

Abb. 2. Auf CCSD(T)/6-31G(d,p)-Niveau berechnete Geometrie, Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 und Dipolmoment μ von **2**. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel (kursiv) in Grad.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß wir *meta*-Dehydrobenzol aus zwei Vorstufen erzeugen und erstmals spektroskopisch charakterisieren konnten. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten IR-Spektren zeigt deutlich, daß IR-Spektren von Diradikalen mit nicht zu hohem Multireferenzcharakter auf CCSD(T)-Niveau mit hoher Genauigkeit berechnet werden können.

Eingegangen am 2. November 1995 [Z 8520]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · 1,3-Didehydrobenzol · Diradikale · Photolyse · Thermolyse

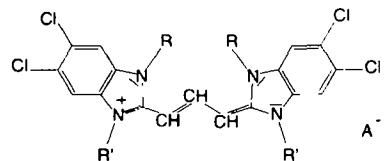
- [1] a) J. G. Radziszewski, B. A. J. Hess, R. Zahradník, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52–57; b) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *ibid.* **1973**, *95*, 6134–6135; G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer, R. Askani, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3935.
- [2] G. Bucher, W. Sander, E. Kraka, D. Cremer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1225–1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1230–1233.
- [3] W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765–1779.
- [4] E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929–4936.
- [5] E. Kraka, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 333–340.
- [6] J. P. Fisher, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1018–1019.
- [7] R. Marquardt, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig, 1993.
- [8] P. G. Wenthold, J. A. Paulino, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7414–7415.
- [9] P. G. Wenthold, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401–6412.
- [10] R. Lindh, T. J. Lee, A. Bernhardsson, B. Joakim Persson, G. Karlstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7186–7194.
- [11] Die Photolyse erfolgten mit Hilfe von Quecksilberhochdrucklampen (Osram HBO 500 W) in einem Lampengehäuse mit Quarzoptik der Fa. Oriel unter Verwendung geeigneter Kantenfilter. Für eine Beschreibung der Matrixapparatur siehe: W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333–339.
- [12] V. Bockelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1558–1564.
- [13] *p*-Xylylen **8** wurde durch Vergleich mit einer authentisch matrixisolierten Probe nachgewiesen, siehe: O. L. Chapman, J. W. Johnson, R. J. McMahon, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 501–509.
- [14] Isophthaloyldiacetylperoxid **9** wurde durch Reaktion von Isophthalidopersäure mit Acetylchlorid in Anwesenheit von Pyridin in Chloroform synthetisiert. Isophthalidopersäure wurde nach der von Baeyer und Villiger beschriebenen Methode zur Synthese von Terephthalidopersäure dargestellt, siehe: A. Baeyer, V. Villiger, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 762–767.
- [15] J. Pacansky, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6896–6897.
- [16] E. Kraka, D. Cremer, unveröffentlicht.

Spontane Bildung von optischer Aktivität in J-Aggregaten mit Davydov-Aufspaltung**

Umberto De Rossi*, Siegfried Dähne, Stefan C. J. Meskers und Harry P. J. M. Dekkers

Professor Heinz A. Staab zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Ursprung optischer Aktivität auf der Erde ist bis heute Gegenstand von Diskussionen. Alle bisher bekannten Syntheseverfahren führen in Abwesenheit von optisch aktiven Substanzen oder äußeren Kräften zu Racematen, d. h. entsprechend dem Paritätsprinzip zu einem 1:1-Gemisch beider Enantiomere. Die Existenz einer Vielzahl optisch aktiver Verbindungen in der Biosphäre ist daher schwer zu verstehen. Neben Mechanismen wie der Oberflächenkatalyse durch enantiomorphe Kristalle werden Vorgänge, die zum spontanen Auftreten von optischer Aktivität führen, zur Erklärung der Entstehung von Enantiomerenüberschüssen herangezogen. Bekannte Beispiele sind die Kristallisation von 1,1'-Binaphthyl^[1] und Natriumchlorat^[2]. Mit den lange Alkylketten enthaltenden, J-aggregierenden Benzimidocyaninen **1** und **2**^[3] stellen wir zwei Modellsysteme vor.



