu den AMM-Ti_xSi werden übereinstimmend von der Ar-Adsorption (Tabelle 1) und dem Decan-Test (Abb. 4) gefunden. HR-TEM-Untersuchungen der Materialien nach dem Decan-Test zeigten, daß die amorphe Natur der AMM-Materialien auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt. Allerdings ist ein leichter Rückgang der Gesamtoberfläche des gebrauchten und auf 550 °C erhitzten Katalysators um bis zu 20 % zu beobachten. Die temperaturabhängige Röntgenstreuung zeigt keine erkennbare Kristallinität bis 800 °C. Die Stabilität der AMM-Materialien wird auch durch TGA- und DSC-Untersuchungen (TGA = Thermogravimetrie, DSC = Differential Scanning Calorimetry) bestätigt, die im Bereich von 200–600 °C keinerlei Veränderung erkennen ließ, während im Bereich unter 200 °C der erwartete Gewichtsverlust durch Trocknung eintritt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mikroporöse amorphe Gläser in Redox- und Hydrocrackkatalyse ein formselektives Verhalten zeigen, wie es bisher nur von kristallinen Zeolithen her bekannt ist. Für die anhand des Decan-Tests zuordenbare Porengröße der AMM-Gläser sind keine entsprechenden Zeolithstrukturen bekannt. Die Gläser ergänzen daher die bisher bekannten Strukturen. Die Untersuchungen bestätigen auch, daß das formselektive katalytische Verhalten mikroporöser Materialien wie Zeolithe nicht an die Kristallinität dieser Materialien gebunden ist, sondern auf der engen Porenverteilung und der kleinen Porengrößen der Materialien basiert. Die Herstellung rein mikroporöser Gläser mit formselektiven katalytischen Eigenschaften eröffnet die Möglichkeit zur Erzeugung neuer formselektiver Katalysatoren. Im Vergleich zur traditionellen Zeolithsynthese vermeidet die Sol-Gel-Route die Verwendung organischer Template und benötigt nicht die aufwendigen Bedingungen der Hydrothermalsynthese. Im Vergleich zu Zeolithen ist sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Porengröße dieser Materialien nicht limitiert. Das Sol-Gel-Verfahren öffnet auch neue Möglichkeiten für die Herstellung permselektiver katalytischer Membranen und monolithischer Materialien. Möglicherweise können mit der Herstellung mikroporöser amorpher Mischmetalloxide viele der bekannten Grenzen traditioneller Zeolithchemie überschritten werden.

Eingegangen am 3. August 1995 [Z 8275]

Stichworte: Katalyse · Sol-Gel-Verfahren · Vanadiumverbindungen · Titanverbindungen · Zeolithe

