

Identifizierung von Triplettzuständen in Carotinoiden durch resonatorinterne Absorptionsspektroskopie und Messung verzögerter Fluoreszenz**

Hans Bettermann,* Lars Ulrich, Gabriele Domnick und Hans-Dieter Martin

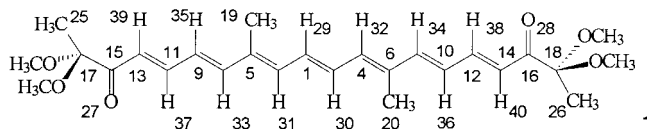
Carotinoide übernehmen in der Natur unter anderem folgende Funktionen: die Absorption von Sonnenenergie verbunden mit einem strahlungslosen Energietransfer zu Chlorophyll oder Bakteriochlorophyll zu Beginn der Photosynthese sowie das Quenchen der Singulett-sauerstoff-produzierenden Chlorophyll-Triplettzustände und des bereits gebildeten Singulett-sauerstoffs. Während diskutiert wird, wie und in welchem Umfang der Energietransfer von elektronisch angeregten Singulettzuständen eingeleitet wird,^[1] gilt es als gesichert, daß energetisch tieferliegende Triplettzustände vor Oxidation schützen.^[2] Trotz ihrer biologischen Bedeutung wurden nur wenige experimentelle Daten zu den Energien der Triplettzustände erhalten. Dies liegt hauptsächlich an den außerordentlich niedrigen Phosphoreszenzquantenausbeuten, die direkte Messungen nahezu ausschließen, so daß bisher nur in einer Publikation über Phosphoreszenzmessungen an β -Carotin berichtet wurde.^[3] Energien von Triplettzuständen wurden deshalb überwiegend indirekt durch Quench-Experimente,^[4] durch Extrapolationen,^[5] die auf Korrelationen zwischen Kettenlängen und Triplettenergien beruhen, sowie durch photoakustische Kalorimetrie^[6] ermittelt. Abschätzungen durch Extrapolation basierten auf der Messung der Triplettenergien kurzkettiger Polyene mit der Elektronenstoßspektroskopie^[7] in der Gasphase.

Im folgenden wird über Messungen durch resonatorinterne (intracavity) Absorptionsspektroskopie^[8] und Messungen der verzögerten Fluoreszenz berichtet, anhand derer die Energien der Triplettzustände in Carotinoiden direkt bestimmt werden können.

Bei der resonatorinternen Spektroskopie ist die Probe Teil eines Farbstofflaserresonators. Durch die Einführung einer lichtabsorbierenden Probe in den Laser wird die Zahl der Photonen im Resonator verringert, wodurch die Laserausgangsleistung stark herabgesetzt wird. Diese Minderung der Ausgangsleistung ist ein Maß für die Probenabsorption. Wird die Laserwellenlänge durch wellenlängenselektive Elemente innerhalb des Laserresonators durchgestimmt, ergibt die wellenlängenabhängige Laserleistungsänderung, bezogen auf das reine Lösungsmittel, ein Absorptionsspektrum.

Die Messungen wurden an 8,13-Dimethyl-2,2,19,19-tetramethoxycosa-4,6,8,10,12,14,16-heptaen-3,18-dion **1** durchgeführt. Diese Verbindung weist wie natürliche Carotinoide

eine isoprenoide Struktur auf und besticht im Vergleich zu diesen durch ihre hohe Photostabilität. Wie die natürlichen all-*trans*-Carotinoide ist **1** C_{2h} -symmetrisch, wie sich aus der Analyse der Infrarot- und Raman-Spektren ableiten läßt.