1 : R, R' = (CH₂)₃CO₂H; R, R' = C₂H₅; A = Br

2 : R, R' = (CH₂)₃CO₂H; R, R' = C₂H₅; A = Br

bei denen spontan optische Aktivität durch Aggregation von achiralen Monomermolekülen entsteht. Dabei werden offensichtlich chirale J-Aggregate gebildet. J-Aggregate sind für die Aufklärung biologisch relevanter Prozesse von großer Bedeutung, da sie als Modell für die Energieleitung in Antennensystemen dienen^[4]. Darüber hinaus spielen Aggregationsphänomene ganz allgemein eine wichtige Rolle in der Natur^[5].

Cyaninfarbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zur Selbstassoziation aus. Die gebildeten Aggregate sind UV-Visspektroskopisch anhand einer scharfen, im Vergleich zum Monomerspektrum rotverschobenen Absorptionsbande (J-Aggregate) oder einer hypsochrom verschobenen, breiten Absorptionsbande (H-Aggregate) leicht zu identifizieren. Qualitativ lassen sich die spektroskopischen Eigenschaften auf der Basis des Excitonenmodells von McRae und Kasha^[6] verstehen.

- [*] U. De Rossi, Prof. Dr. S. Dähne
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
 Laboratorium für zeitaufgelöste Spektroskopie
 Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin
 Telefax: Int. + 30 6392-5787
- S. C. J. Meskers, Dr. H. P. J. M. Dekkers
 Leiden Institute of Chemistry
 Gorlaeus Laboratories, Leiden University
 P.O. Box 9502, NL-2300RA Leiden (Niederlande)

- [**] Energieleitungsphänomene in J-Aggregaten, 7. Mitteilung. Die Ergebnisse wurden erstmalig am 8. März 1995 am Institut für Organische Chemie der Universität Eindhoven vorgetragen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 337) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Modellsfarbstoffe **1** und **2** wurden von Frau M. Lisk vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung synthetisiert [3]. Zwecks Überprüfung der hier vorgestellten Ergebnisse wurde das Modellsystem **1** auf einem zweiten, unabhängigen Syntheseweg hergestellt [3b]. Wir danken Prof. Dr. W. Saenger, Freie Universität Berlin, für die Bereitstellung des CD-Spektrometers. 6. Mitteilung U. De Rossi, S. Dähne, M. Lindrum, *Langmuir*, im Druck.

Während für eine parallele Anordnung von Monomeren mit *einem* Molekül pro Elementarzelle nur *eine* Aggregatbande erwartet wird, führt die Wechselwirkung von zwei, nicht translatiōnsäquivalenten Molekülen pro Elementarzelle nach Davydov zu einer Aufspaltung, die vom Molekülabstand und vom Winkel abhängt, den die Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle einschließen^[7]. Entsprechend dem Paritätsprinzip konnte Circular dichroismus (CD) von J-Aggregaten bisher nur unter dem Einfluß chiraler Störungen beobachtet werden^[8, 9].

Monomeres **1** absorbiert in Methanol bei 523 nm und ist in dieser Form erwartungsgemäß optisch inaktiv. In 0.01 N NaOH zeigt der Farbstoff starke Aggregation mit zwei durch Davydov-Aufspaltung verursachten Absorptionsmaxima bei 604 und 575 nm (Abb. 1a, dünne Linie). Im Gegensatz zur Monomerlösung sind die Aggregatlösungen optisch aktiv und weisen im CD-Spektrum ein deutlich getrenntes Couplet mit einer Davydov-Aufspaltungsentnergie von 835 cm^{-1} auf (Abb. 1a, dicke Linie). Aus dem Fehlen einer Orientierungsabhängigkeit der ΔA -

