

Experimentelles

Synthese von **1**: Methylidiphenylphosphonoxid (0.54 g, 2.5 mmol) und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (0.42 g, 2.5 mmol) wurden in kaltem Hexan/Toluol (5 mL/5 mL) aufgenommen. Nach kurzem Erwärmen der weißen Suspension bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der nach Abkühlen (5 °C, 2 d) **1** in Form farbloser Blöcke kristallisiert. Rohausbeute: 0.68 g, 71%; Schmp. 148–152 °C; korrekte Elementaranalyse für $C_{19}H_{31}LiNOPSi_2$; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): δ = 7.58 (m, 4H), 7.09 (m, 6H), 1.62 (d, J = 13.2 Hz, 3H, $Ph_2P(O)CH_3$), 0.56 (s, 18H, $Li[N(Si(CH_3)_3)]_2$).

Eingegangen am 25. Januar 1996 [Z 8753]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Amide · Festkörperstrukturen · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] a) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, 1988; b) M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, 1990; c) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol 2, Springer, Berlin, 1990; d) P. G. Williard in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991.
- [2] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; b) A. Sekigushi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1144–1146.
- [3] a) A. D. Buss, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2307–2325; b) A. D. Buss, N. Greeves, R. Mason, S. Warren, *ibid.* **1987**, 2569–2577; c) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 261–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 241–270; d) D. R. Armstrong, D. Barr, M. G. Davidson, G. Hutton, P. O'Brien, R. Snaith, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1996**, eingereicht.
- [4] Kristallstrukturdaten für **1**: $C_{38}H_{62}Li_2N_2O_2P_2Si_4$, M = 767.08, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, a = 23.217(5), b = 11.181(2), c = 18.351(4) Å, β = 105.98(3)°, V = 4580(2) Å³, $F(000)$ = 1648, $\lambda(Mo_K\alpha)$ = 0.71073 Å, $\mu(Mo_K\alpha)$ = 0.231 mm⁻¹, T = 153(2) K, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.113 Mg m⁻³. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer durchgeführt; $3.56^\circ \leq \theta \leq 22.50^\circ$; 3330 gemessene Reflexe, 2969 unabhängige ($R_{\text{int.}}$ = 0.0556). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert; $R1$ = 0.0517 für 2320 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $wR2$ = 0.181 (alle Daten). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-42“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [5] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; b) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398–399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378–379; c) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; d) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337–1345.
- [6] In der eng verwandten Struktur von $[(Me_3Si)_2NLi \cdot O=PPh_3]_2$ weisen zwei der Phenylgruppen die erwartete *trans*-Konfiguration bezüglich des $(NLi)_2$ -Rings auf: M. G. Davidson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 469–470; b) G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, N. E. S. Nudelman, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1239–1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1205–1207; c) W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *ibid.* **1992**, *104*, 74 bzw. **1992**, *31*, 93–95; d) P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 462–468.
- [8] P. G. Williard, Q.-L. Liu, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 348–350.
- [9] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; c) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921–2923.
- [10] a) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, GAMESS NRCC Software-Katalog, Programm-Nr. 2 GOI, Vol. 1, 1980. b) M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, GAMESS Documentation, Daresbury Laboratory, Warrington, 1983; c) M. F. Guest, P. Fantucci, R. J. Harrison, J. Kendrick, J. H. van Lenthe, K. Schoeffel, P. Sherwood, GAMESS-UK Daresbury (CFS Ltd, 1993).
- [11] Absolute Energien [a.u.] der optimierten Verbindungen: $O=P(CH_3)_2H_2$, -456.326246; H_2NLi , -63.030536; Reaktanten-Komplex $H_2P(CH_3)_2O \cdot LiNH_2$, -519.408105; Übergangszustand des Protonentransfers, -519.394259; lithiertes Phosphonoxid $LiOP(CH_2)_2H_2$, -463.217090; NH_3 , -56.165521; NH_3 -Komplex des lithiierten Phosphonoxids, -519.420488.

- [12] a) T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373–1393; b) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3415–3422; c) S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57–58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72–73.
- [13] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; b) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234; c) R. Polt, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2622–2632; d) F. E. Romesberg, M. P. Bernstein, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *ibid.* **1993**, *115*, 3475–3483.
- [14] P. A. Magriotis, K. D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2972–2973.

