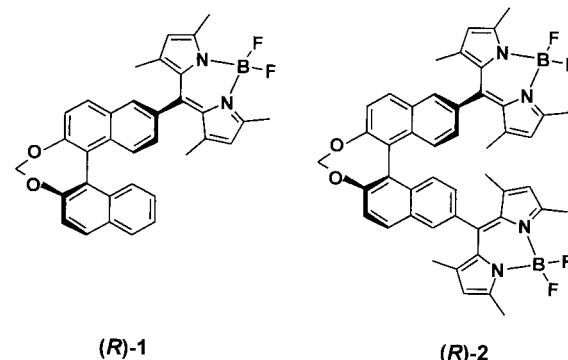


Redoxschalter mit chiroptischer Signalexpression basierend auf Binaphthyl-Bordipyrrromethen-Konjugaten**

Gerhard Beer, Christoph Niederalt, Stefan Grimme*
und Jörg Daub*

Das Interesse an Bausteinen mit chiralen und optoelektronischen Eigenschaften ist einerseits bedingt durch deren höhere Spezifität bei der molekularen Erkennung und andererseits durch die Polarisation der elektromagnetischen Strahlung bzw. des Lichtes. Im Folgenden beschreiben wir Synthese und Eigenschaften optisch aktiver Binaphthyl-Bordipyrrromethen(BDP)-Konjugate. BDP-Farbstoffe finden aufgrund ihres vorteilhaften Absorptions- und Emissionsverhaltens Verwendung als fluoreszente Sonden zur Protonen- oder Metallionendetektion,^[1] in Lichtsammelsystemen bei artifiziellen Photosyntheskaskaden^[2] oder als Laserfarbstoffe.^[3] Es ist bekannt, dass BDP-Farbstoffe durch geeignete Funktionalisierung reversibel oxidiert und reduziert werden können.^[1a, 4] In dieser Arbeit werden die optisch aktiven BDP-Derivate (*R*)-**1** und (*R*)-**2** vorgestellt, die durch Deri-



[*] Prof. Dr. S. Grimme, Dipl.-Chem. C. Niederalt
Organisch-chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36515
E-mail: grimmes@uni-muenster.de

Prof. Dr. J. Daub, Dipl.-Chem. G. Beer
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4984
E-mail: ioerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der Universität Regensburg gefördert. Herrn Prof. O. Wolfbeis danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung des CD-Spektrometers.

vatisierung eines chiralen 1,1'-Binaphthylsystems erhalten wurden. Die Verbindungen werden hinsichtlich ihres Circulardichroismus, ihres Emissionsverhaltens und ihrer elektrochemischen Eigenschaften untersucht und die Verwendung als chiroptischer Redoxschalter wird demonstriert.

Die Verbindungen (*R*)-**1** und (*R*)-**2** wurden ausgehend von enantiomerenreinen Binaphthylaldehydvorstufen unter Verwendung von 2,4-Dimethylpyrrol hergestellt.^[4b, 5] Die UV/Vis-Spektren von (*R*)-**1** und (*R*)-**2** zeigen im langwelligen Bereich die charakteristische intensitätsstarke Absorption des BDP-Chromophors ((*R*)-**1**: $\lambda = 497$ nm, $\epsilon = 65\,900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; (*R*)-**2**: $\lambda = 497$ nm, $\epsilon = 132\,700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im kurzwelligen Bereich dominieren Übergänge des Binaphthylchromophors. Die Emissionsspektren von (*R*)-**1** und (*R*)-**2** sind geprägt durch die BDP-Fluoreszenz mit Maxima bei $\lambda = 507$ ($\Phi_f = 0.79$) bzw. 509 nm ($\Phi_f = 0.69$).^[6] Messungen der elektrochemisch induzierten Lumineszenz (ECL)^[7] von (*R*)-**2** ergaben ein langwellig verschobenes Emissionsmaximum bei 546 nm. Untersuchungen des Circulardichroismus (CD; Abbildung 1) liefern für die langwellige Absorption des BDP-Chromophors in der

wurden durchgeführt. Für (*R*)-**2** werden die ersten berechneten Übergänge, die der symmetrischen und antisymmetrischen Kombination des langwälligen Übergangs des BDP-Chromophors entsprechen, bei $\lambda = 420$ und 418 nm (0.45 eV blauverschoben gegenüber den experimentellen Banden) mit beachtlichen Rotationsstärken von 976×10^{-40} bzw. -886×10^{-40} cgs erhalten (Abbildung 2). Dies ist wegen des großen