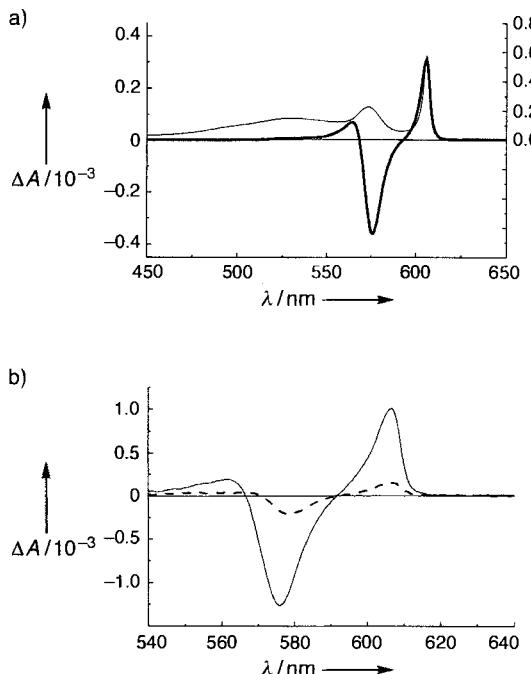


Abb. 1. a) Absorption A (dünne Linie) und Circular dichroismus ΔA (dicke Linie) von **1** in 0.01 N NaOH. b) Die ΔA -Werte sind von der Probenpräparation abhängig. Direktes Lösen von **1** in 0.01 N NaOH (durchgezogene Linie) führt zu geringeren Amplituden als die Zugabe von NaOH zu einer Farbstofflösung in Ethanol (gestrichelte Linie).

Werte von **1** folgt, daß die beobachtete optische Aktivität nicht auf Fehler durch linearen Dichroismus^[10] oder auf Streueffekte zurückzuführen ist. Der Ursprung der CD-Bande bei 565 nm ist unbekannt und wird hier nicht näher diskutiert. Die CD-Amplituden hängen von der Probenpräparation ab und erreichen beim direkten Lösen von **1** in NaOH maximale Werte von 3×10^{-4} für eine auf das Monomer bezogene Konzentration von $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und eine Schichtdicke von 0.1 cm (Abb. 1b, gestrichelte Linie). Wird der Farbstoff jedoch zuerst in Ethanol in seiner monomeren Form gelöst und diese Lösung anschließend mit einem dreifachen Überschuß an 0.01 N NaOH versetzt, steigt ΔA um den Faktor 5 bis 10 gegenüber dem Wert 3×10^{-4} an (Abb. 1b, durchgezogene Linie), obwohl durch den hohen Anteil an Ethanol im Lösungsmittelgemisch die Aggregation stark unterdrückt ist. Damit stimmt überein, daß bei einer Reihe von Farbstofflösungen in NaOH besonders dann hohe ΔA -Werte auftreten, wenn die J-Aggregat-Absorption klein ist.

Optisch aktive Anionen wie Tartrat-Ionen beeinflussen das Aggregationsverhalten deutlich. Die Zugabe von 50 Vol.-% einer gesättigten (+)-Tartratlösung (Gegenion: Na^+) in 0.01 N NaOH zu einer Aggregatlösung kehrt das Vorzeichen des ursprünglich positiven Couplets (Abb. 2b, dünne Linie) unter starker Erhöhung des ΔA -Wertes um (Abb. 2b, dicke Linie). Die im Absorptionsspektrum auftretende Blauverschiebung (Abb. 2a) ist auch im CD-Spektrum zu erkennen und kann auf