- [1] *Zeolites and Related Materials: State of the Art 1994* (Hrsg. J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, **1994**; W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226.
- [2] W. F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 726.
- [3] I.-C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 77.
- [4] Hergestellt werden diese Materialien durch sauer katalysierte Copolykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) mit Tetraisopropoxytitan ((46.3 – x) mmol TEOS + x mmol TiPOT (oder [VO(acac)₃]) in 100 mmol EtOH, tropfenweise Zugabe von 2 mL 8 N HCl. Hydrolyse, Kondensation und Gelierung erfolgen bei Raumtemperatur. Nach 3 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur werden die Gele mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0.1 K min⁻¹ auf 338 K erhitzt, 5 h bei dieser Temperatur gehalten, und dann mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit auf die Endtemperatur von 523 K gebracht und dort weitere 5 h erhitzt. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 K min⁻¹. Amorphes, mikroporöses, vanadiumhaltiges SiO₂ wurde nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung von x mmol [VO(acac)₃] erhalten.
- [5] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd Ed., Chapman & Hall, London, **1991**.
- [6] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- [7] Z. Liu, R. J. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1253.
- [8] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 413.
- [9] J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, L1.
- [10] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, A. Baiker, *J. Catal.* **1995**, *153*, 165.
- [11] a) A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *J. Catal.* **1995**, *152*, 18; b) M. G. Clerici, P. Ingallina, *ibid.* **1993**, *140*, 71.
- [12] a) P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1329; b) J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites* **1984**, *4*, 98; c) J. A. Martens, P. A. Jacobs, *ibid.* **1986**, *6*, 334; d) M. M. Olken, J. Garcès, *Proc. 9th. IZC*, Montreal 1992, Vol. II, Eds. R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy, Butterworth-Heinemann, Boston, **1993**; e) J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Cartledge, *Zeolites* **1989**, *9*, 423–427.
- [13] Gehalt an Ethyloctanen, aufgetragen gegen Methyloctane in einfach verzweigten Isomerisierungsprodukten bei 5 % Isomerisierungsausbeute im Hydrocrack-Test von Decan. Reaktionsbedingungen: kontinuierliche Strömung, Festbettreaktor bei konstantem Druck von 0.45 MPa und einem Partialdruck von Wasser und Decan von 1.2 kPa, Raumzeit von Decan 1.7 kg s mmol⁻¹; Temperaturbereich 473–673 K. Die AMM-Proben wurden mit 0.1 Gew.-% Pt-Metall durch Imprägnierung mit wäßriger [Pt(NH₃)₄Cl₂]-Lösung beladen, bei 673 K in Sauerstoff kalzinert und in Wasserstoff reduziert.

Molekulare Erkennung von Carboxylat-Ionen durch Metall-Ligand-Wechselwirkung und Nachweis durch Fluoreszenzlöschung**

Giancarlo De Santis, Luigi Fabbri*, Maurizio Licchelli, Antonio Poggi und Angelo Taglietti

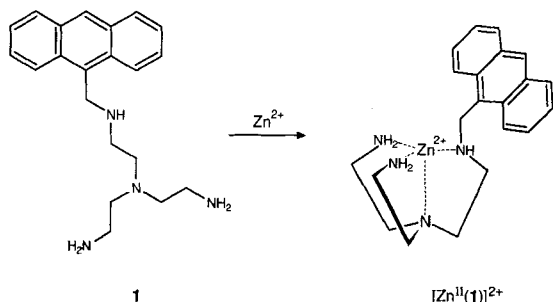
Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, die molekulare Erkennung eines bestimmten Substrates nachzuweisen, beispielsweise durch die Änderung eines Elektrodenpotentials, die Änderung der chemischen Verschiebung eines NMR-Signals oder einen deutlichen Farbumschlag. Der wohl eindrücklichste und zudem leicht durchführbare Nachweis beruht auf Fluoreszenzänderungen. In den letzten Jahren wurden für eine Reihe von Metall-Ionen Fluoreszenznachweise entwickelt^[1]; dabei wird die Erkennung am Metallzentrum meist durch die Löschung (bei Übergangsmetall-Ionen^[2]) oder den Wiederanstieg der

[*] Prof. Dr. L. Fabbri, Dr. G. De Santis, Dr. M. Licchelli, Prof. Dr. A. Poggi, Dr. A. Taglietti
Dipartimento di Chimica Generale
Università di Pavia
Via Taramelli 12
I-27100 Pavia (Italien)
Telefax: Int. + 382/528544

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR: Progetto Strategico: Tecnologie Chimiche Innovative) und von der Europäischen Union (HCM program: Network Contract n. ERBCHRXCT940492) gefördert.

Fluoreszenz (bei Alkali- und Erdalkalimetallkationen^[3]) eines an den Rezeptor gebundenen lichtemittierenden Moleküls signalisiert. Dabei beruht die Änderung der Fluoreszenzemission stets auf einem intramolekularen Elektronentransfer, an dem das Metallzentrum direkt beteiligt ist. Wahrscheinlich aufgrund der niedrigen Energie der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Effekte) ist der Fluoreszenznachweis für Anionen sehr viel weniger angewendet worden; ein Beispiel ist die Bindung von Hydrogenphosphat an eine Polyammoniumeinheit, an die ein Anthracenylrest als Fluoreszenzträger angekoppelt wurde^[4].