Regioisomerie-Einflüsse auf Prozesse im angeregten Zustand eines Cyclodextrins mit gebundenem Luminophor**

Mark A. Mortellaro, Wanda K. Hartmann und Daniel G. Nocera*

Supramolekulare Topologien können genutzt werden, um neuartige physikalische und chemische Prozesse hervorzurufen. Unter der Vielzahl an Architekturen von Übermolekülen^[1] sind besonders die zylindrischen Hohlräume von Cyclodextrinen (CDs) eingehend untersucht worden. Die sechs, sieben oder acht $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften α -D-Glucose-Einheiten (α -, β - bzw. γ -CD) dieser cyclischen Oligosaccharide bewirken deren Wasserlöslichkeit, während die Innenseite des Zylinders hydrophob und somit zur Substratbindung befähigt ist. Die Hydroxygruppen am äußeren CD-Rand können so derivatisiert werden, daß biomimetische Transformationen an im Hohlraum eingeschlossenen Substraten erleichtert werden^[2]. Wegen der geringeren Reaktivität der sekundären OH-Gruppen werden meist die primären OH-Gruppen für die Modifizierung eines Cyclodextrins genutzt. Werden jedoch primäre und sekundäre OH-Gruppen mit der gleichen funktionellen Gruppe derivatisiert^[3–5], treten substantielle Unterschiede in den thermischen Reaktivitäten auf.

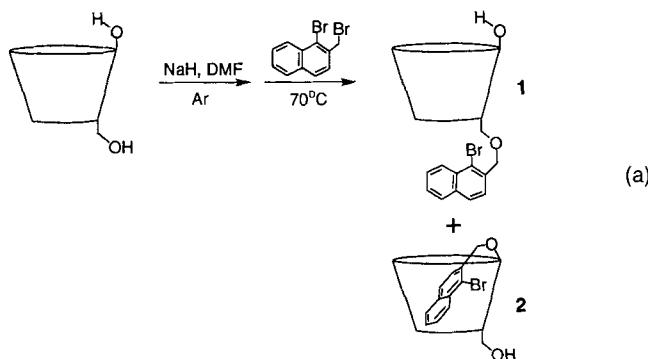
In der jüngeren Vergangenheit wurde die Fähigkeit der CDs zur Steuerung molekularer Prozesse zunehmend auch für Reaktionspfade genutzt, die über angeregte Zustände verlaufen. In Ergänzung zu makromolekularen fluoreszierenden Nachweissystemen für Ionen^[6] haben wir^[7] und andere^[8] Luminophore an Cyclodextrine angehängt, um Übermoleküle zu erhalten, die bei der Anlagerung neutraler Substrate ein Lumineszenzsignal aussenden. Ein besonders wichtiger Aspekt beim Design photoaktiver CD-Übermoleküle ist die Beantwortung der Frage, ob die in Grundzustandsprozessen so deutlich zutage trenden Regioisomerie-Einflüsse auf die Reaktivität auch bei Prozessen im angeregten Zustand eine Rolle spielen. Es gibt nur wenige regioisomere, photoaktive Cyclodextrine^[9], und bislang sind bei ihnen keine signifikanten Unterschiede in der Photophysik oder Photochemie beobachtet worden. Wir berichten hier über einen ungewöhnlichen Regioisomerie-Einfluß auf die Eigenschaften

[*] Prof. D. G. Nocera, Dr. M. A. Mortellaro, W. K. Hartmann
Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Telefax: Int. +517/353-1793
E-mail: nocera@slater.cem.msu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (F49620-94-1-0170) und vom Center for Sensor Materials, einem von der National Science Foundation geförderten material- und ingenieurwissenschaftlichen Zentrum, gefördert.

des angeregten Zustands und die Chemie eines an eine primäre (1) oder sekundäre (2) OH-Gruppe von β -Cyclodextrin angehängten Bromnaphthalin-Luminophors.