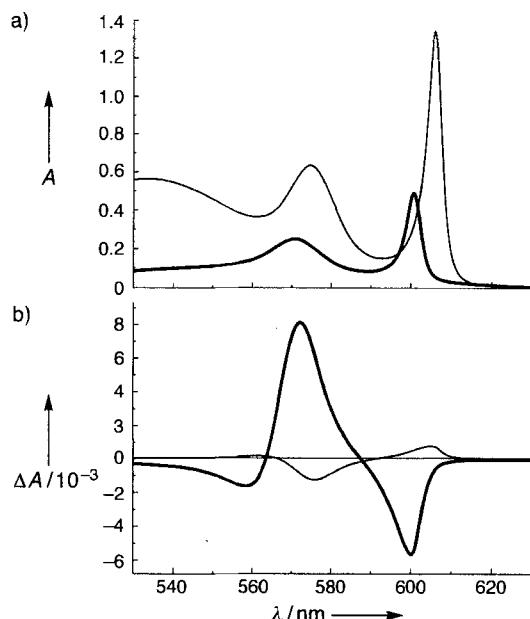


Abb. 2. Einfluß einer (+)-Tartratlösung (NaOH) auf a) Absorptions- und b) CD-Spektrum von **1**. Bei Zugabe von 50 Vol.-% (+)-Tartratlösung (dicke Linie) verschiebt sich die Absorption der Ausgangslösung (dünne Linie), und das positive CD-Couplet kehrt sich um.

eine Änderung der effektiven Dielektrizitätskonstante zurückgeführt werden. Unabhängig vom Vorzeichen des Couplets der Ausgangslösung erhält man durch Zugabe von (+)-Tartratlösung stets ein negatives Couplet, während (-)-Tartratlösung stets ein positives Couplet induziert.

Die spontane Bildung von optischer Aktivität aus einem achiralen System scheint auf den ersten Blick dem Paritätsprinzip zu widersprechen. Die Auswertung von 27 Versuchen, bei denen in einer ethanolischen Farbstofflösung durch Zugabe von Natronlauge eine Aggregation hervorgerufen wurde, ergab jedoch statistisch weitgehend normal verteilt 15 mal positive und 12 mal negative Couplets (Abb. 3). Dabei wurde durch eine sehr

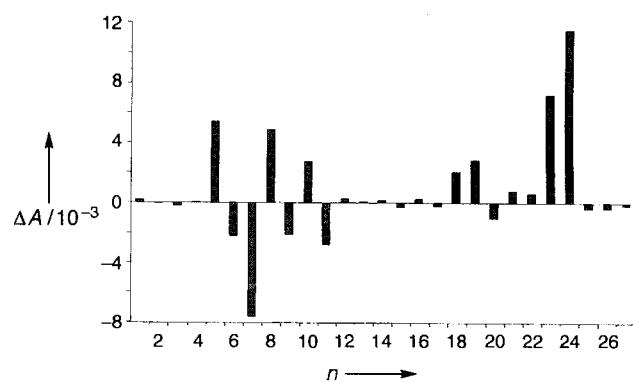


Abb. 3. Verteilung der Vorzeichen und der CD-Amplituden von J-Aggregaten des Modellsystems **1** bei 27 Versuchen. Die Monomerkonzentration betrug $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ und war für alle Experimente identisch. n = Versuchsnummer.

ge Farbstoffkonzentration ($1.7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) und die Verwendung einer neuen Kuvette für jeden Versuch vermieden, daß es zu einer chiralen Störung durch Prä-Agglomerate oder durch an Kuvettenwänden adsorbierte Aggregatrückstände kommen konnte.