Vor der Messung optisch verbotener Übergänge ist es zweckmäßig, die Zahl der in Frage kommenden Zustände und deren Symmetrierassen zu bestimmen sowie die energetische Reihenfolge abzuschätzen. Dies geschah durch AM1-Rechnungen mit Konfigurationswechselwirkung (C.I. = 4, 70 verschiedene Orbitalbesetzungen). Analog zu den langkettigen all-*trans*-Polyenen^[9] folgen auf den elektronischen Grundzustand zwei elektronisch angeregte Triplettzustände, wobei die Energielücke von 1300 cm^{-1} zwischen dem T_2 -Zustand und dem ersten elektronisch angeregten Singulettzustand sehr klein ist.

Die Zustände $S_0(A_g) < T_1(11277\text{ cm}^{-1}, B_u) < T_2(20515\text{ cm}^{-1}, A_g) < S_1(21806\text{ cm}^{-1}, A_g) < S_2(23651\text{ cm}^{-1}, B_u) < T_3(30582\text{ cm}^{-1}, B_u)$, die aus einfach angeregten Orbitalbesetzungen gebildet werden, gehören zu Elektronenzuständen ungerader Symmetrierasse, während die verbleibenden Zustände aus doppelt angeregten Orbitalbesetzungen zusammengesetzt werden. Elektronenanregungen zwischen Zuständen ungleicher Parität sind optisch erlaubt und weisen große Extinktionskoeffizienten auf. Daher prägt der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang das UV-Vis-Absorptionsspektrum. Das erste Bandenmaximum liegt bei 20660 cm^{-1} ($S_0 \rightarrow S_2$: $\epsilon_{484\text{nm}} = 104000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ in CHCl_3).

Da Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität optisch verboten sind, erwartet man für den $S_0 \rightarrow S_1$ - und den $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang zunächst keine Extinktionswerte. Dieses Verbot kann durch vibronische Herzberg-Teller-Kopplung^[10] abgeschwächt werden, so daß auch diese Übergänge durch empfindliche Nachweismethoden zugänglich werden. Dabei koppelt im Falle von **1** ein Elektronenzustand der Symmetrierasse A_g mit nicht-totalsymmetrischen Elektronenzuständen der Rasse B_u . Diese Kopplung wird über b_u -Schwingungen vermittelt.

Zur Identifizierung der nicht-totalsymmetrischen b_u -Promoting-Moden wurden auf der Basis des genannten Rechenansatzes Schwingungsanalysen der elektronisch angeregten Zustände und des Grundzustandes vorgenommen. Die Rechnungen belegen, daß sich die Schwingungen der angeregten Elektronenzustände in ihren Frequenzen und in ihren Schwingungsformen nur geringfügig von denen des Grundzustandes unterscheiden. Daher wurden Grundzustandsschwingungen zur Analyse der vibronischen Übergänge verwendet. Die Schwingungen wurden anhand der berechneten Schwingungseigenvektoren nach Symmetrierassen charakterisiert. Im Bereich von 50 bis 1700 cm^{-1} konnten alle b_u -Fundamentalschwingungen im Infrarot- und alle a_g -Schwingungen im Raman-Spektrum beobachtet und den theoretisch

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bettermann, Dipl.-Chem. L. Ulrich
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Fax: (+49) 211-8115195
E-mail: betterma@uni-duesseldorf.de
Dipl.-Chem. G. Domnick, Prof. Dr. H.-D. Martin
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der
Universität Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

berechneten Moden direkt zugeordnet werden, ohne daß eine Skalierung der Schwingungsfrequenzen erforderlich war.

Die Energie des S_1 -Zustandes läßt sich aus Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren,^[11] die durch die Promoting-Moden gebildet werden, zwischen 15000 und 16000 cm^{-1} festlegen.

