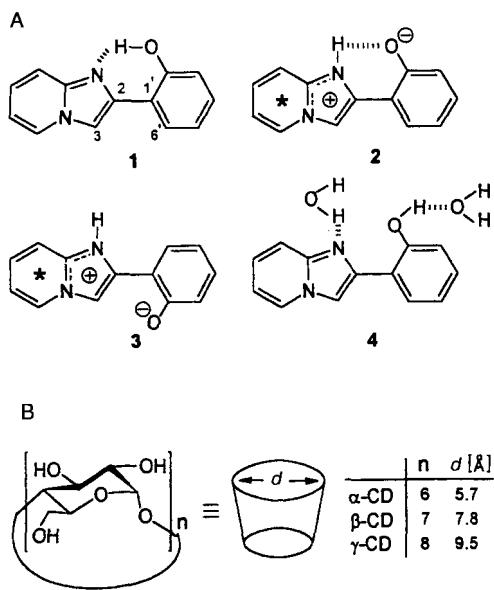


Charakterisierung von Nanometer-Hohlräumen anhand einer auf Protonentransfer beruhenden Fluoreszenz**

Abderrazzak Douhal,* Francisco Amat-Guerri und A. Ulises Acuña*

Die Fähigkeit von Cyclodextrinen (CDs), funktionelle Verbindungen, z. B. Farbstoffe, einzuschließen, hat umfassende Studien zu CD-Einschlußkomplexen ausgelöst.^[1-7] In solchen Komplexen können Protonen-^[8, 9] und Energieübertragungen^[4, 5] sowie Drehungen um Bindungen^[10] stattfinden und damit der eingeschlossene Farbstoff in neuer molekularer Form mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften vorliegen. Hier beschreiben wir ein Fluorophor, das eingeschlossen in α -, β - oder γ -CD unter Lichteinwirkung tautomerisieren kann, wobei sowohl Protonentransfers als auch Konformationsänderungen zu Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften führen, die direkt von der CD-Hohlräumgröße abhängen. Diese Änderung der Fluoreszenzfarbe ermöglicht es auf einfache Weise, den „Induced Fit“ zu erforschen und den Hohlräumdurchmesser zu quantifizieren.

Das Gastmolekül 2-(2-Hydroxyphenyl)imidazo[1,2-*a*]pyridin (HPIP) ist ein heterocyclischer Farbstoff mit zwei funktionellen Gruppen, die eine intramolekulare H-Brücke bilden können (1, Schema 1). UV-Bestrahlung des Farbstoffs in Lösungsmitteln,



Schema 1. A) Strukturformeln der unterschiedlichen Formen von HPIP; 2 und 3 sind durch Protonentransfer entstandene Phototautomere von 1. B) Schematische Darstellung der Strukturen von α -, β - und γ -CD; *d* ist der Innendurchmesser.

die nicht mit ihm wechselwirken, induziert eine elektronische Neuordnung im angeregten Zustand – die treibende Kraft für die Wanderung des an der H-Brücke beteiligten Protons.^[11] Das so entstandene Phototautomer fluoresziert bei etwa 600 nm.^[11] In einer festen Matrix (einem dünnen Polymethylmetacrylat(PMMA)-Film) dagegen liegt die Fluoreszenzbande bei 535 nm. Zweitens ist auf 2 als Produkt des lichtinduzierten Protonentransfers zurückzuführen, erstere dagegen auf das zu 2 isomere 3. In H-Brücken bildenden Medien wie Wasser wiederum existieren nach den spektroskopischen Befunden bevorzugt solvatisierte Moleküle wie 4, bei denen durch die Solvatisierung der lichtinduzierte intramolekulare Protonentransfer verhindert ist, so daß sie im nahen UV emittieren. Die Fluoreszenz von 4 (390 nm) und 3 (600 nm)^[11] in flüssigen Medien, die geringe Wasserlöslichkeit von HPIP sowie der hydrophobe CD-Hohlräum waren die Voraussetzungen für die experimentelle Untersuchung des Farbstoffeinschlusses durch CDs in Wasser und der nachfolgenden Prozesse.