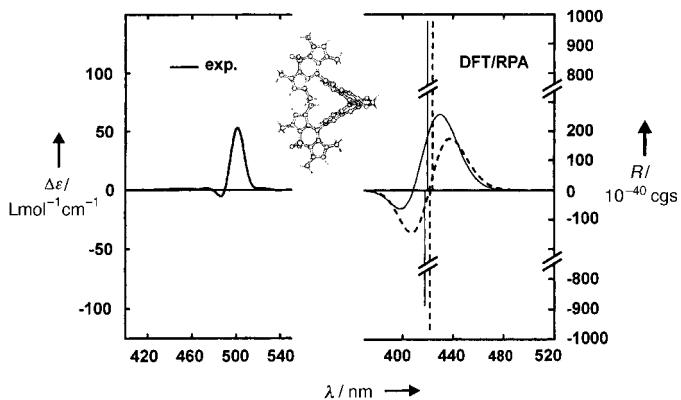


Abbildung 2. Vergleich der berechneten Wellenlängen und Rotationsstärken R für die ersten Übergänge von (*R*)-**2** (durchgezogene Linie, rechts) mit Ergebnissen für das Modellsystem B (gestrichelte Linie) und den experimentellen Banden (links). Die simulierten CD-Spektren wurden durch Summation von Gauß-Funktionen erhalten, die mit den berechneten Rotationsstärken gewichtet sind und für die eine Halbwertsbreite von 0.25 eV verwendet wurde. In Modell B sind die beiden BDP-Chromophore in der gleichen Anordnung wie in (*R*)-**2**, aber ohne das Binaphthylgerüst berücksichtigt.

elektrischen Übergangsdipolmomentes in Richtung der langen Molekülachse des BDP-Chromophors^[9] in Übereinstimmung mit den Erwartungen für ein excitongekoppeltes CD-Signal.^[10] Durch die großen Abstände zwischen den BDP-Einheiten sind die beiden Übergänge des Couplets jedoch nur sehr wenig aufgespalten (0.014 eV), sodass sich die Rotationsstärken der beiden Übergänge weitgehend gegenseitig aufheben. Die messbaren Cotton-Effekte sind dadurch verhältnismäßig klein und ein wenig intensives, stark asymmetrisches und eher untypisches Exciton-Couplet resultiert.^[11] Für das Modellsystem B, in dem gegenüber der Struktur von (*R*)-**2** das Binaphthylgerüst entfernt wurde und die entstehenden freien Valenzen mit H-Atomen in einem Standardabstand (1.09 Å) abgesättigt wurden, werden dem Betrag nach etwa gleich große Rotationsstärken für die beiden ersten Übergänge erhalten ($R = -966 \times 10^{-40}$, 986×10^{-40} cgs). Die Asymmetrie des langwälligen Couplets von (*R*)-**2** wird demnach überwiegend durch Wechselwirkungen mit dem Binaphthylgerüst verursacht. Für die mono-BDP-substituierte Verbindung (*R*)-**1** wird für die Rotationsstärke des ersten, am BDP-Chromophor lokalisierten Übergangs eine Rotationsstärke von $R = +29 \times 10^{-40}$ cgs berechnet (Abbildung 3). Um die Grundlage dieses Cotton-Effekts zu untersuchen, wurden Rechnungen an zwei Modellsystemen durchgeführt. Ausgehend von der berechneten Struktur von (*R*)-**1** wurden in dem Modellsystem M^I die OCH₂O-Brücke und der nicht unmittelbar mit dem BDP-Chromophor verknüpfte Naphthylring (Ring II) entfernt, während in dem Modellsystem M^{II} neben der OCH₂O-Brücke der direkt mit dem BDP-Chromophor

