

9. Zur Struktur des partiell aromatisierten Makrocyclus

Die Struktur von **59** im Kristall (Abb. 44) zeigt ein sehr flaches cyclophanartiges Molekül, bei dem die aromatischen Untereinheiten leicht gebogen sind. Der minimale Abstand der Benzo[k]fluorantheneinheiten beträgt 2.8 Å an den Termini, der maximale 4.1 Å in der Mitte des Moleküls. Die quartären Kohlenstoffatome der *ortho*-annelierten Naphthalineinheit liegen damit rund 1.3 Å über der Ebene, die durch die gesättigten C-Atome aufgespannt wird, die an die Benzo[k]fluorantheneinheit angrenzen. Diese Krümmung entspricht einem Radius von rund 33 Å.

Der Einfluß der Krümmung und der Nähe der aromatischen Untereinheiten auf die optischen Eigenschaften von **59** zeigt sich im Vergleich zur Modellverbindung **68** (Abb. 50). **68** war ausgehend von Acenaphthen **20** und **33** über eine vierstufige Synthese zugänglich.

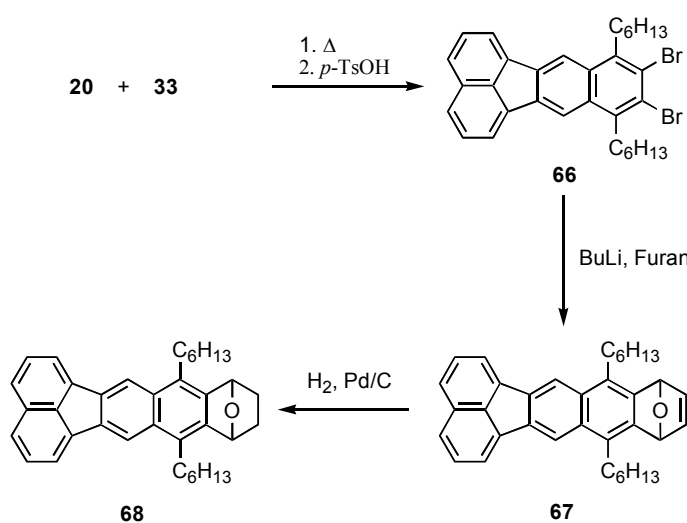


Abb. 50: Synthese der Modellverbindung **68**

Während **68** eine blaß gelbe Verbindung mit blauer Fluoreszenz ist, zeigt **59** eine grüne Fluoreszenz und hat eine gelbgrüne Farbe. Beide Verbindungen zeigen die Fluoreszenz auch als Feststoff. Dieser rein qualitative Vergleich wird durch die UV/Vis- (Abb. 51) und Fluoreszenzspektren (Abb. 52) quantifiziert. So ist λ_{max} von **59** um 20 nm bathochrom gegenüber **68** verschoben. Dies geht mit einer Verbreiterung der Banden im Vergleich zu **68** einher. Eine Beobachtung die z. B. auch für Phenathrenophane und Pyrenophane gemacht wurde.⁵⁸ Die bathochrome Verschiebung kann auf die transannulare Wechselwirkung der beiden aromatischen Untereinheiten von **59** und der damit

verbundenen Spannungszunahme zurückgeführt werden.⁵⁹ Die Wechselwirkung der Untereinheiten wird auch in den Fluoreszenzspektren deutlich, die für **68** die typische Schwingungsfeinstruktur eines Monomers zeigt, während das Spektrum von **59** eine deutlich unstrukturierte Fluoreszenzbande aufweist. Die Bande ist jedoch nicht so stark verbreitert, daß man hier von einer reinen Eximerbande sprechen kann.