Wir gingen von der Überlegung aus, daß die Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand, die wesentlich stärker als Wasserstoffbrücken- oder van-der-Waals-Bindungen sein kann, zur Anionenerkennung einsetzbar sein sollte. Daher kuppelten wir einen 9-Anthracenylrest an eines der äußeren Stickstoffatome von Tris(2-aminoethyl)amin (tren) und setzten das so gewonnene Anthrylamin **1** mit Zn^{II} zum entsprechenden Komplex um. Im Zweikomponentensystem $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ hat das vierfach koor-



dinierte Metallzentrum eine freie Bindungsstelle für ein Molekül des Lösungsmittels oder ein Anion, was nach Koordination zu einer trigonal-bipyramidalen Anordnung führt. Die eng benachbarte lumineszierende Gruppe befindet sich dabei in einer günstigen Lage, um eine erfolgte Anionenerkennung sichtbar zu machen. In methanolischer Lösung hat $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ eine starke Affinität für Anionen mit Carboxygruppen. Wie spektralphotometrische Titrations zeigen, wird mit dem Benzoesäure-Anion ein stabiles 1:1-Addukt gebildet. Parallel durchgeführte Titrations in der Meßküvette belegen jedoch, daß die Bindung eines Anions keinen Einfluß auf die photophysikalische Aktivität des benachbarten Anthracenylrests ausübt, dessen Emissionsspektrum auch durch Zugabe mehrerer Äquivalente des Anions nicht verändert wird. Unter diesen Umständen ist der Anthracenylrest quasi nur ein „stiller Zeuge“ der Anionenbindung am Zn^{II} -Zentrum.

Wird jedoch $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ mit dem 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat-Ion (X^-) titriert, nimmt die Fluoreszenzintensität allmählich bis zur völligen Löschung ab (Abb. 1). Aus einer Auftragung der Fluoreszenzintensität I_F über den zugegebenen Äquivalenten läßt sich die Bildung eines 1:1-Adduktes der Formel $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})\text{X}]^+$ belegen; durch Regressionsanalyse (Methode der kleinsten Quadrate)^[5] der Bindungskurve ergibt sich ein $\lg K$ -Wert von 5.45 (± 0.03) für das Gleichgewicht $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})\text{X}]^+$. Die Fluoreszenzlöschung ist wohl auf einen intramolekularen Elektronentransfer (ET) innerhalb des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})\text{X}]^+$ -Adduktes zurückzuführen, und zwar von der Zn^{II} -gebundenen Dimethylaminobenzoat-Gruppe (D) auf das photoangeregte Anthracenylfragment (*An). Die Elektronendonoren-Eigenschaften von *N,N*-Dimethylanilin und seiner Derivate sind gut bekannt^[6]. Der (D \rightarrow *An)-ET ist darüber

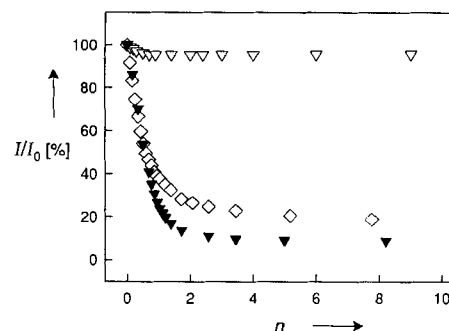


Abb. 1. Spektralfluorometrische Titration des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ -Rezeptors in methanolischer Lösung (10^{-4} M) mit methanolischen Standardlösungen von 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat (\blacktriangledown), Acetat (\triangledown), sowie 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat + Acetat (\diamond); n = Äquivalente Anion/Äquivalente Komplex.