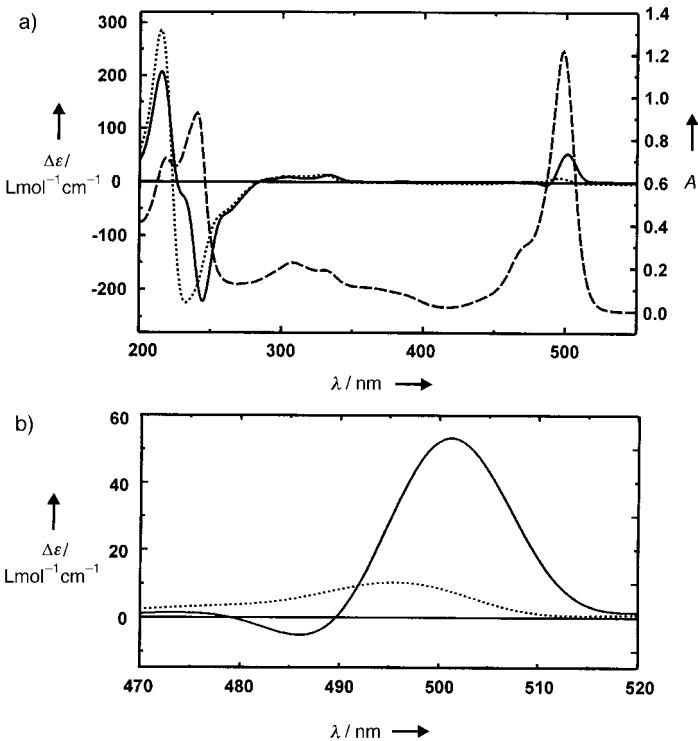


Abbildung 1. a) CD-Spektren von (*R*)-**1** (gepunktete Linie) und (*R*)-**2** (durchgezogene Linie) sowie UV/Vis-Absorptionsspektrum von (*R*)-**2** (gestrichelte Linie) in Acetonitril; b) Ausschnitt aus den CD-Spektren von (*R*)-**1** (gepunktete Linie) und (*R*)-**2** (durchgezogene Linie) im Bereich der BDP-Absorption.

mono-BDP-substituierten Verbindung (*R*)-**1** eine positive CD-Bande ($\lambda = 495$ nm, $\Delta\epsilon_{\max} = +10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und für die der di-BDP-substituierten Verbindung (*R*)-**2** ein positives, stark asymmetrisches Couplet ($\lambda = 501$ nm, $\Delta\epsilon_{\max} = 53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 485$ nm, $\Delta\epsilon_{\max} = -5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Quantenchemische Rechnungen^[8] für die ersten angeregten Zustände von (*R*)-**1** und (*R*)-**2** sowie mehreren Modellsystemen

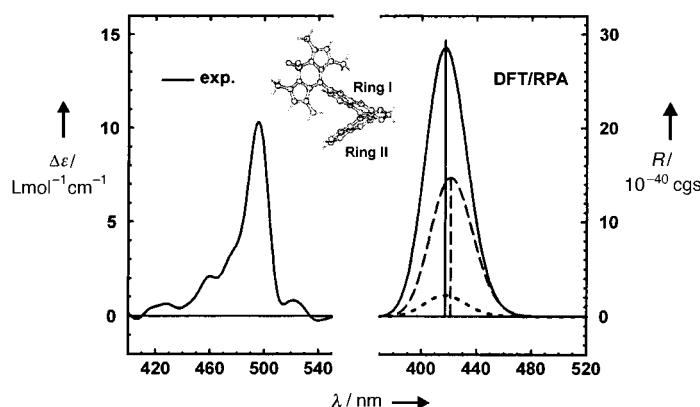


Abbildung 3. Vergleich der berechneten Wellenlängen und Rotationsstärken R für den ersten Übergang von (R) -1 (durchgezogene Linie, rechts) mit Ergebnissen für die Modellsysteme M^I (gepunktete Linie) und M^{II} (gestrichelte Linie) und der experimentellen Bande (links). In den Modellen M^I und M^{II} ist der BDP-Chromophor jeweils zusammen mit einem Naphthylring des Binaphthylgerüsts berücksichtigt (Modell M^I enthält den Ring I, Modell M^{II} den Ring II).