Abbildung 1 A zeigt die Absorptionsspektren von HPIP in einem unpolaren Lösungsmittel (Methylcyclohexan) und in Wasser. Zunächst wurde der Einfluß von β -CD auf das Fluoreszenzspektrum von HPIP in Wasser untersucht. Mit der Zunahme der β -CD-Konzentration wuchs eine Emissionsbande bei 550 nm an und ging die bei 390 nm zurück (Abb. 1 B). Das

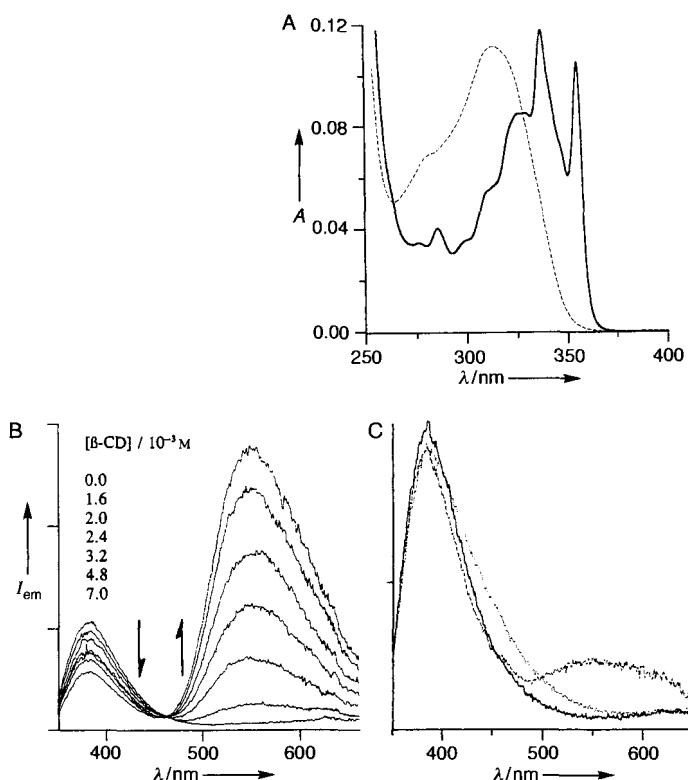


Abb. 1. A) Normierte UV/Vis-Absorptionsspektren von HPIP in Methylcyclohexan (durchgezogen) und Wasser (gestrichelt). *A* = Absorption. B) Fluoreszenzspektren ($\lambda_{ex} = 340$ nm) von HPIP (10^{-6} M) in Wasser bei Zugabe von β -CD. C) Fluoreszenzspektren ($\lambda_{ex} = 340$ nm, 300 K, pH(Wasser) = 6.3) von HPIP in Wasser (durchgezogen), in Wasser unter Zusatz von β -CD (gestrichelt) und in Wasser unter Zusatz von MA (3×10^{-3} M) (punktiert). *I_{em}* = Intensität der Emission.

Auftreten der Fluoreszenz bei 550 nm bei der Zugabe von β -CD kann einfach erklärt werden, wenn man sich das Verhalten von HPIP in flüssigen und festen Medien in Erinnerung ruft: Die Bande ist dem im CD-Hohlräum eingeschlossenen Phototautomer 2 zuzuordnen. Um andere Interpretationsmöglichkeiten

[*] Prof. A. Douhal

Departamento de Química Física, Facultad de Químicas
Sección de Toledo, Universidad de Castilla-La Mancha
San Lucas 3, E-45002 Toledo (Spanien)
Telefax: Int. + 25/253614

Dr. F. Amat-Guerri

Instituto de Química Orgánica, CSIC
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (Spanien)

Dr. A. U. Acuña

Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC
Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica unterstützt (Projekt PB93-0126).