Abbildung 1 zeigt das Absorptionsspektrum von **1** aus resonatorinternen Messungen im Bereich von 15400 bis 16200 cm^{-1} .^[12] Im Spektrum sind zwei Bandenformen zu erkennen. Die vier breiten Banden bei 15356, 15552, 15773 und 16077 cm^{-1} werden von einer Folge schwächerer Übergänge begleitet. Drei dieser Übergänge (15356, 15773 und

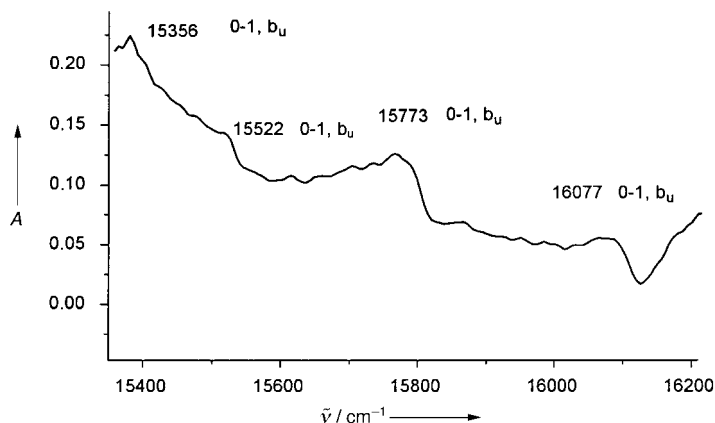


Abbildung 1. Absorptionsspektrum aus resonatorinternen Messungen mit **1** im Bereich 15400–16200 cm^{-1} . Zuordnung der einzelnen Banden zu b_u -Moden des S_1 -Zustandes (Bezeichnung, innere Koordinate (Anteil an PED [%], Anteil der Streckbewegung)): 15356 cm^{-1} : b_u 152 cm^{-1} , C47-H57 (15.2, 0.9), C47-H61 (12.4, 11.1); 15522 cm^{-1} : b_u 318 cm^{-1} , C18-C26 (6.8, 0.0), C17-C25 (6.7, 0.0); 15773 cm^{-1} : b_u 569 cm^{-1} , C18-O24 (5.6, 0.8), C17-O23 (5.6, 0.8); 16077 cm^{-1} : b_u 873 cm^{-1} , C4-H32 (17.0, 0.0), C3-H31 (17.0, 0.0).

16077 cm^{-1}) sind auch im Fluoreszenzanregungsspektrum als Ausgangspunkte von Lumineszenz vorhanden. Aufgrund des Fluoreszenzverhaltens und der Tatsache, daß die intensitätsstärkeren Übergänge Ursprünge von Teilspektren angeben, die aus der Kombination von Promoting-Moden mit total-symmetrischen Schwingungen resultieren, werden die Banden vibronischen Übergängen der Promoting-Moden zugeordnet.

Da sich in symmetrieverbotenen Übergängen der stets nicht detektierbare elektronische Ursprung über die Abfolge der Promoting-Moden erhalten läßt, ergab sich nach der Identifizierung der nicht-total-symmetrischen Moden aus dem IR-Spektrum der 0-0-Übergang zu 15204 cm^{-1} .

Während das $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrum bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (in Ethanol) aufgenommen wurde, ließen sich die Übergänge zwischen 14800 und 15500 cm^{-1} nur bei einer um etwa zwei Zehnerpotenzen höheren Konzentration ($4 \times 10^{-4} \text{ M}$) beobachten (Abbildung 2). Mit dem sich daraus ergebenden niedrigeren Extinktionskoeffizienten und in Übereinstimmung mit den oben genannten Rechnungen werden diese Banden dem $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang zugeordnet. Ein weiteres Indiz für den Triplettcharakter dieses angeregten Zustandes ergibt sich aus Lumineszenzmessungen. Wird kristallines **1** mit Licht eines Farbstofflasers zwischen 13700

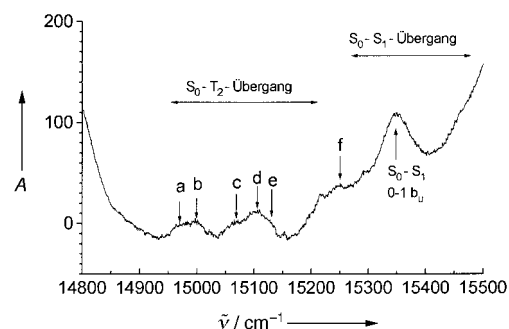


Abbildung 2. Absorptionsspektrum aus resonatorinternen Messungen mit **1** im Bereich 14800–15500 cm^{-1} ; a–f: vibronische $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergänge, siehe dazu Tabelle 1.