verknüpfte Naphthylring (Ring I) entfernt wurde. Die frei werdenden Valenzen wurden jeweils mit H-Atomen im Standardabstand (1.09 \AA) abgesättigt. Für M^I erhält man für den ersten Übergang eine Rotationsstärke von nur $R = 2 \times 10^{-40}\text{ cgs}$, für M^{II} dagegen $15 \times 10^{-40}\text{ cgs}$. Der Cotton-Effekt des ersten Übergangs von (R) -1 scheint also im Wesentlichen durch die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Übergangsdipolmoment des langwelligen Übergangs des BDP-Chromophors und dem dadurch induzierten elektrischen Dipolmoment im Ring II verursacht zu werden. Diese Ergebnisse sind auch in Übereinstimmung mit einer Sektorenregel, die aus der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Übergangsdipolmoment eines Chromophors mit benachbarten Gruppen abgeleitet wurde.^[12] Der intensitätsstarke Übergang im langwelligen Bereich ermöglicht, das Potential der optisch aktiven BDP-Verbindungen als elektrochemisch gesteuerte, chiroptische Schalter zu testen. Das Redoxverhalten von (R) -1 und (R) -2 wird wegen des elektrochemisch inaktiven Binaphthylgrundkörpers durch den BDP-Chromophor bestimmt. Die Oxidation von (R) -1 bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 785\text{ mV}$ gegenüber Ferrocenium/Ferrocen ist eingeschränkt reversibel. Der reversible Reduktionszyklus bei $E_{1/2} = -1515\text{ mV}$ ist, wie durch cyclovoltammetrische Messungen in der Dünnsschicht gezeigt wurde, über mehrere Cyclen hinweg stabil. Analog findet man für (R) -2 eine eingeschränkt reversible Oxidation bei $E_{1/2} = +795\text{ mV}$ und eine reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -1510\text{ mV}$. Dabei wird ein Elektron pro Chromophor auf das Molekül übertragen, bei (R) -2 demnach insgesamt zwei. Durch CD-Spektroelektrochemie^[13] zeigen wir am Beispiel von (R) -2 die Verwendung dieser Verbindungen als molekulare „Chiroelektro“-Schalter.^[14] Wie die UV/Vis-spektroelektrochemische Analyse ergab, verschwindet bei der Reduktion der Neutralverbindung zum Bisradikaldianion die Absorptionsbande bei 495 nm und stattdessen tritt eine intensitätsschwache Radikalbande mit einem Absorptionsmaximum bei 561 nm auf (Abbildung 4). Analog hierzu nimmt bei der

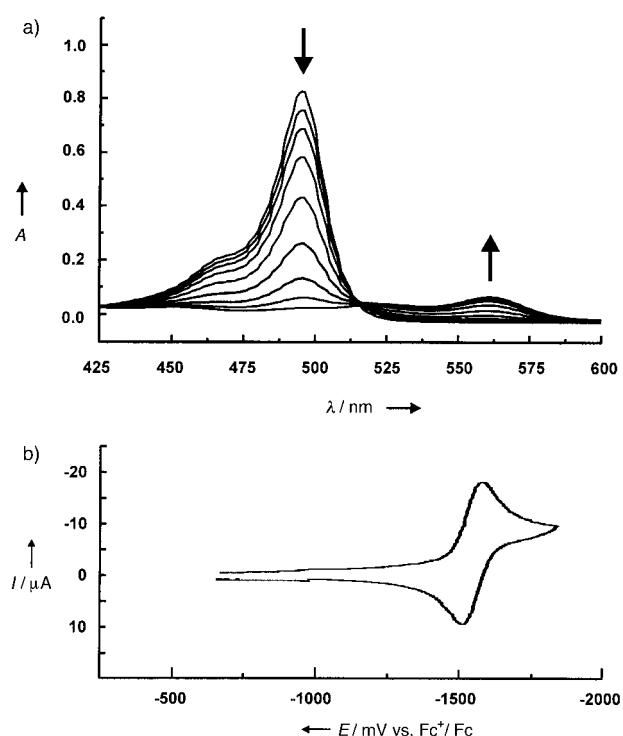


Abbildung 4. a) UV/Vis-Spektroelektrochemische Untersuchung der reversiblen Reduktion (R) -2 ⇌ (R) -2²⁻ in Acetonitril; b) Cyclovoltammogramm der Reduktion.

