

- [2] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1–56.
- [3] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 5868–5885.
- [4] a) G. L. Bottger, A. L. Greddes, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3735–3739; b) G. S. Nunes, P. B. Allen, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 5098–5105; c) S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 750–761.
- [5] L. H. Adams, B. L. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, 48, 983–990.
- [6] a) G. Burley, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2807–2812; b) R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wünsch, *Solid State Commun.* **1977**, 24, 411–416; c) A. Yoshiasa, K. Koto, F. Kanamura, S. Emura, H. Horiuchi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, 43, 434–440; d) R. O. Piltz, Z. Barnea, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 3–7.
- [7] a) A. F. Wright, B. E. F. Fender, *J. Phys. C* **1977**, 10, 2261–2267; b) S. Hoshino, T. Sakuma, Y. Fujii, *Solid State Commun.* **1977**, 22, 763–765; c) M. J. Cooper, M. Sakata, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, 35, 989–991.
- [8] a) E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1974**, 38, 71–76; b) J. Strähle, K. P. Lörcher, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 266–267.
- [9] a) E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1978**, 57, 47–57; b) E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1978**, 57, 58–67.
- [10] H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.* **1959**, 112, 80–87.
- [11] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597–636; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 394–400.
- [12] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594; b) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762–1774.
- [13] N. E. Christensen, J. Kollar, *Solid State Commun.* **1983**, 46, 727–730.
- [14] N. J. M. Geipel, B. A. Heß, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 273, 62–70.
- [15] K. Doll, P. Pyykkö, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 2339–2345.
- [16] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1451–1457; b) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1458–1465; c) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3018–3025; d) P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics* **1998**, 17, 4842–4852.
- [17] W. E. Dasent, *Nonexistent Compounds*, Marcel Dekker, New York, **1965**, S. 21–22.
- [18] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 245–252.
- [19] G. S. Nunes, P. B. Allen, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 5098–5105; S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 750–761.
- [20] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [21] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL 98*, University of Turin, Turin (Italien), **1998**.
- [22] C. M. Zicovich-Wilson, *LoptCG*, Instituto de Tecnología Química, Valencia (Spanien), **1998**.
- [23] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.