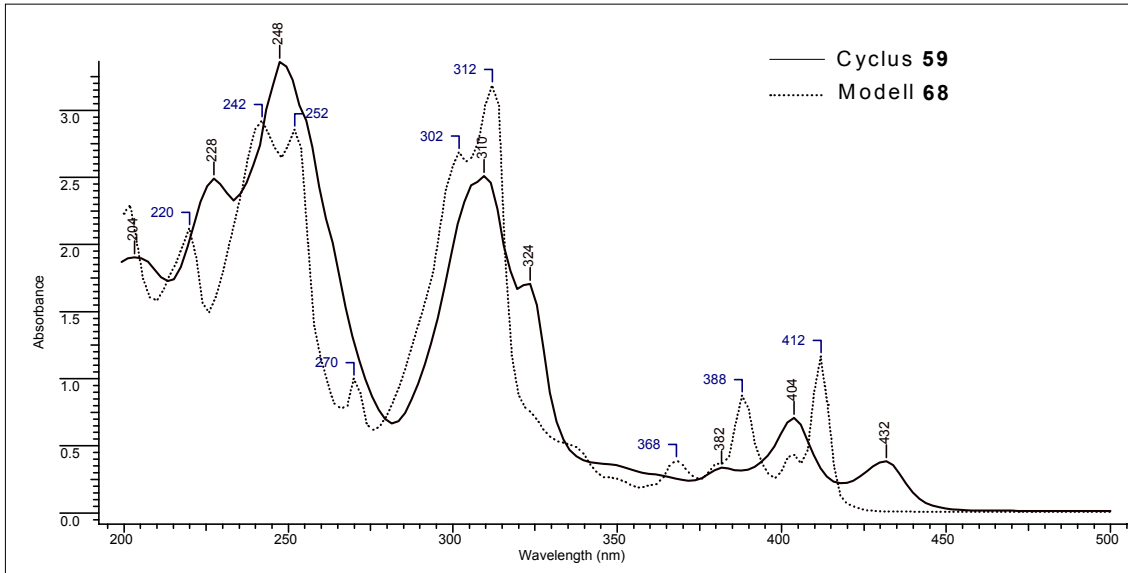


Abb. 51: UV/Vis-Spektren des Cyclus **59** und der Modellverbindung **68** in Hexan ($c = 2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l (**66**); $c = 1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l (**59**))

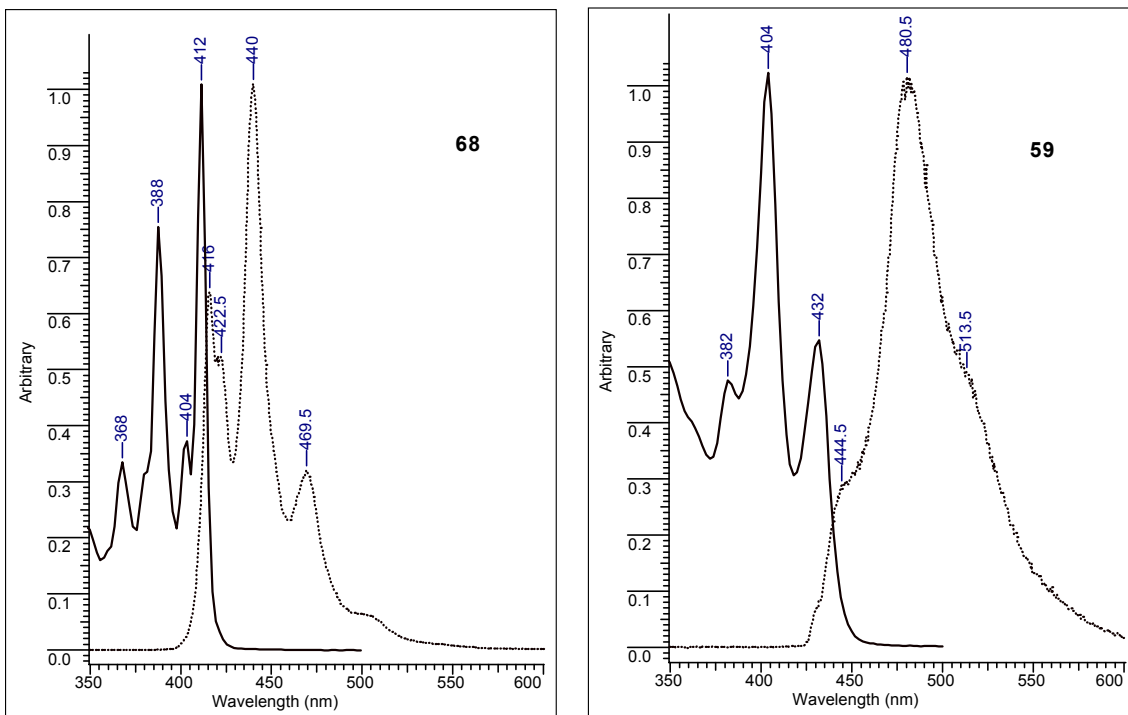


Abb. 52: Normierte Fluoreszenzspektren (gepunktete Linie) von **68** ($c = 2.5 \cdot 10^{-8}$ mol/l) **59** ($c = 1.2 \cdot 10^{-6}$ mol/l) in Hexan nach Einstrahlung mit λ_{\max} der UV/Vis-Spektren (durchgezogene Linie)