Die Verbindungen 1 und 2 wurden in einem Schritt aus β -CD, 1-Brom-2-brommethylnaphthalin und Natriumhydrid synthetisiert [Gl. (a)]. Die beiden Produkte können anhand der ^{13}C -



NMR-spektroskopischen Daten klar unterschieden werden (siehe *Experimentelles*): Die Kohlenstoffresonanz bei $\delta = 69.5$ im Spektrum von 1 weist auf eine Alkylierung an der primären C6-Hydroxygruppe hin. Beim Regioisomer 2 zeugt das Auftreten einer Kohlenstoffresonanz bei $\delta = 80.1$ von der Alkylierung einer sekundären β -CD-OH-Gruppe; die Tieffeldverschiebung des C4'-Signals ($\delta = 81.6$) zeigt, daß die Reaktion, wie unter stark basischen Bedingungen üblich^[10], an der saureren C2-OH-Gruppe abläuft. Die Emissionsspektren von 1 und 2 in wäßrigen, mit Luft gesättigten Lösungen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Während beide Verbindungen mit nahezu gleicher Quantenausbeute bei ca. 350 nm fluoreszieren, ist die Phosphoreszenz von 2 bei 530 nm über 10^2 mal intensiver als die von 1 ($\phi_e^{530}(1) \leq 10^{-4}$; $\phi_e^{530}(2) = 0.05$ in mit Luft gesättigtem Wasser; $\phi_e^{530}(1$ und $2) \approx 0.06$ in Abwesenheit von Sauerstoff). Des weiteren führt die Befreiung dieser Lösungen von Sauerstoff durch Gefrier-Abpump-Auftau-Cyclen

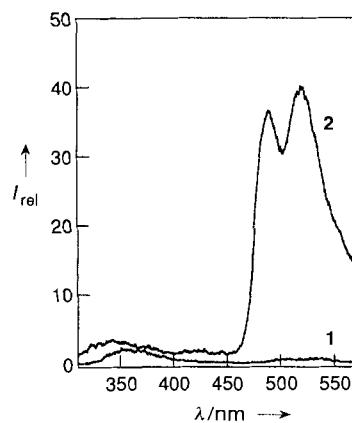


Abb. 1. Emissionsspektren von 1 und 2, 1.0×10^{-4} M., mit Luft gesättigte, wäßrige Lösungen (Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm).

oder Spülen mit Stickstoff zu einem drastischen Anstieg der Phosphoreszenzintensität von 1, aber nur zu einer geringfügigen Zunahme der Phosphoreszenz von 2; die Fluoreszenzintensität beider Verbindungen wird durch das Entfernen von Sauerstoff kaum beeinflußt. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Bromnaphthalineinheit von 1 im Gegensatz zu der von 2 nicht vor einer Phosphoreszenzlösung durch Sauerstoff geschützt ist.

Die völlig unterschiedlichen Lumineszenzeigenschaften der beiden Regioisomere 1 und 2 könnten damit erklärt werden, daß 2 einen intramolekularen Komplex bildet, in dem der Bromnaphthalinrest durch den Einschluß in den CD-Hohlraum vor dem Sauerstoffangriff geschützt ist. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu testen, untersuchten wir die Lösung der Phosphoreszenz von 2 durch Sauerstoff in Gegenwart von Dodecyl-

trimethylammoniumbromid (DTAB), einem wasserlöslichen, organischen Substrat, das Einschlußkomplexe mit β -Cyclodextrin bildet^[11]. Die Titration einer wäßrigen Lösung von 2 mit DTAB führt zu einer Abnahme der Emissionsintensität bei 520 nm (Abb. 2). Mit zunehmender DTAB-Konzentration geht die Phosphoreszenzintensität gegen null (die Konzentration von DTAB wurde dabei unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration von 5–15 mM gehalten). Aus der Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität von der DTAB-Konzentration bei 22 °C konnte mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate^[12] ein K_{ass} -Wert von (1600 ± 160) M $^{-1}$ ermittelt werden, der größer ist als derjenige für die Assoziation von DTAB an β -CD^[11]. Funktionalisierte Cyclodextrine zeigen generell bei einer Modifizierung auf der Seite mit den sekundären OH-Gruppen wegen zusätzlicher hydrophober Wechselwirkungen und einer Abschirmung des Lösungsmittels eine größere Tendenz zur Bindung aromatischer Reste^[13]. Das Ergebnis der Titrationsversuche kann somit damit erklärt werden, daß die Phosphoreszenz der 1-Bromnaphthalinreste gelöscht wird, weil diese durch die Zugabe eines konkurrierenden Adsorbats aus dem CD-Hohlraum verdrängt werden.