und 15200 cm^{-1} bestrahlt, sind drei vibronisch induzierte $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzbanden zwischen 15500 und 17000 cm^{-1} zu beobachten (Abbildung 3). Die gekennzeichneten Fußpunkte dieser breiten Banden fallen mit durch Herzberg-Teller-Kopplung induzierten vibronischen Übergängen aus dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrum zusammen.

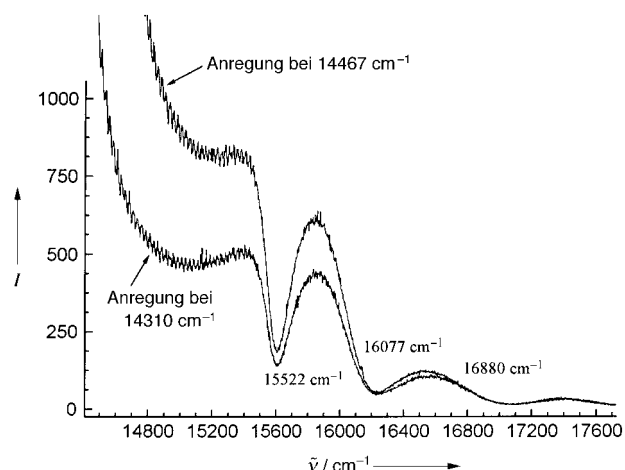


Abbildung 3. Spektrum der verzögerten Fluoreszenz, Anregung mit 3 mW bei 14310 und 14467 cm^{-1} . Intensitätsanstieg bei 14300 cm^{-1} : Rayleigh-Streuung; mit den Zahlen sind die Fußpunkte einzelner vibronisch induzierter Fluoreszenzbanden gekennzeichnet. Zuordnung der einzelnen Banden zu b_u -Moden des S_1 -Zustandes (Bezeichnung, innere Koordinate (Anteil an PED [%], Anteil der Streckbewegung)): 15522 cm^{-1} : b_u 318 cm^{-1} , C18-C26 (6.8, 0.0), C17-C25 (6.7, 0.0); 16077 cm^{-1} : b_u 873 cm^{-1} , C4-H32 (17.0, 0.0), C3-H31 (17.0, 0.0); 16880 cm^{-1} : b_u 1676 cm^{-1} , C15-O27 (29.1, 100), C16-O28 (25.6, 100).

Analog zum Fluoreszenzverhalten polykondensierter Kohlenwasserstoffe ist diese Emission durch Rekombination mobiler Triplettexzitonen als verzögerte Fluoreszenz vom P-Typ zu erklären.^[13] Da wegen der kleinen $S_1 \rightarrow S_0$ - und $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzquantenausbeuten sowie der hohen photochemischen Stabilität der überwiegende Teil der Anregung durch Intersystem-crossing-Prozesse zur Besetzung des T_1 -Zustandes führt (Regel von Ermolaev^[14]), ist eine genügend hohe Besetzung der T_1 -Zustände für die Rekombination zu erwarten. Der alternative E-Typ der verzögerten Fluoreszenz kann wegen der Energiedifferenz zwischen dem (berechneten) T_1 -Zustand und dem experimentell bestimmten S_1 -Zustand (3927 cm^{-1}) ausgeschlossen werden.