Polarisierbarkeiten im Inneren von molekularen Containern**

Cesar Marquez und Werner M. Nau*

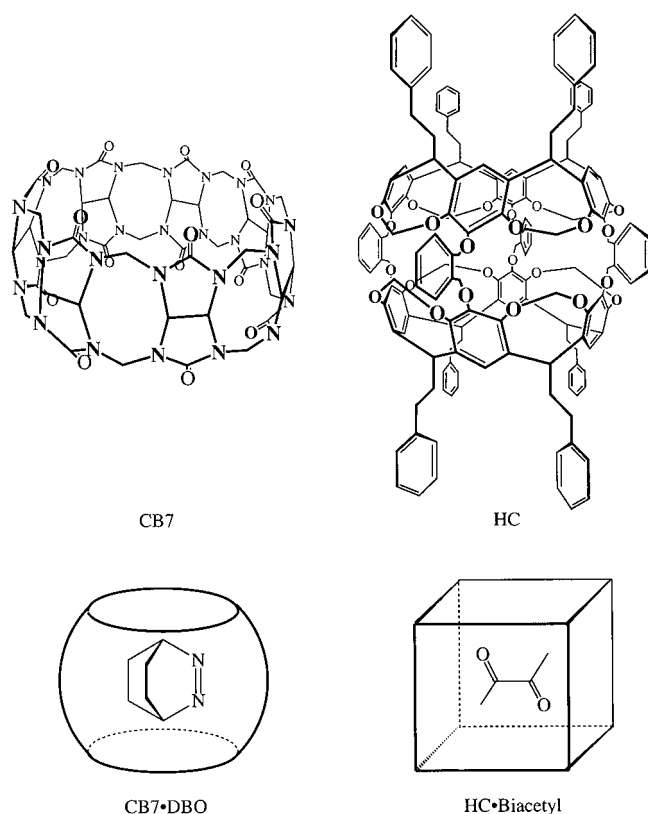
In memoriam Donald J. Cram

Es ist gut bekannt, dass molekulare Container oder verwandte supramolekulare Wirtmoleküle, die genügend groß sind, um kleinere Gastmoleküle einzuschließen, den Gast teilweise oder vollständig von der äußeren Umgebung abschirmen. Ein hervorragendes Beispiel ist die Aufbewahrung von Cyclobutadien in einem Hemicarceranden (HC), der bimolekulare Reaktionen von ansonsten reaktiven Intermediaten verhindern kann.^[1] Cram hat weitergehend vorgeschlagen, dass das Innere eines Hemicarceranden als eine neue Phase der Materie betrachtet werden kann.^[1, 2] Dies impliziert Effekte, die über die räumliche Abschirmung und die chemische Isolation hinausgehen, z.B. eine ausgeprägte Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie der Polarität oder Polarisierbarkeit im Hohlraum des Wirtes. Ein Hinweis für eine solche Veränderung wurde von Pina et al. erhalten, die eine ungewöhnliche Verschiebung des Phosphoreszenzmaximums von Biacetyl beobachteten, wenn dieses in einem Hemicarceranden eingeschlossen war.^[3] Wir haben jetzt 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) in seinem Komplex mit Cucurbit[7]uril (CB7) untersucht und fanden einen bisher nicht dokumentierten Einfluss auf die UV-Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Wir können die außergewöhnlichen Befunde, unsere für CB7 und diejenigen von Pina et al. für HC, erklären und zeigen, dass das besondere spektroskopische Verhalten der Gastmoleküle von einer extremen Polarisierbarkeit innerhalb dieser molekularen Container herrührt, die für CB7 derjenigen in der Gasphase ähnlich ist und für HC größer als die von Diiodmethan ist. Dies stützt die Betrachtungsweise einer neuartigen supramolekularen Phase der Materie.

Die Zugabe von DBO zu einer wässrigen Lösung der molekularen Containerverbindung CB7 – deren Synthese vor kurzem beschrieben wurde^[4] – führt zur sofortigen Bildung eines 1:1-Einschlusskomplexes, wie ein zusätzlicher Satz von NMR-Signalen beweist. Die Protonen des Gastes, die in D₂O Signale bei $\delta = 1.18$ (*syn*-H), 1.63 (*anti*-H) und 5.08 (Brückenkopf-H) geben, zeigen im Komplex die charakteristischen^[5] Hochfeldverschiebungen um 0.77, 0.79 bzw. 0.40 ppm. UV-spektrophotometrische und stationäre Fluoreszenztitrationen ergeben eine sehr große Bindungskonstante von $(4 \pm 1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für diesen Komplex, was auf einen nahezu perfekten Fit des praktisch kugelförmigen Gastes in dem starren hohlen kürbisförmigen Wirt hindeutet. Die gute Einpassung wird durch Moleküldynamikrechnungen erhärtet,

[*] Prof. Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. C. Marquez
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: Werner.Nau@unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 620-58000.99 und 4047-057552) im Rahmen des Programms NFP47 „Supramolekulare Funktionelle Materialien“ unterstützt.



die zeigen, dass selbst ein Wassermolekül nicht zusammen mit DBO eingeschlossen werden kann. Somit ist der Hohlraum von CB7 durch DBO vollständig ausgefüllt, ohne einen größeren „Leerraum“ zu hinterlassen.

Eigenschaften wie die Polarität und die Polarisierbarkeit werden üblicherweise über solvatochrome Verschiebungen in den Elektronenspektren gemessen, also über den Einfluss auf Absorption, Fluoreszenz oder Phosphoreszenz.^[6, 7] Wegen der Strukturvariation zwischen Lösungsmitteln ist meist ein großer Datensatz erforderlich, um die zugrunde liegenden

Tabelle 1. Photophysikalische Eigenschaften von DBO in verschiedenen Umgebungen.