auszuschließen, wurde auch der Einfluß von Maltoheptose (MA) auf das Emissionsspektrum von HPIP in Wasser untersucht. MA ist ein lineares Oligosaccharid mit sieben Glucoseeinheiten, jedoch ohne die charakteristische konische Form von β -CD. Die Zugabe von MA bewirkte lediglich eine geringe Verbreiterung der Bande bei 390 nm (Abb. 1C), was die Behauptung stützt, daß die bei der Zugabe von β -CD auftretende gelbe Emission tatsächlich vom eingeschlossenen Farbstoffmolekül stammt. Das Anregungsspektrum, beobachtet anhand der Emissionsbande bei 550 nm, ähnelt dem in Dioxan aufgenommenen stark.^[11] daher sollte **1** die Konformation des eingeschlossenen Farbstoffmoleküls im Grundzustand wiedergeben. Die in Gegenwart von β -CD bei 390 nm emittierende Verbindung wiederum sollte eine **4** ähnelnde Geometrie des Grundzustands haben, was aus der großen Ähnlichkeit ihres Anregungsspektrums mit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs in Wasser zu ersehen ist.

Ein Benesi-Hildebrand(BH)-Plot^[12] der Änderung der Fluoreszenzintensität bei 550 nm als Funktion der β -CD-Konzentration stützt die Annahme eines 1:2-Komplexes aus dem Gast **1** und dem cyclischen Zucker und ergibt eine scheinbare Assoziationskonstante K_a von $1.0 \times 10^5 \text{ M}^{-2}$ (Abb. 2 A). Dies ist in Ein-

390 nm zeigt, daß die *intramolekulare* H-Brücke im Farbstoff durch den cyclischen Wirt nicht beeinflußt wird.

Der Farbstoffeinschluß in wäßriger Lösung kann auch anhand der zweigeteilten Änderung der Fluoreszenzintensität bei 390 nm als Funktion der β -CD-Konzentration verfolgt werden. Bei niedrigen CD-Konzentrationen wächst die Intensität dieser Bande zunächst (Abb. 2 B), weil das β -CD das emittierende Fluorophor schützt. Diese Tendenz kehrt sich bei steigender Konzentration des Oligosaccharids um, d.h. die Intensität nimmt nun ab, und es tritt die oben bereits beschriebene Bande bei 550 nm auf. Die BH-Analyse der anfänglichen Intensitätsänderung bei 390 nm ergibt eine 1:1-Stöchiometrie und eine Bildungskonstante K_1 von 500 M^{-1} . Die Gleichgewichtskonstante K_2 des endgültigen 1:2-Komplexes ist $K_a(\text{scheinbar})/K_1 = 200 \text{ M}^{-1}$. Somit entsteht der 1:2-Komplex in zwei Schritten (siehe Schema 2): Zunächst wird **4** in den hydrophoben Hohlraum eines einzelnen β -CD-Moleküls unter Bildung eines 1:1-Komplexes eingeschlossen. Danach kommt es beim Zusammentreffen dieser Einheit mit einem zweiten β -CD-Molekül zur Bindung zwischen den beiden Makrocyclen durch intermolekulare H-Brücken und zur Bildung der *intramolekularen* OH \cdots N-Brücke, wie sie für HPIP charakteristisch ist, das sich nicht in einer H-Brücke bildenden Umgebung befindet,^[11] wobei eine leichte Verdrillung um die C2-C1-Bindung auftritt. Der 1:1-Komplex entsteht sehr schnell (innerhalb von Sekunden), der 1:2-Komplex dagegen viel langsamer (innerhalb von Stunden), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit stark von den relativen Konzentrationen und der Temperatur abhängt. Die Werte von K_1 und K_2 deuten darauf hin, daß die treibenden Kräfte für den Einschluß nicht ausschließlich hydrophober Natur sind.^[17]