CD-spektroelektrochemischen Messung mit fortschreitender Erhöhung des Reduktionspotentials die Intensität des Cotton-Effekts bei 501 nm ab, der bei vollständiger Elektrolyse

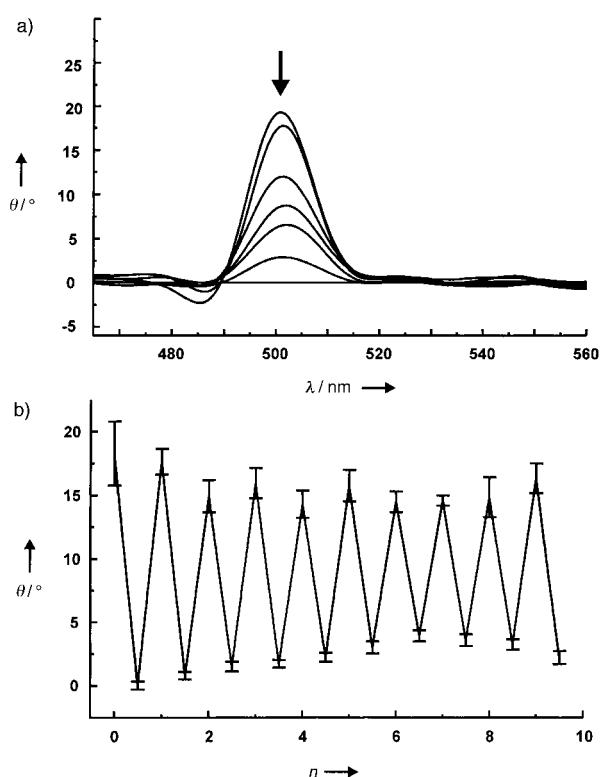


Abbildung 5. a) CD-Spektralektrochemische Untersuchung der reversiblen Reduktion (R) -2 ⇌ (R) -2²⁻; b) Änderung der CD-Signalintensität ($\lambda = 501\text{ nm}$) bei wiederholtem Schalten zwischen Neutralverbindung und reduzierter Form über zehn Cyclen ($n =$ Cyclenzahl).

der Messlösung schließlich ganz verschwindet (Abbildung 5). Eine Detektion der Radikalaniionbande in CD-Spektrum ist nicht möglich. Die Form des CD-Ausgangsspektrums kann durch Rückoxidation vollständig wiederhergestellt werden: Ein elektrochemisches An- und Ausschalten des CD-Signals bei 501 nm ist somit möglich (Abbildung 5). Die monosubstituierte Verbindung (*R*)-**1** verhält sich völlig analog, wobei die Signalintensität im CD-Spektrum geringer ist als die von (*R*)-**2**. Die hier vorgestellten Verbindungen verknüpfen somit optoelektronisches Eigenschaftsprofil und Chiralität. Diese Untersuchungen sind von Bedeutung für unterschiedliche Anwendungen: a) chirale Fluorophore in der Sensorik,^[15] b) circularpolarisierte Photolumineszenz^[16] sowie Elektrochemilumineszenz, c) organische lichtemittierende Dioden (OLEDs) mit circularpolarisierter Lumineszenz^[17] und d) durch spinpolarisierte Ströme getriebene lichtemittierende Dioden (LEDs).^[18]

Experimentelles

Cyclovoltammetrie: Lösungsmittel Acetonitril; Potentialangaben [mV] vs. Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) als internem Standard; reversibles Halbstufenpotential $E_{1/2}$, Messbedingungen: Raumtemperatur, Vorschubgeschwindigkeit 250 mVs⁻¹, Arbeitselektrode: Platinbeschichtete Elektrode, Quasireferenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Platinelektrode, Leitersalz: 0.1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat.

UV/Vis- und CD-Spektroelektrochemie: Lösungsmittel Acetonitril, Transmissionsszelle mit Minigrid-Gold-Arbeitselektrode.

Optische Spektren: Konzentrationen 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ M in Acetonitril.