Umgebung	$P^{[a]}$	Absorption			Phosphoreszenz λ_{\max} [nm]
		λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$f/10^{-4[b]}$	
Gasphase	0.000	374.3	56 ^[c]	3.10 ^[c]	444
CB7 ^[d]	(0.12) ^[e]	374.0	40	4.87	440
Perfluorhexan	0.159	376.3	105	6.79	442
Wasser	0.206	364.4	53	7.30	431
Acetonitril	0.212	378.0	117	8.96	430
<i>n</i> -Hexan	0.229	377.9	177	9.38	438
Isopropanol	0.231	374.7	101	9.89	431
Dichlormethan	0.255	377.4	126	10.33	432
Chloroform	0.267	376.6	129	11.11	432
Tetrachlorkohlenstoff	0.274	376.6	280	18.81	427
Benzol	0.295	378.8	274	15.82	430
Schwefelkohlenstoff	0.355	382.5	493	32.88	420

[a] Bei 293 K, $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. [b] Oszillatorstärke des n, π^* -Übergangs, $f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{300 \text{ nm}}^{410 \text{ nm}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$. [c] Aufgenommen bei 335 K; die Konzentration in der Gasphase wurde berechnet mit dem idealen Gasgesetz und der bekannten Druck-Temperatur-Abhängigkeit (B. S. Solomon, T. F. Thomas, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2249–2258). [d] Die Daten wurden unter Bedingungen quantitativer Komplexierung (>99.9%) aufgenommen (0.5 mM DBO und 4.0 mM CB7). Wie wir fanden, ist CB7, anders als CB6, auch ohne Zusatz eines Elektrolyten genügend wasserlöslich. [e] Interpolierter Wert, siehe Text.

Beziehungen zwischen den experimentellen Parametern und der Lösungsmittelpolarität oder -polarisierbarkeit, oder beidem, zu ergründen. Wir haben diese empfindliche und gut anerkannte Methode herangezogen, um die chemische Umgebung des CB7-Hohlraums zu charakterisieren, die der eingeschlossene DBO-Chromophor spürt. Unsere Solvatochromie-Studien^[8] in der Gasphase und in zehn Lösungsmitteln ergaben, dass das Absorptions- und das Fluoreszenzmaximum, der Extinktionskoeffizient ϵ und die Oszillatorstärke f , d. h. die integrierte Intensität der Absorption, alle von der Polarisierbarkeit P des Lösungsmittels abhängen (Tabelle 1 und Abbildung 1 a). Da die so genannte „Bulk“-Polarisierbarkeit vom Brechungsindex n des Lösungsmittels