hinaus thermodynamisch begünstigt, wie der deutlich negative Wert von $\Delta G_{\text{ET}}^{\circ} = E_{0-0} - \Delta G_{\text{D}^+/D} + \Delta G_{\text{An}/\text{An}^-} = (-3.1 + 0.3 + 2.4) \text{ eV} = -0.4 \text{ eV}$ zeigt. Spektralfluorometrische Untersuchungen bei 77 K belegen den ET-Charakter der *An-Fluoreszenzlöschung. Die Immobilisierung von Solvensmolekülen in einer gefrorenen Matrix verhindert die Ladungstrennung und hemmt auf diese Weise sehr stark den ET, was zum Wiederaufbau der Fluoreszenz führt^[7]. Kühlt man eine Ethanollösung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ und von 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat im Überschuß, die bei Raumtemperatur nicht emittiert, auf 77 K ab, beginnt die Anthracenyluntereinheit wieder zu fluoreszieren; ein Beleg für die ET-Natur der Löschung bei Raumtemperatur.

Um die Selektivität des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ -Rezeptors zu bestimmen, wurden spektralfluorometrische Titrations mit einer Reihe von anorganischen Anionen (NO_3^- , NCS^- , Cl^-) durchgeführt. Die Anthracen-Emission wird durch sie entweder gar nicht beeinflusst oder nur geringfügig erniedrigt (weniger als 5% für Cl^-). Kompetitive Titrationsexperimente lieferten ähnliche Ergebnisse. Eine 5×10^{-5} M Lösung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ in Methanol wurde beispielsweise gegen eine Lösung mit äquimolaren Mengen von 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat und des jeweiligen Anions titriert. Die Zugabe von NO_3^- und NCS^- hatte keinen Einfluß auf die I_F -Titrationskurve, wie sie auch mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat allein erhalten wurde; es kam also zu keiner kompetitiven Bindung an das Metallzentrum. In Gegenwart von Cl^- wird I_F nicht vollständig gequenchet, nimmt aber im Vergleich zur Kontrolle auf etwa 80% ab. Dies deutet darauf hin, daß die Chlorid-Ionen erfolgreich mit den X^- -Ionen konkurrieren und rund 20% der zur Verfügung stehenden Komplexbildungen $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ binden. Ähnliches gilt für das Acetat-Ion, das allein keinen Quencheffekt auf den Anthracenteil des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})]^{2+}$ -Rezeptors ausübt. In einem kompetitiven Titrationsexperiment (CH_3COO^- , X^-) jedoch findet keine vollständige Fluoreszenzlöschung statt, sondern lediglich eine Abnahme auf rund 85% der bei einer Titration mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat allein erzielten Fluoreszenzlöschung (siehe Abb. 1). Dies weist auf ein Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten für die Adduktbildung $K_{\text{Benzoat}}/K_{\text{Acetat}} \approx 6$ hin. Der deutlich höhere Wert der für das 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat-Ion gemessenen Bindungskonstante legt den Schluß nahe, daß die Zn^{II} -gebundene Benzoatgruppe eine π -Wechselwirkung mit der Anthracenuntereinheit eingeht, was zusätzlich zur Stabilität des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})\text{X}]^+$ -Adduktes in Lösung beiträgt.

Der Ablauf des intramolekularen ET im supramolekularen $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{I})\text{X}]^+$ -System setzt eine ausreichende Nähe von Fluorophor und Acceptor voraus, damit die entsprechenden Orbitale

überlappen können. Eine Stapelung von Benzoat- und Anthracengruppen könnte den Elektronentransfer begünstigen und eine strahlungsfreie Desaktivierung des *An-Zustandes begünstigen. Eine graphische Darstellung des intramolekularen ET-Prozesses zeigt Abbildung 2. Eine ähnliche räumliche Anordnung wie in dieser Abbildung wurde übrigens für das 1:1-Ad-