Da für den T_2 -Zustand A_g -Symmetrie ermittelt wurde, müssen $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergänge wiederum über Herzberg-Teller-Kopplung vibronisch induziert werden. Die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden a–f (Abbildung 2), deren Lagen über eine Bandenanalyse eindeutig ermittelt wurden, entsprechen angesichts der Wellenzahldifferenzen untereinander einer Folge von Schwingungen im IR-Spektrum (Tabelle 1). Andere Frequenzbereiche der nicht-totalsymmetrischen Schwingungen als die in Tabelle 1 dargestellten können aufgrund der im Infrarotspektrum auftretenden Gruppen von Übergängen und der Frequenzdifferenzen benachbarter IR-Übergänge ausgeschlossen werden. Alle Übergänge mit Ausnahme der Bande bei 15000 cm^{-1} lassen sich Fundamentalschwingungen zuordnen. Eine sinnvolle Kombinationsmode für diese Bande ergibt sich jedoch aus dem Paar $569 + 200\text{ cm}^{-1}$, da die Schwingung bei 569 cm^{-1} eine nicht-totalsymmetrische Mode ist, die als induzierende Mode bereits im $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrum identifiziert wurde. Die Mode bei 200 cm^{-1} ist aus Raman-Messungen eindeutig als totalsymmetrische Schwingung ausgewiesen. Zwei der zugeordneten Schwingungen lassen sich auch im $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrum beobachten ($872, 890\text{ cm}^{-1}$). Aus der gesamten Abfolge der in Tabelle 1 dargestellten Schwingungen kann der 0-0-Übergang des $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs zu 14233 cm^{-1} errechnet werden, was in guter Übereinstimmung mit der berechneten S_1-T_2 -Energiedifferenz steht. Aus den größten Beträgen der PED-Matrix (PED = potential energy distribution) ergibt sich, daß die induzierenden Moden vorwiegend Biegeschwingscharakter aufweisen. Die größten Elongationen finden dabei an den Endgruppen und durch C-H-Biegeschwingungen entlang der Kette statt. Geht man von der schwach S-förmigen Geometrie der Polyenkette in den Carotinoiden aus,^[15] erreicht man durch die aufgeführten Schwingungsbewegungen große Geometrieverzerrungen, die für eine Herzberg-Teller-Kopplung prädestiniert sind.

Die vorgestellten Absorptions- und Emissionsvorgänge lassen sich in einem Termschema (Abbildung 4) verdeutlichen. Ziel dieser Arbeit war es zu zeigen, daß Energien von Triplettzuständen in Carotinoiden, die für den Energietransfer und für den oxidativen Schutz im Vorfeld der Photosyn-

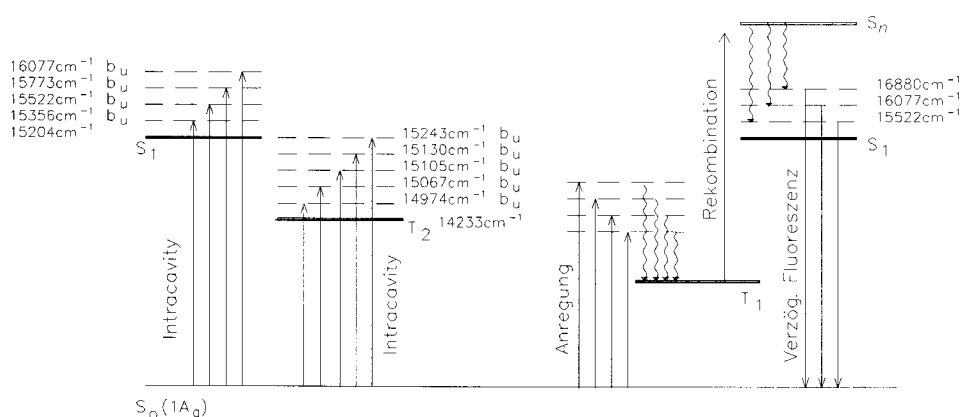


Abbildung 4. Termschema zur verzögerten Fluoreszenz mit experimentellen Energiedaten von **1**.

these wichtig sind, mit Hilfe der vorgestellten Methoden bestimmt werden können. In zukünftigen Arbeiten sollen diese Methoden auf die T_1 -Zustände natürlicher Carotinoide übertragen werden.