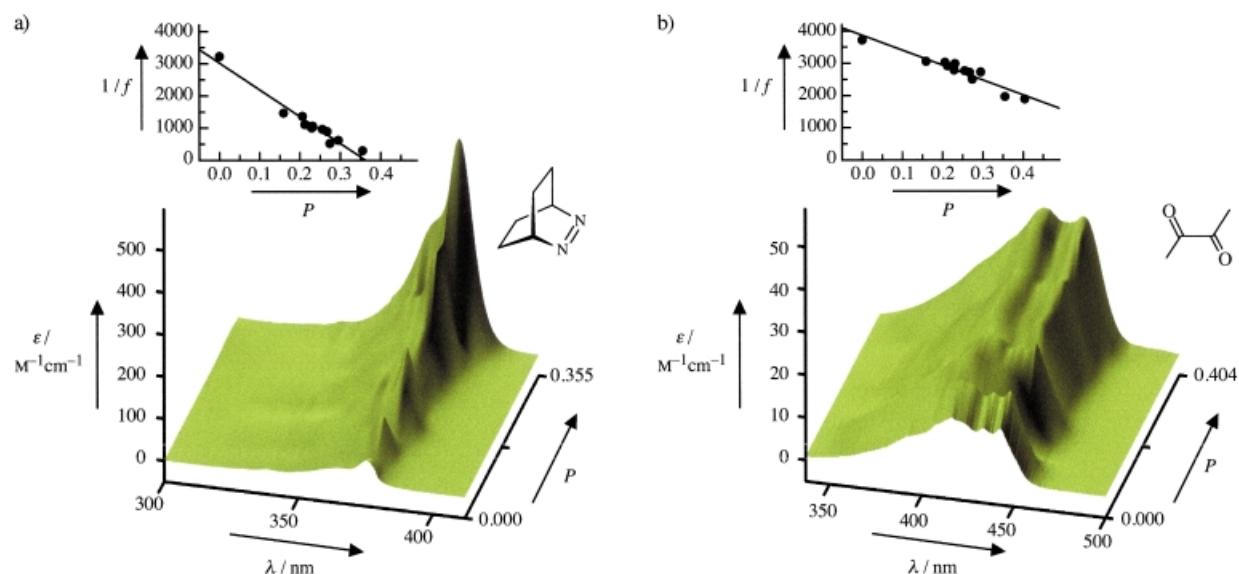


Abbildung 1. Konturplots der Absorptionsspektren von DBO (a) und Biacetyl (b) als Funktion der Polarisierbarkeit P des Lösungsmittels. Darüber sind jeweils die resultierenden Korrelationen der reziproken Oszillatorstärke $1/f$, d. h. der integrierten Intensität der Absorption, mit der Polarisierbarkeit gezeigt.

abhängt ($P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$), liegt auch eine Abhängigkeit der spektroskopischen Größen von n vor. Ein Zusammenhang mit der Polarität des Lösungsmittels wurde nicht gefunden. Der Trend der Oszillatorstärke in verschiedenen Lösungsmitteln ist am ausgeprägtesten, sie variiert in besonders systematischer Weise über eine ganze Größenordnung. Beispielsweise sind die beobachteten Oszillatorstärken in Perfluorhexan und Wasser, den Prototypen für unpolare und polare Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstanten 1.57 bzw. 80.2 bei 293 K), nahezu gleich, wie dies aufgrund der ähnlichen Polarisierbarkeiten erwartet wird. Perfluorhexan und Schwefelkohlenstoff sind hingegen beide unpolar, haben aber bekanntermaßen eine sehr niedrige bzw. hohe Polarisierbarkeit. Dementsprechend nehmen diese beiden Verbindungen in der Reihe der Lösungsmittel extreme Positionen ein, d. h., sie führen zur schwächsten bzw. stärksten Oszillatorstärke dieser Absorption. Bezüglich der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel kann der Unterschied zwischen n -Hexan und Benzol ebenfalls mit der größeren Polarisierbarkeit des aromatischen Lösungsmittels erklärt werden. Eine Korrelation mit der Polarisierbarkeit ist auch für die anderen solvatochromen Parameter, das Absorptions- und Fluoreszenzmaximum sowie den Extinktionskoeffizienten, zu erkennen (Tabelle 1). Allerdings ist bekannt, dass wasserstoffbrückenbildende Lösungsmittel zu einer zusätzlichen hypsochromen Verschiebung und zu einer Verbreiterung der Bande von n, π^* -Übergängen führen,^[6, 7] was die scheinbar zu niedrigen Werte für Wasser und Isopropanol erklärt. Die Einflüsse der Bandenverbreiterung und der zusätzlichen spektralen Verschiebung werden allerdings bei der Berechnung der Oszillatorstärke berücksichtigt.

Die beobachteten solvatochromen Effekte machen DBO zu einer exzellenten molekularen Sonde für die Polarisierbarkeit der chemischen Umgebung. Es fällt nun auf, dass die Oszillatorstärke von DBO im supramolekularen Komplex, d. h. im Inneren des CB7-Hohlraums, niedriger als in jedem Lösungsmittel ist. So ist die Oszillatorstärke in Wasser 50 % größer als die in CB7. Dies liefert einen spektroskopischen Beleg dafür, dass die Umgebung, die DBO in CB7 spürt, durch eine Polarisierbarkeit gekennzeichnet ist, die sogar noch kleiner als die in Perfluorhexan ist. Ein derartiger Einfluss eines Wirtmoleküls auf die Absorptionseigenschaften eines Gastes wurde bisher noch nicht beschrieben. In der Tat ähneln die photophysikalischen Eigenschaften von DBO im Inneren von CB7 eher denen in der Gasphase als denen in Lösung.