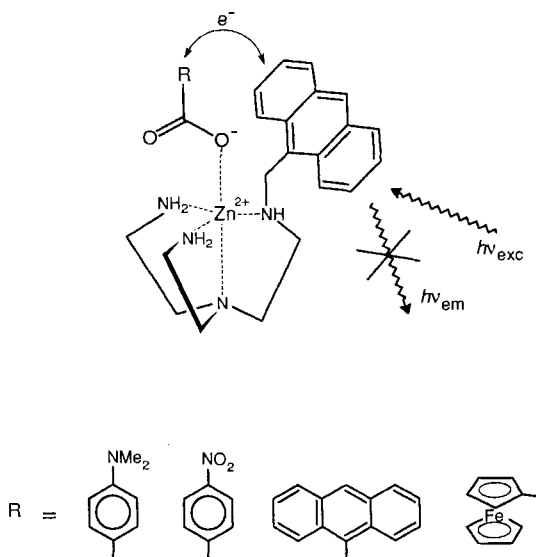


Abb. 2. Schematische Darstellung des für die Fluoreszenzlöschung der angeregten Anthracenylreste des $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ -Rezeptors verantwortlichen ET-Mechanismus, der die Bindung eines Carboxylat-Ions durch das Zn^{II} -Zentrum anzeigt.

dukt von Benzoat mit einem Cyclen- Zn^{II} -Komplexes mit Acridin-Seitenarm postuliert^[8]. Ebenfalls bemerkenswert ist die Wechselwirkung des Thyminanions mit dem Zn^{II} -Zentrum desselben Komplexes, die eine deutliche Abnahme der Intensität der Acridin-Fluoreszenzemission verursacht^[9].

Auf jeden Fall sollte sich die Fluoreszenzlöschung des angeregten Anthracenylrestes des $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ -Rezeptors nicht auf 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat beschränken, sondern mit jedem Benzoessäure-Anion möglich sein, das entweder eine Donor- oder eine Acceptorfunktion trägt, vorausgesetzt, daß die thermodynamischen Voraussetzungen für die Übertragung eines Elektrons von oder zum photoangeregten Fluorophor erfüllt sind. Tatsächlich löst die Titration von $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ mit 4-Nitrobenzoat in methanolischer Lösung eine Abnahme und schließlich Löschung der Fluoreszenz in ähnlicher Weise wie in Abbildung 1 dargestellt aus. Nitrobenzol und seine Derivate sind klassische Acceptoren. Das Quenchen der Fluoreszenz muß daher auf einen intramolekularen ET-Prozeß von *An auf das metallgebundene 4-Nitrobenzoat-Ion A zurückgeführt werden. Der negative Wert für $\Delta G_{ET}^{\circ} = E_{0-0} + \Delta G_{A/A-} - \Delta G_{An+/An} = (-3.1 + 1.3 + 0.8) \text{ eV} = -1.0 \text{ eV}$ belegt, daß er thermodynamisch erlaubt ist. Eine Abnahme und fast völlige Löschung der Fluoreszenz findet interessanterweise auch dann statt, wenn $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ mit dem 9-Anthracencarbonsäure-Anion titriert wird, das selbst fluoresziert. Die Fluoreszenzlöschung beruht vermutlich auf einer „Disproportionierung“ durch Elektronentransfer zwischen den Anthracengruppen des supramolekularen Addukts: $*An + An \rightleftharpoons An^{-} + An^{+}$. Beide ETs (9-Anthracencarbonsäure-Anion zu Anthracen und umgekehrt) weisen einen leicht negativen ΔG_{ET}° -Wert (-0.2 eV) auf. Auch für dieses System ließ sich der Elektronentransfermechanismus, auf den das Quenchen der angeregten aromatischen Unterein-

heit zurückgeführt wurde, durch die Rückkehr der Fluoreszenzemission in einer bei 77 K eingefrorenen ethanolischen Lösung belegen.