Einen Hinweis auf den Mechanismus, der der Bildung eines Enantiomerenüberschusses zugrundeliegt, liefern die Temperaturabhängigkeit der CD- und Absorptionsspektren. Während nach den Absorptionsspektren mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zwischen Aggregat und Monomer kontinuierlich in Richtung auf das Monomer verlagert wird (stetige Abnahme der Absorption der J-Bande, Abb. 4), tritt bei den CD-Spektren

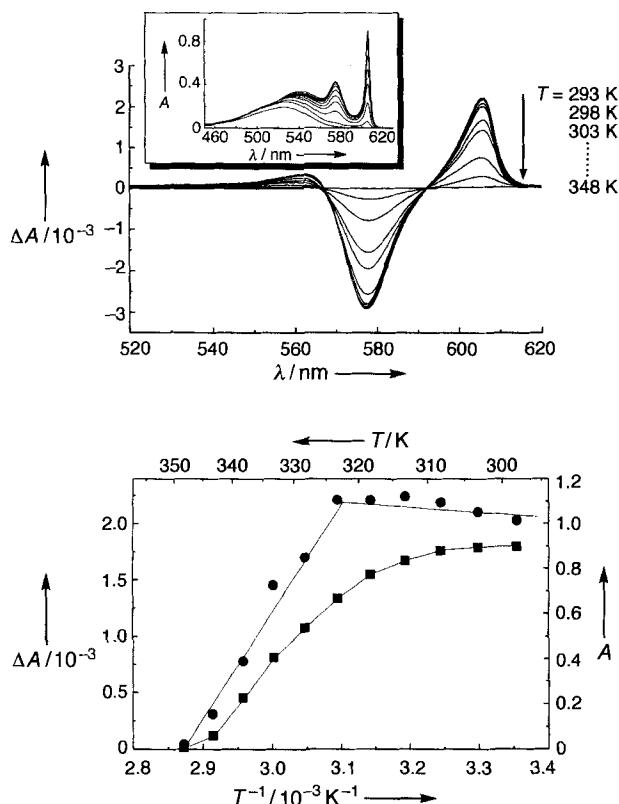


Abb. 4. Oben: Absorptions- und CD-Spektren von **1** im Temperaturbereich von 293–348 K. Unten: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensität (■) und der CD-Amplitude (●).

eine zweistufige Temperaturabhängigkeit auf: Unterhalb von 320 K ist ΔA etwa konstant, oberhalb von 320 K nimmt ΔA deutlich ab. Dieses Verhalten ist reversibel und kann als Indiz dafür gewertet werden, daß in der Lösung nebeneinander racemische und enantiomerenreine Aggregate vorhanden sind. Racemische Aggregate, d. h. Aggregate, die aus rechts- und linksdrehenden Untereinheiten aufgebaut sind, tragen nicht zum CD-Signal bei und sind demzufolge nur im Absorptionsspektrum detektierbar. Enantiomerenreine Aggregate liefern dagegen neben dem Absorptions- auch ein CD-Signal und sind mit beiden spektroskopischen Methoden erkennbar. Nimmt man in Analogie zum Binaphthyl^[11] an, daß die enantiomerenreinen Aggregate stabiler als die racemischen sind, so sollten letztere bei Temperaturerhöhung als erste dissoziieren, wodurch die Absorption der J-Bande verringert würde, ohne daß die CD-Amplitude beeinflußt wäre. Oberhalb von 320 K lösen sich auch enantiomerenreine Aggregate auf und verminderen Absorptions- und CD-Signal gleichermaßen.

Das Modellsystem **2** hat bei Raumtemperatur dieselben Eigenschaften wie **1**. Sein Monomerspektrum zeigt ein Maximum bei 523 nm (in Methanol). In 0.01 n NaOH aggregiert der Farbstoff (Absorptionsmaxima bei 578 und 606 nm) und das CD-Spektrum weist ein Couplet bei etwa den gleichen Wellenlängen auf. Bei mehreren Präparationsbedingungen wurden ΔA -Werte erreicht, die denen von **1** ähnlich sind.