Wir finden eine gute lineare Korrelation zwischen der reziproken Oszillatorstärke von DBO und der Polarisierbarkeit ($1/f = 3020 - 8320P$, $r = 0.979$, $n = 11$, Abbildung 1 a).^[9, 10] Mit dieser Gleichung wird durch Interpolation für die Polarisierbarkeit des CB7-Hohlraums nicht unerwartet ein sehr kleiner Wert erhalten (0.12). Eine hohe Polarisierbarkeit entspricht einer hohen Elektronendichte mit leicht „beweglichen“ Elektronen im Molekül. Dies wird begünstigt durch Schweratome, unpolare σ - und insbesondere auch π -Bindungen sowie leicht ionisierbare freie Elektronenpaare. Aus diesem Grund sind Lösungsmittel mit Iod- und Phenylgruppen und in gewissem Maße auch solche mit C-H-Bindungen stark, solche mit O-H- oder C-F-Bindungen hingegen deutlich

weniger polarisierbar. Der CB7-Hohlraum enthält lediglich sehr polare Bindungen, keine leicht ionisierbaren Elektronenpaare und auch keine nach innen gerichtete C-H-Bindungen.^[5] Dies steht mit der außerordentlich geringen Polarisierbarkeit in Einklang, die von der Sonde detektiert wird.

Das Gegenteil trifft auf Hemicarceranden zu und auch auf Fullerene, die elektronreiche π -Systeme mit einer hohen Elektronendichte im Inneren des Hohlraums aufweisen. Eine hohe Polarisierbarkeit wird für diesen Typ von supramolekularen Wirten erwartet. Motiviert durch unsere Befunde für den CB7-Hohlraum haben wir auch die Charakteristika der Absorption und Phosphoreszenz von Biacetyl in der Gasphase und in elf Lösungsmitteln^[8] untersucht und mit den bekannten photophysikalischen Daten seines HC-Komplexes verglichen.^[3] Eine Beziehung zwischen der Oszillatorstärke der Absorption sowie dem Absorptions- und Phosphoreszenzmaximum und der Polarisierbarkeit besteht auch für Biacetyl (Tabelle 2 und Abbildung 1 b). Das kaum polarisierbare Perfluorhexan und das leicht polarisierbare Diiodmethan (welches aufgrund seiner starken UV-Absorption nicht für DBO untersucht werden konnte) geben den kleinsten bzw. größten Wert für Biacetyl.

Das besondere Verhalten von in HC eingeschlossenem Biacetyl wurde bereits in einer früheren Studie festgestellt,^[3] und eine Abhängigkeit des Phosphoreszenzverhaltens von der Polarität der Umgebung ergab sich aus einer Korrelation mit der Dielektrizitätskonstanten. Allerdings zeigt Tabelle 2, dass nicht eine Korrelation mit der Polarität besteht, sondern mit der Polarisierbarkeit. Auch die photophysikalischen Eigenschaften in der Gasphase (Tabelle 2) sind nicht länger überraschend,^[3] wenn man eine Korrelation mit der Polari-

Tabelle 2. Photophysikalische Eigenschaften von Biacetyl in verschiedenen Umgebungen.

Umgebung	$P^{[a]}$	Absorption			Phosphoreszenz λ_{\max} [nm]
		λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$f/10^{-4}^{[b]}$	
Gasphase	0.000	416.6	16.6 ^[c]	2.69 ^[c]	512
Perfluorhexan	0.159	418.5	20.1	3.27	514 ^[d]
Wasser	0.206	406.4	17.6 ^[e]	3.30 ^[e]	512
Acetonitril	0.212	415.9	19.8	3.43	515
n -Hexan	0.229	421.2	21.9	3.59	519
Isopropanol	0.231	419.9	19.2	3.35	518
Dichlormethan	0.255	419.8	22.2	3.62	518
Chloroform	0.267	420.8	22.2	3.68	519
Tetrachlorkohlenstoff	0.274	422.6	24.7	4.00	520
Benzol	0.295	422.1	22.5	3.67	521
Schwefelkohlenstoff	0.355	425.7	29.4	5.09	523
Diiodmethan	0.404	426.9	30.5	5.30	523
HC	(0.45) ^[f]	429 ^[g]	— ^[h]	— ^[h]	533 ^[g]