Das $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ -System kann auch die Bindung anderer Carboxylat-Ionen als nur der der Benzoessäurederivate anzeigen, vorausgesetzt, sie haben Donor- oder Acceptoreigenschaften im photophysikalischen Sinne. So läßt sich eine Fluoreszenzlöschung auch bei Titration von $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ mit dem 1-Ferrocencarbonsäure-Anion (Fcc^{-}) beobachten. Ferrocen (Fc) und seine Derivate sind sehr starke Donoren. So ist besonders der Elektronenübergang von Fcc auf *An thermodynamisch begünstigt: $\Delta G_{ET}^{\circ} = E_{0-0} + \Delta G_{An/An-} - \Delta G_{Fcc/Fcc-} = (-3.1 + 2.4 + 0.3) \text{ eV} = -0.4 \text{ eV}$. Auch in diesem Fall läßt sich der Elektronentransfermechanismus der Fluoreszenzlöschung durch den bei 77 K beobachteten Wiederaufbau der Fluoreszenz nachweisen.

Die Wahl des Zn^{II} -Ions als einer Lewis-Säure für die Bindung von Carboxylat war nicht zufällig, sondern auf dessen photophysikalische Neutralität zurückzuführen. Übergangsmetall-Ionen bilden nach Komplexierung mit tren sogar wesentlich stabilere Addukte mit anorganischen und organischen Anionen, komplizieren aber für gewöhnlich auch die photophysikalische Antwort. Dies gilt beispielsweise für $[Cu^{II}(1)]^{2+}$, das sogar in Abwesenheit jedes koordinierenden Anions ein wesentlich weniger ausgeprägtes Emissionsspektrum zeigt (ca. 15% des bei $[Zn^{II}(1)]^{2+}$ beobachteten). Diese teilweise Fluoreszenzlöschung muß einer direkten Wechselwirkung zwischen dem Cu^{II} -Kern und dem *An-Teil zugeschrieben werden. Einfrieren einer ethanolischen Lösung von $[Cu^{II}(1)]^{2+}$ bei 77 K bewirkt keine Rückbildung der Fluoreszenz. Dies deutet darauf hin, daß die Fluoreszenzlöschung auf einem ET von *An auf Cu^{II} zurückzuführen ist, obwohl ein sehr schneller ET nicht prinzipiell ausgeschlossen werden kann. Das Cu^{II} -Ion (d^9) kann leicht einen ET eingehen, da es ein energetisch niedrig liegendes, halbgefülltes d-Niveau ($x^2 - y^2$) aufweist, das für doppelte Elektronenaustauschprozesse zur Verfügung steht (Dexter-Mechanismus^[10]). Auf jeden Fall führt die Titration von $[Cu^{II}(1)]^{2+}$ mit 4-Nitrobenzoat oder 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat zur völligen Löschung der verbliebenen Fluoreszenzemission.

Diese Untersuchungen haben belegt, daß Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand vorteilhaft zur Bindung und zur Erkennung von Anionen eingesetzt werden können. Die vom tren-Liganden gebildete Koordinationssphäre ermöglicht Anionen unterschiedlicher Größe und Gestalt die Annäherung an das Metallzentrum: Die Selektivität wird vor allem durch die Energie der koordinativen Wechselwirkung zwischen Metall und Anion bestimmt. Die fluoreszierende Seitenarmgruppe signalisiert dann die erfolgte Erkennung. Durch den Signalübertragungsmechanismus wird ein weiteres Selektivitätskriterium eingeführt, vor allem, da nur die Wechselwirkungen mit Anionen gespürt und angezeigt werden, die selbst ausgeprägte Elektronendonator- oder Elektronenacceptoreigenschaften aufweisen. Das hier beschriebene Zn^{II} -haltige System eignet sich besonders gut für Carboxylat-Ionen. In analoger Weise können weiterentwickeltere Systeme entworfen werden, die Anionen unterschiedlichster Art und Komplexität erkennen und nachweisen.