Um die Kinetik der Lumineszenzlösung bei 1 und 2 besser charakterisieren zu können, wurde ein wasserlöslicher Feststoff, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, in sauerstofffreier Lösung zum Löschen der Bromnaphthalinphosphoreszenz eingesetzt^[14]. Tabelle 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten des Löschens (k_{q}) für 1,2,

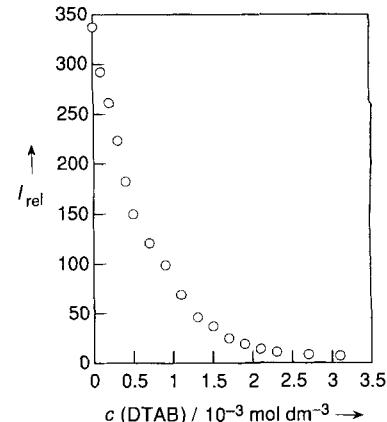


Abb. 2. Relative Phosphoreszenzintensität einer 5.0×10^{-5} M., mit Luft gesättigte, wäßrige Lösung von 2 bei 520 nm als Funktion der DTAB-Konzentration ($\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm).

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_{q} der Lumineszenzlösung in Systemen aus Bromnaphthalin und/oder β -Cyclodextrin durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ in sauerstofffreier, wäßriger Lösung bei 25 °C [a].

Verbindung	$k_{\text{q}}/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
2	1.5×10^3
1-BrNp/G β -CD [b]	1.9×10^6
1	8.2×10^7
2/DTAB	1.7×10^8
1-BrNp [c]	1.8×10^8

[a] Die Emissionslebensdauer wurde bei 520 nm gemessen; die Anregungswellenlänge betrug 309 nm. [b] Binärer Komplex aus Glucosyl- β -CD und 1-BrNp [15]. [c] 1-BrNp in Methanol/Wasser 1/1.

2 in Gegenwart von DTAB, freies 1-Bromnaphthalin(1-BrNp) und den binären Komplex aus 1-BrNp und Glucosyl- β -CD (1-BrNp/G β -CD)^[15]. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch eine Stern-Volmer-Analyse des Phosphoreszenzabfalls als Funktion der Konzentration an $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ bestimmt. In allen Fällen ergaben sich Geraden mit einem y -Achsenabschnitt von eins. Aus den Daten in Tabelle 1 können einige wichtige Schlüsse gezogen werden. Erstens weisen die großen und ähnli-

chen Geschwindigkeitskonstanten für die Lösung der Lumineszenz von **1** und 1-BrNp darauf hin, daß der Bromnaphthylsubstituent in **1** nicht durch den Hohlraum des Cyclodextrins geschützt wird, sondern vielmehr von Lösungsmittel umgeben ist. Weil der Einschluß von 1-BrNp in β -CD eine Phosphoreszenzlösung durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ verhindert (wie anhand der Daten für den Komplex 1-BrNp/ $\text{G}\beta\text{-CD}$ zu sehen ist), ergibt sich so ein konsistentes Bild der Unfähigkeit von **1** zur Bildung eines intramolekularen Einschlußkomplexes^[16]. Zweitens verläuft das Lumineszenzlöschen bei 2 rund 10⁴ mal langsamer als bei 1. Wird **2** jedoch mit DTAB gesättigt, wird die Phosphoreszenz des entstehenden Komplexes durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit einer Geschwindigkeitskonstanten gelöscht, die denjenigen entspricht, die für **1** und für freies 1-BrNp in Lösung beobachtet werden. Wir interpretieren diese Resultate als Beleg für einen Einschluß des Bromnaphthalinrests in den Cyclodextrinhohlraum durch intramolekulare Komplexierung und dafür, daß die Zugabe des konkurrierenden Gastes DTAB den Bromnaphthalinrest aus dem CD nach draußen verdrängt, wo seine Phosphoreszenz mit einer Geschwindigkeit nahe dem diffusionskontrollierten Limit gelöscht wird.

Anhand von Kalottenmodellen wird deutlich, daß die Öffnung auf der β -CD-Seite mit den sekundären OH-Gruppen groß genug sein sollte, um die Aufnahme des Bromnaphthalinrests in den Hohlraum zu ermöglichen, ein ungehinderter Einschluß auf der Seite mit den primären OH-Gruppen dagegen nicht möglich sein dürfte. Deshalb bildet nur das Cyclodextrin **2** einen intramolekularen Komplex mit im Innern eingeschlossener Bromnaphthylgruppe und neuartigen, bei Raumtemperatur in wäßrigen, mit Luft gesättigten Medien beobachteten Phosphoreszenz-Phänomenen. Diese Befunde zeigen, daß Regioisomerie-Einflüsse auf Prozesse im Übergangszustand photoaktiver Cyclodextrine existieren. Dieser Umstand wird beim Design von Übermolekülen auf Cyclodextrinbasis als optischen Nachweisagentien eine wichtige Rolle spielen, insbesondere dann, wenn ihre Funktion vom Gleichgewicht zwischen im Hohlraum gebundenem und „freiem“ Luminophor abhängt.