Im Temperaturbereich zwischen 270 und 300 K existiert bei **2** ein Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen J-Absorptionsbanden und somit zwischen zwei verschiedenen Aggregatstrukturen desselben Chromophors, die reversibel ineinander umwandelbar sind. Das durch Abkühlung gebildete Aggregat J_1 hat eine Absorptionsbande bei 595 nm (Abb. 5 a). Das CD-Spektrum einer Lösung, die Anteile beider Aggregatformen enthält, weist nur das bereits beobachtete Couplet der Aggregate J_2 auf (Abb. 5 b). Die Bande bei 595 nm zeigt auch bei intensiveren Aggregatabsorptionen durch J_1 keinen Circulardichroismus. Die J_1 -Aggregate sind demzufolge achiral. Wird bei Raumtemperatur J_2 zurückgebildet, steigt das CD-Signal an (Abb. 5 b).

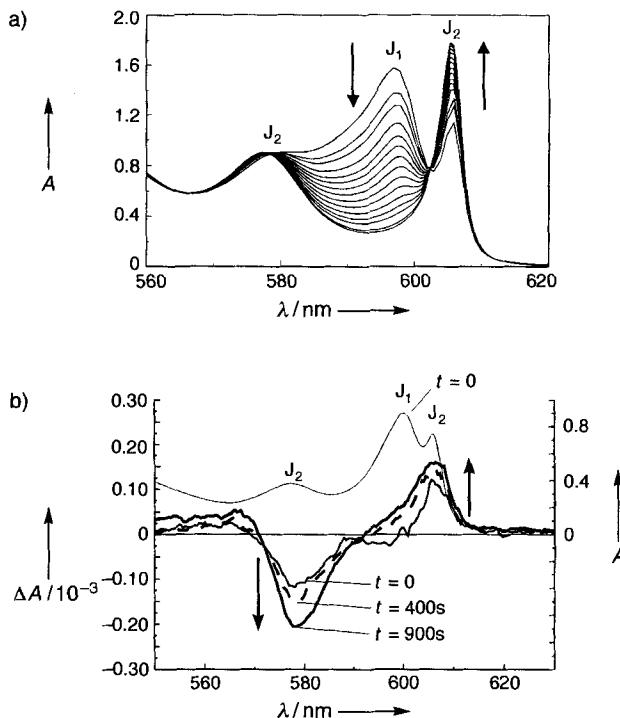


Abb. 5. a) Vis-spektroskopische Verfolgung der Umwandlung der Aggregatform J_1 in die Form J_2 bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden im Abstand von 300 s von einer Probe erhalten, die 30 min auf 270 K temperiert wurde. Die Pfeile geben den Weg vom ersten zum letzten Spektrum an. b) Absorptionsspektrum (dünne Linie) und CD-Spektrum (dicke Linien) einer Lösung, die bei $t = 0$ beide Aggregatformen enthält. Eine Zunahme der Absorption der Aggregate J_2 mit der Zeit (nicht gezeigt) wird von einer Zunahme der ΔA -Werte begleitet (CD-Spektren bei $t = 400$ und 900 s).

Wir haben hiermit unseres Wissens den ersten Fall einer spontanen Bildung von Chiralität durch Aggregation beschrieben. Betrachtet man die J-Aggregation als eine Vorstufe der Kristallisation, dann lassen sich die Phänomene mit der Entstehung von Chiralität aus Racematen (z.B. 1,1'-Binaphthyl) oder aus achiralen Substanzen (Natriumchlorat) vergleichen. Die Bildung eines Enantiomerenüberschusses ist prinzipiell nicht auszuschließen^[12], da ihre Wahrscheinlichkeit der Gaußschen Fehlerverteilung folgt. Dies wurde experimentell für die Kristallisation von Natriumchlorat bewiesen^[2b]. Die äquimolare Bildung beider Enantiomere weist dabei lediglich die höchste Wahrscheinlichkeit auf.