Experimentelles

1: Anthracen-9-carbaldehyd (2 mmol) wurde mit tren im Überschuß (6.0 mmol) in 30 mL einer EtOH/MeCN-Mischung (1:1) 36 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Lösungsmittel und der größte Teil des überschüssigen tren wurden unter reduziertem Druck abdestilliert. Das verbleibende Öl wurde in 30 mL EtOH aufgenommen und die Lösung portionsweise mit insgesamt 0.7 g $NaBH_4$ versetzt und 4 h auf 50 °C erwärmt. Nach Einengung unter reduziertem Druck wurde ein halbfester Rückstand erhalten und mit 25 mL Wasser versetzt. Die gebildete Suspension wurde

dreimal mit je 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Schicht über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene Produkt **1** fiel als leuchtendes, orangefarbenes Öl in 75% Ausbeute an. MS (ESI): m/z (%) 337 (100) [$M^+ + \text{H}$]. Der entsprechende Zn^{II} -Komplex wurde als $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{1})](\text{ClO}_4)_2$ -Salz in Form eines blaßgelben Feststoffes erhalten, indem äquimolare Mengen von **1** und $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in EtOH umgesetzt. Zufriedenstellende C, H, N-Analyse.

Emissionsspektren wurden auf einem Perkin-Elmer LS 50 Lumineszenzspektrometer aufgenommen und nicht auf instrumentelle Anzeige korrigiert. Emissionsspektren bei 77 K wurden in wasserfreiem Ethanol unter Verwendung von Quarzküvetten im selben Gerät gemessen, das mit entsprechendem Tieftemperaturzubehör (Perkin-Elmer) ausgestattet war. Die jeweiligen Elektrodenpotentiale (der A/A^- - und D^+/D -Redoxpaare) für die untersuchten Acceptor- und Donorgruppen (4-Nitrobenzolat, 4-*N,N*-Dimethylaminobenzoat, 9-Anthracencarbonsäure-Anion und 1-Ferrocencarbonsäure-Anion als Natriumsalze) wurden in MeCN-Lösung (0.1 M Bu_4NClO_4) durch Differentialpuls-Voltammetrie gegen das interne Redoxpaar Fc^+/Fc bestimmt. Eine Platinmikrosphäre diente als Arbeitselektrode. Die berechneten $\Delta G_{\text{ET}}^\circ$ -Werte beziehen sich auf das MeCN-Medium, da die $\Delta G_{\text{Ox/Red}}^\circ$ -Werte ($= -F E_{\text{Ox/Red}}^\circ$) in MeCN-Lösung gemessen wurden. Entsprechende $\Delta G_{\text{ET}}^\circ$ -Werte in MeOH-Lösung sollten sogar noch negativer und damit der ET noch mehr begünstigt sein, da dieses Lösungsmittel stärker polar ist.

Eingegangen am 26. Juli,
veränderte Fassung am 25. September 1995 [Z 8259]

Stichworte: Anionenerkennung · Anthracen-Derivate · Fluoreszenzsensoren · Supramolekulare Chemie · Zinkverbindungen

- [1] *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition* (Hrsg.: A. W. Czarnik) (ACS Symp. Ser. **1993**, 538).
- [2] L. Pabrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, D. Sacchi, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2051–2053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1975–1977.
- [3] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 223–264.
- [4] M. E. Huston, E. U. Akkaya, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8735–8737.
- [5] Dazu wurde das HYPERQUAD-Programm eingesetzt: A. Sabatini, A. Vacca, P. Gans, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 389–405.
- [6] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH Publishers, New York, **1993**, S. 40.
- [7] M. R. Wasielewski, G. L. Gaines III, M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 202.
- [8] E. Kimura, T. Ikeda, M. Shionoya, M. Shiro, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 663–664.
- [9] M. Shionoya, T. Koike, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3848–3859.
- [10] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, London, **1991**, S. 71.