UV-Bestrahlung von eingeschlossenem **1** führt zu angeregtem **2**. Die Drehung um die C2-C1'-Bindung ist aber in dem von zwei β -CD-Molekülen gebildeten Hohlraum (größter Durchmesser 7.8 \AA , Länge ca. 16 \AA)^[13] nicht möglich, so daß **2** nicht zu **3** relaxieren kann. Die beobachtete Emission stammt also von **2** oder zumindest von einem sehr ähnlichen Rotamer. Die stationäre Anisotropie $\langle r \rangle$ der Fluoreszenzbande des Komplexes bei 550 nm ist 0.253 ± 0.005 und damit nahe dem in PMMA – einem System, in dem ebenfalls keine Drehung möglich ist – bei 510 nm beobachteten Wert von 0.335 ± 0.008 . Somit reorientiert sich das angeregte Phototautomer während seiner Lebensdauer (4.0 ns) nur sehr wenig.

Die spektroskopischen Eigenschaften von in α - und γ -CD mit anderen Hohlraumgrößen (siehe Schema 1) eingeschlossenem HPIP passen zu den oben beschriebenen Beobachtungen: Die Maxima der auf dem Protonentransfer beruhenden Fluoreszenzbanden der α -, β - und γ -CD-Einschlußkomplexe liegen bei 500, 550 bzw. 570 nm. Die Rotverschiebung ist auf ein verstärktes Verdrillen um die C2-C1'-Bindung von **2** zurückzuführen und damit ein einfaches und direktes Maß für die Hohlraumgröße (den Hohlraumdurchmesser), ja sie belegt die Drehung um eine Einfachbindung im Übergangszustand. Kürzlich an einem ähnlichen Molekül durchgeführte ab-initio-Rechnungen bestätigen derartige Drehungen während des Protonentransfers.^[13] Wegen der Farbstoffabmessungen (ca. $5.5 \times 11.7 \text{ \AA}^2$) sollte der α -CD-Hohlraum den Farbstoff am stärksten einengen. Die Bewegung des Protons in **1** verläuft aber entlang einer *intramolekularen* H-Brücke,^[11, 13–15] so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch diese geometrischen Einschränkungen nicht wesentlich verändert werden sollte. Somit beeinflußt die Größe des bimolekularen CD-Hohlraums nur die elektronische Energie der emittierenden Phototautomere.

Die Änderung der Fluoreszenzfarbe von blau nach grünlich in Gegenwart von CDs erwies sich als einfach und direkt mit der Größe der hydrophoben

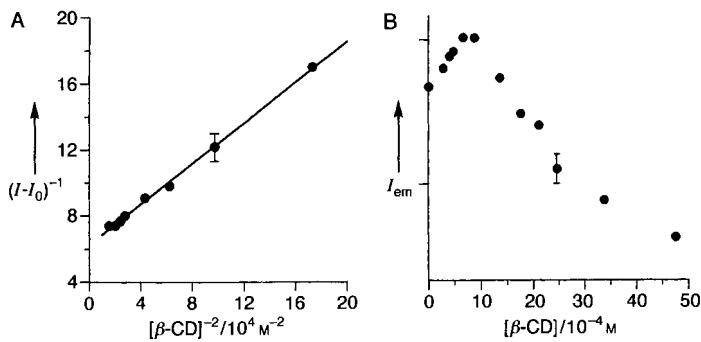
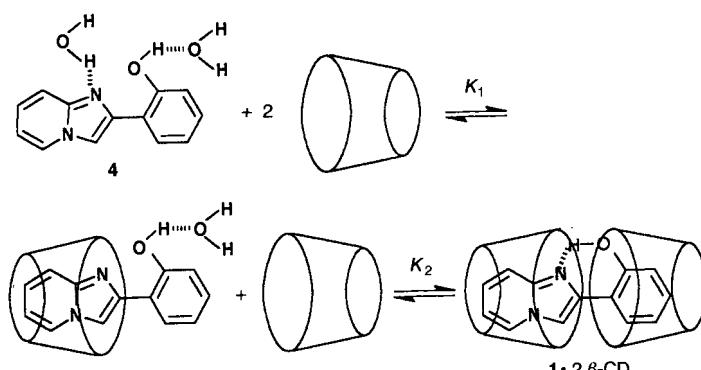