Über die komplizierte Dynamik der miteinander gekoppelten Reaktionen von Keimbildung, Keimwachstum und eventuellem Keimzerfall können bisher nur Vermutungen angestellt werden. In der ersten Phase der Keimbildung könnten statistische Fluktuationen auftreten, die zu einem zufälligen Überschuß an einer enantiomeren Form führen. Der Überschuß hängt von der Zahl der gebildeten Keime ab, was erklärt, warum ΔA mit zunehmender J-Aggregat-Absorption abnimmt und je nach Präparationsbedingung stark variiert. Überschreitet die Größe eines Aggregates einen kritischen Wert, dann könnte es zum Bruch in kleinere Fragmente kommen. Diese wiederum würden als Keime für neue Aggregate gleicher Chiralität dienen und so die Selektion einer enantiomeren Form autokatalytisch verstärken.

Die Absorptions- und CD-Spektren lassen außerdem wichtige Aussagen über die Struktur der Aggregate zu. Das Auftreten von zwei Absorptionsbanden weist auf eine Kopplung von zwei nicht translationsäquivalenten Molekülen in Form einer Fischgrätenstruktur hin. Nach der Excitonentheorie^[7] kann aus dem Verhältnis der Oszillatorträgen der Absorptionen von **1** bei 575 und 604 nm der Winkel α abgeschätzt werden, den die beiden Übergangsdipolmomente einschließen. Dieser Winkel beträgt etwa 50°. Rechnungen auf der Basis des Modells ausgedehnter Dipole bestätigen für einen Winkel von $\alpha = 50^\circ$ das Auftreten von zwei im Vergleich zum Monomerspektrum rotverschobenen J-Banden^[13].

Auch aus den CD-Spektren ergeben sich Hinweise auf eine Fischgrätenstruktur. Coplanar angeordnete Molekülebene würden zu einer achiralen Aggregatstruktur führen und kein CD-Signal ergeben. Die beobachteten CD-Spektren lassen daher den Schluß zu, daß die Ebenen von jeweils zwei gegenüberliegenden Molekülen entlang der Fischgrätenachse gegeneinander um den Diederwinkel δ geneigt sind. Ein Strukturmodell, das Wechselwirkungen sowohl zwischen den Farbstoffmolekülen als auch zwischen den langen Alkylketten berücksichtigt, ist in Abbildung 6 dargestellt. Eine solche Struktur wurde bereits für ein chirales Farbstoffdimer in Cyclodextrinen vorgeschlagen^[14]. Eine ähnliche Struktur liegt auch in einem chiralen Farbstoff vor, bei dem zwei Pentamethincyaninchromophore in *ortho*-Stellung kovalent an einem Cyclohexanring gebunden sind^[15].

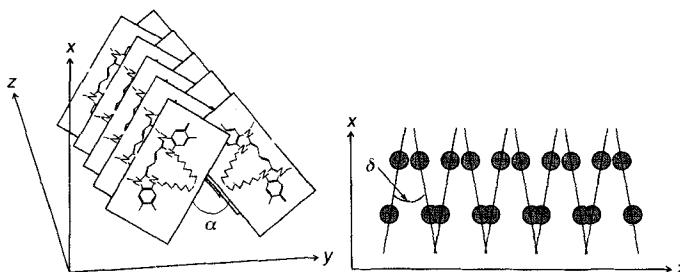


Abb. 6. Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der vorgeschlagenen Aggregatstruktur von **1**. α bezeichnet den Winkel, den die Übergangsdipolmomente der nicht translationsäquivalenten Moleküle einschließen. Der Diederwinkel δ gibt die Neigung zweier sich in der Fischgrätenstruktur gegenüberliegender Moleküle zueinander an. —: Chromophor; \otimes : Octylketten.

Unter der Annahme, daß das angegebene Strukturmodell richtig ist, kann der zu erwartende *g*-Faktor ($g = 4R/D$, R ist die Rotationsstärke und D die Dipolstärke) mit Hilfe der Excitonentheorie^[16] zu $10^{-3} - 10^{-2}$ abgeschätzt werden. Ein Vergleich dieses Wertes mit den experimentell erhaltenen *g*-Faktoren ($= \Delta A/A$) zeigt, daß die optische Reinheit der Aggregate im Bereich von 10–100% liegt. Derartig hohe Werte stützen die Annahme eines autokatalytischen Prozesses bei der spontanen Bildung von optischer Aktivität durch J-Aggregation.