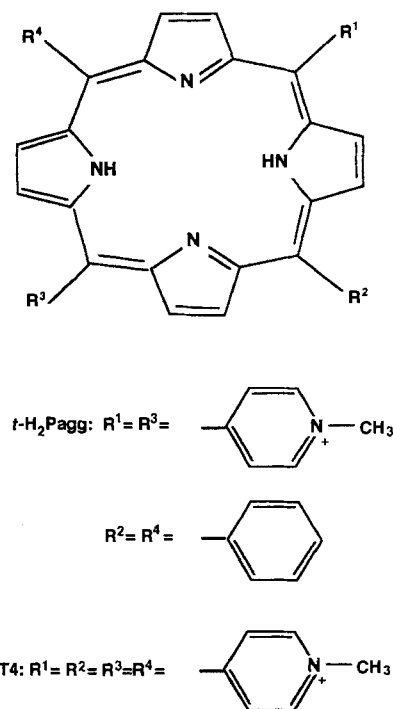
Durch Porphyrin-Aggregation geförderte Poly(A·A·U)-Tripelhelix-Bildung**

Rosaria Lauceri, Tiziana Campagna,
Annalinda Contino und Roberto Purrello*

Porphyrine sind aromatische Moleküle, deren Eigenschaften (Planarität, große molare Absorptionskoeffizienten, justierbare Absorptions- und Emissionseigenschaften) sie als ideale Bausteine für supramolekulare Komplexe ausweisen, die wiederum

geeignete Modelle für molekulare Funktionseinheiten zur Speicherung elektronischer^[1] oder solarer^[2] Energie sind.

Durch die Einführung polarer Gruppen in *meso*-Position werden Porphyrine wasserlöslich. Einige von ihnen (wie *trans*-Bis(*N*-methylpyridinium-4-yl)diphenylporphyrin (*t*-H₂Pagg), Schema 1) haben in wäßriger Lösung sowohl mit als auch ohne



Schema 1. Gegenion Cl^- .

geladene Matrices (DNA, Poly-L/D-glutamat) bereits in mikromolarer Konzentration und geringer Ionenstärke ($I = 0.02 \text{ M}$) eine ausgeprägte Tendenz zur Selbststapelung^[3, 4]. Die Wechselwirkung kationischer Porphyrine mit DNA oder RNA könnte für medizinische oder biologische Anwendungen Bedeutung erlangen^[5].

Auch Tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (H₂T4, Schema 1), das keinerlei Tendenz zur Selbstassoziation hat, bildet auf einsträngigem (ss) Poly(A), nicht aber auf ss-Poly-(dA)^[4], -Poly(C), -Poly(G) und -Poly(U) ausgedehnte Aggregate^[6]. Diese Befunde zeigen, daß Aggregation auf entgegengesetzt geladenen Matrices nicht allgemein mit der Tendenz zur Selbstaggregation korreliert werden kann, sondern auch molekulare Erkennungsprozesse einschließt. Die Aggregation von Porphyrinen auf chiralen Matrices kann leicht durch Circular dichroismus (CD)-Messungen nachgewiesen werden. Sie führt zu einer induzierten CD-Bande in der Soret-Region, deren Form (konservativ) und ungewöhnlich hohe Intensität ($|\Delta\epsilon| > 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) charakteristisch sind^[7].

Die Spezifität der Wechselwirkung von H₂T4 mit ss-Poly(A) ermutigte uns zu Studien am System Poly(A)-Poly(U) mit diesem als freie Base vorliegenden Porphyrin. Poly(A) und Poly(U) können drei Komplextypen bilden: die Doppelstrang(ds)-Helix Poly(A·U) und die dreisträngigen Helices Poly(U·A·U)^[8] und Poly(A·A·U)^[9]. Die letztere Helix bildet sich in Gegenwart von 0.15 M NaCl und 5 mM MgCl_2 nach einer Woche Inkubation bei 4 °C^[9]. Fresco et al. zeigten außerdem, daß sich der Komplex nur dann bildet, wenn der Polymerisa-

[*] Prof. Dr. R. Purrello, Dr. A. Contino
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania
Viale Andrea Doria 8, I-95125 Catania (Italien)
Telefax: Int. +95/580138
Dr. R. Lauceri
Istituto per lo Studio delle Sostanze Naturali di Interesse Alimentare e
Chimico-Farmaceutico del CNR, Catania
T. Campagna
Consorzio Catania Ricerche, Catania

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert. Wir danken Prof. R. F. Pasternack und Prof. E. Rizzarelli für hilfreiche Diskussionen.