[a] Bei 293 K, $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$. [b] Oszillatorstärke des Übergangs im Sichtbaren, $f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{340\text{ nm}}^{500\text{ nm}} \epsilon(\nu) d\nu$. [c] Die Konzentration in der Gasphase

wurde berechnet mit dem idealen Gasgesetz und der bekannten Druck-Temperatur-Abhängigkeit (W. C. Neely, T. D. Hall, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 294–295). [d] Phosphoreszenz mit Benzophenon sensibilisiert. [e] Korrigiert bezüglich des Anteils an inaktivem Biacetylhydrat (68 %) (H.-J. Buschmann, H.-H. Fuldner, W. Knoche, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 41–44). [f] Extrapolierter Wert, siehe Text. [g] Aus Lit. [3], in Dichlormethan. [h] Die genaue Intensität der Absorption von Biacetyl in HC ist wegen der Überlappung mit Absorptionsbanden des Wirtes und möglicher Verunreinigungen schwer zu bestimmen (Z. S. Romanova, Dissertation, Bowling Green State University, USA, **1999**).

sierbarkeit und nicht mit der Polarität annimmt. Da die solvatochromen Effekte von Biacetyl im Inneren von HC selbst diejenigen in den am leichtesten polarisierbaren Lösungsmitteln übertreffen, kann man folgern, dass Biacetyl im HC-Hohlraum eine Polarisierbarkeit spürt, die sogar die von Diiodmethan übertrifft. Wieder werden lineare Korrelationen für die Oszillatorstärke ($1/f = 3870 - 4630P$, $r = 0.955$, $n = 12$, Abbildung 1b) und auch das Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 410.3 + 41.35P$, $r = 0.918$, $n = 11$, ohne den Wert für Wasser) erhalten, mit denen man eine sehr hohe Polarisierbarkeit von 0.45 für den HC-Hohlraum extrapolieren kann.

In der vorliegenden Studie wurden DBO und Biacetyl als solvatochrome Sonden für die Polarisierbarkeit der Umgebung etabliert.^[10] Es wurden Belege erhalten, dass Moleküle, die in den Hohlräumen von molekularen Containern eingeschlossen sind, je nach Wirtssystem außergewöhnlich niedrigen oder hohen Polarisierbarkeiten ausgesetzt sein können. CB7 hat eine sehr niedrige Polarisierbarkeit im Hohlraum, HC eine sehr hohe. Diese Ergebnisse stehen mit den chemischen Strukturen und geometrischen Besonderheiten dieser Wirte in Einklang.^[11] Die Hypothese,^[1, 2] dass sich diese Hohlräume wie eine neue Phase der Materie verhalten können, wird durch die unerwarteten, extremen Polarisierbarkeiten gestützt. Man kann nun die Frage stellen, in welchem Umfang derartige ungewöhnliche Polarisierbarkeiten im Zusammenhang mit supramolekularer Funktionalität genutzt werden können, um die photochemische oder thermochemische Reaktivität zu beeinflussen. Zunächst ist zu beachten, dass die Polarisierbarkeit ein wichtiger Faktor für die Bindungsstärken von Wirt-Gast-Komplexen ist.^[12] Auch wurde vorgeschlagen, dass die Polarisierbarkeit des Wirtes eine supramolekulare biomimetische Katalyse positiv beeinflusst.^[13] Das bedeutet, dass die Polarisierbarkeit des Wirtes ein wichtiges Kriterium für supramolekulares Design sein kann, was unsere Ergebnisse in einem neuen Licht erscheinen lässt. Markante Unterschiede in der so genannten „Mikro-umgebung“ in supramolekularen Assoziaten wurden häufig postuliert.^[14–16] Während die Polarität einer solchen Umgebung bereits in einigen Fällen mit Hilfe von etablierten Sonden charakterisiert wurde,^[17] kann die Polarisierbarkeit, die ebenso von Bedeutung sein kann, jetzt mit den hier eingeführten solvatochromen Sonden untersucht werden.