Die hier beschriebenen Befunde zeigen einen neuen, vielversprechenden Weg auf, wie durch Kombination zweier Wirkprinzipien, der Selbstassoziation organischer Farbstoffe und der hydrophoben Wechselwirkung langkettiger Alkylgruppen, aus achiralen Verbindungen chirale, supramolekulare Strukturen aufgebaut werden können.

Ein eingegangen am 25. September 1995,
veränderte Fassung am 22. Januar 1996 [Z 8423]

Stichworte: Chiralität · Circulardichroismus · Cyanine · Farbstoffe · J-Aggregate

- [1] R. E. Pincock, K. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1291–1292; K. R. Wilson, R. E. Pincock, *ibid.* **1975**, *97*, 1474–1478.
- [2] a) F. S. Kipping, W. J. Pope, *J. Chem. Soc. Trans.* **1898**, *73*, 606–617; b) J. M. McBride, R. L. Carter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 298–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 293–295; D. K. Kondepudi, K. L. Bullock, J. A. Digits, J. K. Hall, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10211–10216.
- [3] a) U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, S. Dähne, J. Kriwanek, M. Lisk, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 203–208; b) A. Pawlik, U. De Rossi, S. Dähne, unveröffentlicht.
- [4] T. V. Dracheva, V. I. Novoderezhkin, A. P. Razjivin, *Chem. Phys.* **1995**, *194*, 223–235; W. Kühlbrandt, *Nature* **1995**, *374*, 497–498.
- [5] T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 17–33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 17–33.
- [6] E. G. McRae, M. Kasha in *Physical Processes in Radiation Biology* (Hrsg.: L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg), Academic Press, New York, **1964**, S. 23.
- [7] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722.
- [8] J. K. Maurus, G. Bird, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2982–2986.
- [9] E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimerl, *Photogr. Sci. Eng.* **1974**, *18*, 441–450.
- [10] F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4848–4850.
- [11] K. R. Wilson, R. E. Pincock, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 889–894.
- [12] S. F. Mason in *Circular Dichroism Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, Weinheim, **1994**, S. 48.
- [13] S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 826–833.
- [14] V. Buß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 889–890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 869–870.
- [15] D. Gargiulo, F. Derguini, N. Berova, K. Nakanishi, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7046–7047.
- [16] I. Tinoco, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 133–139.

Hexaterphenyl- und Hexaquaterphenylbenzol: das Verhalten von Chromophoren und Elektrophoren auf engem Raum **

Menno A. Keegstra, Steven De Feyter, Frans C. De Schryver und Klaus Müllen*

Oligo-*para*-phenylene und Poly-*para*-phenylene gelten als klassische Chromophore und Redoxsysteme^[1]. Sie haben in jüngster Zeit wegen ihrer elektrolumineszenten Eigenschaften als aktive Komponenten in lichtemittierenden Dioden Verwendung gefunden^[2], eignen sich aber auch zur Untersuchung der Kettenlängen- und Geometrieabhängigkeit von Beladungspro-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. M. A. Keegstra
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. +6131/379350

Dipl.-Chem. S. De Feyter, Prof. Dr. F. C. De Schryver
Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von dem Human Capital and Mobility Programm "Conjugated ladder-type oligomers and polymers containing fused six- and five-membered rings" der Europäischen Kommission (CHRX-CT93-0148) gefördert. Die belgischen Autoren danken dem Ministerium für Wissenschaft für die Unterstützung (IUAP-16 und IUAP-40) und dem belgischen „Nationale Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek“ (S.D.F.).