Abb. 2. A) BH-Plot (unter der Annahme eines 1:2-Komplexes) der Änderung der HPIP-Fluoreszenzintensität I bei 550 nm durch die Bildung von HPIP- β -CD-Komplexen. I_0 ist die Fluoreszenzintensität bei Abwesenheit von β -CD. B) Änderung der Fluoreszenzintensität I_{em} bei 390 nm bei der Zugabe von β -CD.

klang mit der Neigung von β -CD zur Dimerenbildung, bei der ein großer hydrophober Hohlraum entsteht (Schema 2).^[2, 3, 7] Der Einschlußkomplex kristallisiert leicht; das Fluoreszenzspektrum der getrockneten Kristalle besteht in einer einzigen Bande bei 550 nm und ähnelt dem in der PMMA-Matrix aufgenommenen (535 nm). Das Fehlen der Emissionsbande bei



Schema 2. Schematische Darstellung des Einpassens von **4** in einen β -CD-Hohlraum und seine darauf folgende Umwandlung in **1** im 1:2-Einschlußkomplex.

Hohlräume sowie mit dem Auf/Abbau von H-Brücken-Netzwerken korreliert. Der Farbstoff eignet sich demnach gut für das Studium solcher Phänomene. Zur Zeit untersuchen wir seine Verwendung als Sensor für Mikrodomänen in biologischen Membranen.

eingegangen am 18. Februar 1997 [Z 10134]

Stichworte: Cyclodextrine · Fluoreszenzspektroskopie · Nanokavitäten · Rotationsisomerie · Wasserstofftransfer

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, London, 1995, S. 288; V. Ramamurthy in *Photochemistry in Organized and Constrained Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH Publishers, New York, 1991, S. 319; P. Bortolus, S. Monti, *Adv. Photochem.* 1996, 21, 1.
- [2] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* 1996, 95, 2725.
- [3] A. Harada, L. Li, M. Kamachi, *Nature* 1993, 364, 516.
- [4] M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1637.
- [5] L. Jullien, J. Canciell, B. Valeur, E. Bardez, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2438.
- [6] Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokia, M. Kubo, *Nature* 1996, 382, 522.
- [7] G. Wenz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 803.
- [8] G. S. Cox, N. J. Turro, *J. Photochem. Photobiol.* 1984, 40, 185.
- [9] E. L. Roberts, J. Dey, I. M. Warner, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19681.
- [10] Y. H. Kim, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 15670.
- [11] A. Douhal, F. Amat-Guerri, A. U. Acuña, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 76–80.
- [12] M. L. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 2703.
- [13] V. Guallar, M. Moreno, J.-M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19789.
- [14] A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* 1996, 207, 477 (Sonderausgabe).
- [15] A. Douhal, S.-K. Kim, A. H. Zewail, *Nature* 1995, 378, 260.

Ein außerordentlich verdrillter, polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff**

Xiaoxin Qiao, Douglas M. Ho und Robert A. Pascal, Jr.*

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) mit helicalen Verzerrungen der planaren Struktur zählen zu den ästhetisch reizvollsten Molekülen.^[1] In den letzten Jahren wurde eine Reihe von entlang ihrer Längsachse verdrillter PAKs und PAK-Derivate – im wesentlichen verdrillte aromatische Bänder – durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in normalerweise planare PAKs synthetisiert.^[2, 3] So ist Anthracen ein planares Molekül, bei Decaphenylanthracen dagegen sind die beiden Enden um 63° gegeneinander verdrillt.^[3] In keinem Fall überschritt die Gesamtverdrillung für ein solches Molekül 70°^[4] und wir fragten uns, welche Eigenschaften ein PAK haben würde, dessen Verdrillung mehr als 90° beträgt. Hier berichten wir über die Synthese und die kristallographische Charakterisierung von 9,10,11,12,13,14,15,16-Octaphenyldibenzo[*a,c*]naphthacen 1, eines PAKs mit einer außergewöhnlichen Verdrillung der beiden Enden gegeneinander von 105°.