Eingegangen am 21. Juni 2001 [Z17336]

- [1] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [2] D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29–36.
- [3] F. Pina, A. J. Parola, E. Ferreira, M. Maestri, N. Armaroli, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12701–12703.
- [4] J. Kim, I. S. Jung, S. Y. Kim, E. Lee, J. K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540–541.
- [5] W. L. Mock in *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: F. Vögtle), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 477–493.
- [6] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, Royal Chemical Society, Cambridge, **1997**.
- [7] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [8] Die Lösungsmittel und Biacetyl wurden in der höchsten erhältlichen Reinheit von Fluka oder Aldrich bezogen. Diiodmethan und Schwefelkohlenstoff wurden zusätzlich unmittelbar vor Gebrauch durch Filtration über Aluminiumoxid bzw. Umkondensation im Vakuum

gereinigt. 3 mL der betreffenden Lösung wurden jeweils durch Einwaage von festem DBO (490 mg, 1.49 mm) in einem Aluminiumschiffchen oder Zugabe von flüssigem Biacetyl (3 μ L, 11.4 mm) mit einer kalibrierten Hamilton-GC-Spritze hergestellt. Drei wiederholte Messungen, Messungen bei einer doppelt so hohen Konzentration und Messungen mit frisch umkondensiertem Biacetyl gaben die gleichen Werte für ϵ und f innerhalb eines Fehlers von 3%. Die Messungen wurden mit einer 1-cm-Küvette durchgeführt, mit Ausnahme der Messung von DBO in der Gasphase (10-cm-Zelle). Die Emissionsspektren wurden mit einem FLS-900-Fluorimeter (Edinburgh Instruments) und die UV-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Lambda-19-Spektrophotometer (Auflösung 0.1 nm) aufgenommen. Die Lösungen wurden für die Lumineszenz- und Gasphasenexperimente über Gefrier-Auftau-Cyclen entgast. Die Spektren wurden bei 22 °C aufgenommen.

- [9] Eine Zunahme der Oszillatorstärke mit der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wurde auch für den verbotenen elektronischen Übergang in Singulett-Sauerstoff gefunden: M. Hild, R. Schmidt, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6091–6096.
- [10] Wir suchen den Ursprung für diese besondere solvatochrome Abhängigkeit der Oszillatorstärke von DBO und Biacetyl in einer Kombination von zwei Faktoren: dem verbotenen Charakter des elektronischen n, π^* -Übergangs und der geringfügigen Abnahme des Dipolmomentes, die mit der Anregung einhergeht. Gemäß den Fällen A–D der Theorie von Liptay (W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* **1966**, *21*, 1605–1618) erwartet man eine Zunahme der Oszillatorstärke mit zunehmendem Brechungsindex (Polarisierbarkeit) insbesondere für Chromophore mit einem kleinen Dipolmoment (Fall A). Dies trifft jedoch für DBO (Dipolmoment 3.5 Debye) und Biacetyl (ca. 1.0 Debye) nicht zu. Gemäß Liptay dominiert ferner für verbotene Übergänge (Fall B) eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten, die für DBO und Biacetyl nicht beobachtet wird. Eine umfassende theoretische Erklärung der gefundenen Solvatochromie steht somit zurzeit noch aus.
- [11] Das Phänomen extremer Polarisierbarkeiten trifft allerdings nicht auf alle Wirtmoleküle zu, sondern hängt von deren spezifischen Strukturen ab. So fällt die solvatochrome Verschiebung von DBO in Cyclodextrinen zwischen den für Wasser und Alkohole beobachteten Wert und weist auf eine ähnliche Polarisierbarkeit im Cyclodextrin-Hohlraum wie in einem 2:1-Methanol:Wasser-Gemisch hin. In unserer vorausgegangenen Arbeit (W. M. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8022–8032) haben wir diesen Effekt fälschlicherweise mit der Polarität in Verbindung gebracht.
- [12] R. Castro, M. J. Berardi, E. Cordova, M. Ochoa de Olza, A. E. Kaifer, J. D. Evanseck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10257–10268.
- [13] A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314–10321.
- [14] S. Gestermann, R. Hesse, B. Windisch, F. Vögtle in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki), VCH, Weinheim, **2000**, S. 187–198.
- [15] P. L. Wash, A. R. Renslo, J. J. Rebek, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1261–1262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1221–1222.
- [16] D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1353–1361.
- [17] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4375–4376.