Experimentelles

β -Cyclodextrin (1.00 g, 0.881 mmol, ca. 12 h im Vakuum bei 120 °C getrocknet) und NaH (38.0 mg, 0.95 mmol, 60 % in Mineralöl) wurden in 40 mL wasserfreiem DMF ca. 12 h unter Argon gerührt. 1-Brom-2-brommethylnaphthalin (292 mg, 0.973 mmol) wurde zugegeben, anschließend wurde die Lösung unter Argon 5 h auf ca. 70 °C erhitzt. Diese Lösung wurde sodann in 450 mL Aceton gegossen und der ausgefallene Niederschlag mit weiteren 100 mL Aceton gewaschen. Seine ¹H-NMR-Analyse ergab das Vorliegen einer 1:1-Mischung aus **1** und **2** in ca. 60 % Ausbeute neben nicht umgesetztem β -CD. Die feste Mischung wurde dann 30 min in 20 mL Wasser gerührt, filtriert und mit 10 mL Wasser gewaschen. Die wäßrigen Lösungen wurden vereinigt. Innerhalb von ca. 12 h bildete sich aus ihnen ein weißer Niederschlag, der sich als reines **2** erwies (82 mg, 6.9 %). Das verbliebene Rohmaterial wurde einer halbpräparativen Umkehrphasen-HPLC auf einer C18-Säule, die mit einem Stufengradient von 20–30 % CH_3CN (aq) eluiert wurde, unterworfen. Dies ergab reines **1** und **2**. – Physikalische Daten von **1**: ¹H-NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.22 (d, 1 H; ArH), 8.00 (d, 2 H; ArH), 7.70 (d, 2 H; ArH), 7.60 (t, 1 H; ArH), 5.95–5.65 (br., 14 H; C2-OH, C3-OH), 4.88 (d, 1 H; H-1'), 4.8 (s, 6 H; H-1), 4.78 (s, 2 H; ArCH₂), 4.60–4.40 (br., 6 H; C6-OH), 3.89–3.80 (m, 2 H), 3.72–3.15 (m, 42 H); ¹³C-NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 136.2 (ArH), 133.5 (ArH), 131.2 (ArH), 128.3 (ArH), 127.8 (ArH), 127.7 (ArH), 126.6 (ArH), 126.1 (2 \times ArH), 120.9 (ArH), 102.4 (C1'), 101.9 (C1), 82.2 (C4'), 81.5 (C4), 73.0–72.0 (C2, C3, C5), 70.5 (ArCH₂), 69.5 (C6'), 59.9 (C6); FAB-MS: *m/z* 1376.0 [$M^+ + \text{Na}^+$] – Physikalische Daten von **2**: ¹H-NMR (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.25 (d, 1 H; ArH), 8.02 (dd, 2 H; ArH), 7.82 (d, 1 H; ArH), 7.71 (t, 1 H; ArH), 7.65 (t, 1 H; ArH), 6.10–5.60 (br., 13 H; C2-OH, C3-OH), 5.14 (s, 2 H; ArCH₂), 5.10 (s, 1 H; H-1'), 4.85 (s, 6 H; H-1), 4.59–4.35 (br., 7 H; C6-OH), 3.95 (t, 2 H), 3.90–3.15 (m, 42 H); ¹³C-NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 135.3 (ArH), 133.4 (ArH), 130.9 (ArH), 128.0 (ArH), 127.6 (ArH), 127.5 (ArH), 126.5 (ArH), 126.4 (ArH), 126.0 (ArH), 121.5 (ArH), 101.6 (C1'), 99.6 (C1'), 81.6 (C4'), 81.1 (C4), 80.1 (C2'), 72.8–71.4 (C2, C3, C5, ArCH₂), 59.5 (C6); FAB-MS: *m/z* 1353.8 [$M^+ + \text{Na}^+$], 1376.4 [$M^+ + \text{Na}^+$].

Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8919]

Stichworte: Cyclodextrine • Lumineszenzlösung • Phosphoreszenz • Wirt-Gast-Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; *Angew. Chem. 1988*, **100**, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988*, **27**, 89.
- [2] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, **28**, 146; b) G. Wenz, *Angew. Chem. 1994*, **106**, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994*, **33**, 803; c) I. Tabushi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, **15**, 66.
- [3] a) R. Breslow, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, **105**, 1390; b) R. Breslow, M. Hammond, M. Lauer, *ibid.* **1980**, **102**, 421.
- [4] K. A. Martin, M. A. Mortellaro, R. W. Sweger, L. E. Fikes, D. T. Winn, S. C. Clary, M. P. Johnson, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, **117**, 10443.
- [5] a) K. R. Rao, T. N. Srinivasan, N. Bhanumathi, P. B. Sathur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, **10**; b) F. Cramer, G. Mackensen, *Angew. Chem. 1966*, **78**, 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, **5**, 601.
- [6] a) L. Fabbri, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, **197**; b) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, **27**, 302; c) *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition (ACS Symp. Ser.* **1993**, **538**).
- [7] a) D. G. Nocera, *New Sci.* **1996**, **149**, 24; b) M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *ChemTech* **1996**, **26**, 17; c) Z. Pikramenou, J.-A. Yu, R. B. Lessard, A. Ponce, P. A. Wong, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, **132**, 181; d) M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, **118**, 7414.
- [8] a) Siehe A. Ueno in Lit. [6c], S. 74; b) R. Deschenaux, T. Ruch, P.-F. Deschenaux, A. Juris, R. Ziessl, *Helv. Chim. Acta* **1995**, **78**, 619; c) M. Nakamura, A. Ikeda, N. Ise, T. Ikeda, H. Ikeda, F. Toda, A. Ueno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, **721**.
- [9] a) M. N. Berberan-Santos, J. Caneill, J.-C. Brochon, L. Jullien, J.-M. Lehn, J. Pouget, P. Tauc, B. Valeur, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 6427; b) A. Ueno, I. Suzuki, T. Osa, *ibid.* **1989**, **111**, 6391.
- [10] D. Rong, V. T. D'Souza, *Tetrahedron Lett.* **1990**, **31**, 4275.
- [11] J. W. Park, K. H. Park, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recog. Chem.* **1994**, **17**, 277.
- [12] K. A. Connor, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**, S. 341.
- [13] E. van Dienst, B. H. M. Snellink, I. von Pickartz, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, **1151**.
- [14] N. J. Turro, T. Okube, C.-J. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, **104**, 1789.
- [15] a) W. K. Hartmann, M. H. B. Gray, A. Ponce, D. G. Nocera, P. A. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, **243**, 239; b) A. Ponce, P. A. Wong, J. J. Way, D. G. Nocera, *J. Phys. Chem.* **1993**, **97**, 11137.
- [16] Bei der Konzentration unserer Komplexe (50 μM) findet die Assoziation von BrNp an β -CD in einem zu geringen Ausmaß ($K_{\text{ass}} = 700 \text{ M}^{-1}$ [15]) statt, als daß intermolekulare Komplexe beobachtet werden könnten.

Synthese eines wasserlöslichen, konjugierten [3]Rotaxans**

Sally Anderson* und Harry L. Anderson*

Moleküle mit langen, konjugierten π -Elektronensystemen sind potentiell für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet, z.B. als Farbstoffe mit nichtlinearen optischen Eigenschaften und in Elektrolumineszenz-Anzeigen^[1]. Die geringen Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO, die für die speziellen elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich sind, führen jedoch zu erhöhter Reaktivität, so daß oftmals die chemische Instabilität die Verwendung dieser Materialien begrenzt. Werden auf eine konjugierte, hantelförmige Verbindung ein oder mehrere Makrocyclen unter Bildung eines Rotaxans „aufgefädelt“, so sollte hierdurch das π -Elektronensystem vor Angriffen geschützt sein. Gleichermaßen könnte die Rotaxanbildung den Chromophor im angeregten Zustand vor Quen-

[*] Dr. S. Anderson, Dr. H. L. Anderson

University of Oxford, Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. +1865/275-674
E-mail: harry.anderson@dyson.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Award to Newly Appointed Science Lecturers von der Nuffield Foundation sowie durch eine Spende an Trimethylsilylacetilen von den Farchan Laboratories (Florida, USA) gefördert. S. A. dankt dem Trinity College Cambridge für ein Forschungsstipendium und für die Unterstützung.