[*] Prof. R. A. Pascal, Jr., X. Qiao, Dr. D. M. Ho

Department of Chemistry

Princeton University

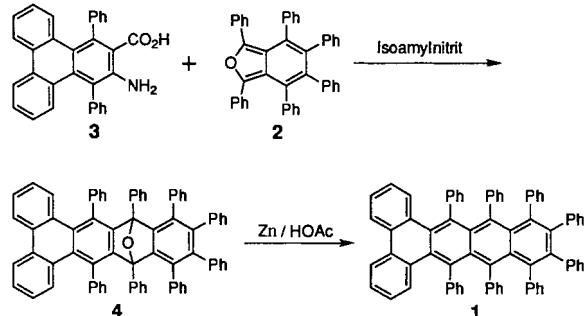
Princeton, NJ 08544 (USA)

Fax: Int. + 609/2586746

E-mail: snake@chemvax.princeton.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant CHE-9408295).

Die Synthese von 1 ähnelt der von Decaphenylanthracen.^[3] Der kritische Schritt dabei ist die Addition eines hochsubstituierten Arins an Hexaphenylisobenzofuran 2 (Schema 1).^[3, 5]



Schema 1.

So wurde die Anthranilsäure 3^[2d] in Gegenwart von 2 diazotiert und das resultierende Oxid 4 mit Zink in Essigsäure desoxygiert, wobei 1 in 1.6% Gesamtausbeute erhalten wurde. Sowohl die Cycloaddition des Arins mit Isobenzofuran (15% Ausbeute) als auch die Desoxygenierung (11%) werden durch die starke sterische Hinderung beeinträchtigt. Dies ist der Grund für die niedrige Ausbeute dieser im Normalfall glatt verlaufenden Synthese.

Verbindung 1 ist ein oranger Feststoff, der im Gegensatz zu vielen anderen PAKs in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel gut löslich ist. Aus Ethanol wurden orange Prismen erhalten, deren Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei die Struktur von 1 belegt (Abb. 1).^[6] Das Molekül befindet sich auf der kristallographischen *C*₂-Achse, so daß die Lagesymmetrie mit der erwart-

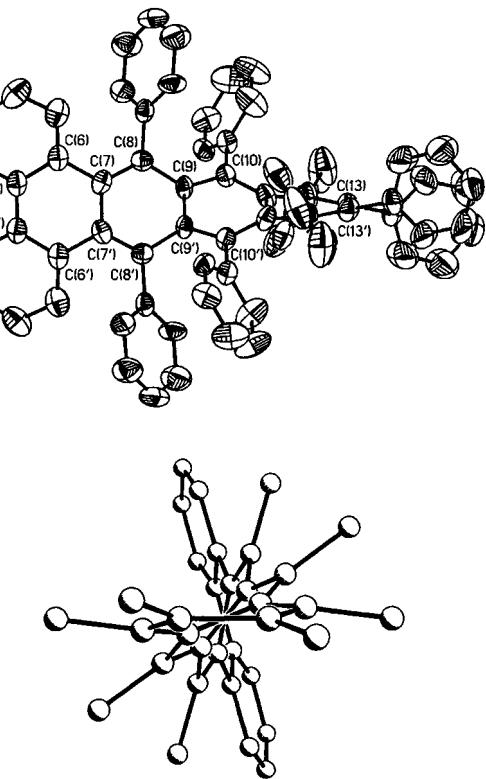


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, lediglich die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe sind im unteren Bild gezeigt).