Eingegangen am 2. März 2000 [Z14793]

- [1] a) M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heinl, J. Breu, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1391–1393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1333–1335; b) T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717–1718; c) T. Werner, C. Huber, S. Heinl, M. Kollmannsberger, J. Daub, O. S. Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 150–154; d) M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211–10220; e) K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 968–969.
- [2] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001–10017.
- [3] a) T. G. Pavlopoulos, J. H. Boyer, G. Sathyamoorthi, *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 7797–7800; b) T. G. Pavlopoulos, *Appl. Opt.* **1997**, *36*, 4969–4980.
- [4] a) T. Gareis, Dissertation, Universität Regensburg, **1997**; b) M. Kollmannsberger, Dissertation, Universität Regensburg, **1999**; c) A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, F. Bergström, L. Johansson, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813–7819.
- [5] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1373–1380.
- [6] Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden relativ gegen 1,3,5,7-Tetramethyl-8-phenyl-4-difluorbor-3a,4a-diaza-s-indacen bestimmt.
- [7] J. Daub, K. Kelnhofer, T. Gareis, A. Knorr, M. Kollmannsberger, Y.-H. Tak, H. Bässler, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1997**, *38*, 339–340.
- [8] Theoretische Methoden: Die Molekülstrukturen von (*R*)-**1** und (*R*)-**2** wurden mit dem im MOPAC-Programmpaket^[8a] implementierten semiempirischen MNDO-Verfahren^[8b,c] optimiert. Die CD-Spektren (Anregungsenergien und Rotationsstärken) wurden mit einem kombinierten Verfahren^[8d,e] aus der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) und der Random-Phase-Approximation (RPA) berechnet. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpa-

kett^[8f,g] durchgeführt, wobei das BH-LYP-Austausch-Korrelationsfunktional^[8h] und ein SV-Basisatz^[8i] verwendet wurden. In den RPA-Rechnungen wurden alle Valenzorbitale und die energetisch niedrigste Hälfte der virtuellen Orbitale für die Einfachanregungen berücksichtigt. a) J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **1985**, *5*, 133; b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907; c) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907–4917; d) S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 128–137; e) S. Grimme, S. D. Peyerimhoff in *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Reactivity* (Hrsg.: C. Sandorfy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**, S. 93–119; f) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; g) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; h) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377; i) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.

- [9] J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806.
- [10] K. Nakanishi, N. Berova in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, **1994**, S. 361–398.
- [11] Um zu zeigen, dass das experimentell beobachtete, stark asymmetrische Couplet mit zwei großen, eng benachbarten Rotationsstärken unterschiedlichen Vorzeichens vereinbar ist, wurden aus dem experimentellen CD-Spektrum über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Aufspaltung ΔE und die Rotationsstärken R_1 und R_2 der ersten beiden Übergänge sowie die Halbwertsbreite δ der Gauß-Kurven bestimmt. Es wurden verschiedene Anpassungen durchgeführt, bei denen nahezu identische Fehlerquadratsummen mit folgenden Parametern erhalten wurden: $\Delta E = 1.5$ bis 4 meV, $R_1 = 300$ bis 600×10^{-40} cgs, $R_2 = -270$ bis -570×10^{-40} cgs und $\delta = 0.083$ eV. Wesentlich schlechtere Anpassungen wurden mit deutlich größeren oder kleineren Werten für R_1 und R_2 erhalten, was das Vorliegen eines Exciton-Couplets beweist. Die Rotationsstärke R_2 ist betragsmäßig durchgängig um etwa 30×10^{-40} cgs kleiner als die Rotationsstärke R_1 . Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit denen der quantenchemischen Rechnungen überein.
- [12] O. E. Weigang, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1965–1975.
- [13] a) J. Daub, I. Aurbach, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 278–280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 291–293; b) J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub, *DECHEMA Monogr.* **1989**, *112*, 117–191.
- [14] C. Westermeier, H.-C. Gallmeier, M. Komma, J. Daub, *Chem. Commun.* **1999**, 2427–2428.
- [15] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [16] H. P. J. M. Dekkers in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, **1994**, S. 121–152.
- [17] E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909–9910.
- [18] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, *Nature* **1999**, *402*, 787–790.