Experimentelles

Die Absorptionsspektren aus resonatorinternen Messungen wurden in einem Farbstofflaser (Spectra Physics, Modell 375; Rhodamin101 $14800\text{--}15750\text{ cm}^{-1}$; Pyridin1 $13800\text{--}14700\text{ cm}^{-1}$) mit einem um 50 cm verlängerten Resonator durchgeführt. Um Interferenzen auszuschalten, wurde die Probenküvette (Hellma 111-QS, 1 cm) zur Resonatorachse leicht geneigt und eine Aperturblende vor den Auskoppelspiegel gesetzt. Die Küvette wurde im Probenhalter so eingespannt, daß Positionsänderungen beim Füllen mit Lösungen ausgeschlossen waren. Die Anregungswellenlängen wurden resonatorintern über ein durchstimmbares Verlaufsfiler (freier Spektralbereich 100 THz) schrittmotorgesteuert in Schritten von 0.6 cm^{-1} eingestellt und mit einem Monochromator (Jobin Yvon, Modell THR1500, Brennweite 1.5 m) überprüft. Die Laserausgangsleistung wurde mit einer gleichmäßig ausgeleuchteten Photodiode (BPW20) gemessen, deren Analogsignale mit einem 16-Bit-Wandler digitalisiert wurden. Die durch Differenzbildung ermittelten Absorptionssignale betrugen $50\text{--}100$ Zählereignisse bei einem Rauschen von 4 Zählereignissen. Die Fluoreszenz- und Raman-Signale von kristallinem **1** wurden mit fokussiertem Licht des beschriebenen Farbstofflasers angeregt, mit einem Czerny-Turner-Doppelmonochromator (Jarrell Ash, Modell 25–400, fokale Länge 1 m , spektrales Auflösungsvermögen bei 16000 cm^{-1} eingestellt auf 20 cm^{-1}) spektral zerlegt und mit einem Photomultiplier (RCA C31034) im Photonen-zählmodus (16-Bit-Auflösung) gemessen.^[16] Die Tieftemperatur-IR-Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Bruker IFS113) durchgeführt. Die Synthese von **1** wurde in Lit. [17] beschrieben.

Eingegangen am 24. August 1998,

veränderte Fassung am 26. Januar 1999 [Z12316]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2573–2576

Tabelle 1. Nicht-totalsymmetrische Moden zur Herzberg-Teller-Kopplung aus dem S_0-T_2 -Spektrum (Abbildung 2). Die Zuordnung ergibt für den 0-0-Übergang des S_0-T_2 -Übergangs 14233 cm^{-1} .

Nr.	Intracavity [cm^{-1}]	T_2 -Moden [cm^{-1}]	IR-Übergänge [cm^{-1}]	Zuordnung: innere Koordinate (Anteil an PED [%], Anteil der Streckbewegung)
a	14974	741	733	C18-O22 (5.8, 7.6), C16-O28 (5.7, 3.5)
b	15000	767	569	C18-O24 (5.6, 0.8), C17-O23 (5.6, 0.8)
			+ 200	C26-H54 (6.0, 5.3), C25-H53 (5.5, 5.4)
c	15067	834	826	C9-H35 (21.1, 0.0), C10-H36 (20.4, 0.0)
			836	C2-H30 (15.0, 0.0), C1-H29 (15.0, 0.0)
d	15105	872	872	C4-H32 (17.0, 0.0), C3-H31 (17.0, 0.0)
e	15130	897	890	C13-H39 (24.3, 0.0), C14-H40 (20.8, 0.0)
f	15243	1010	1010	C26-H52 (23.5, 20.8), C26-H54 (12.9, 3.6)

Stichwörter: Carotinoide • Fluoreszenzspektroskopie • Laser-Spektroskopie • UV/Vis-Spektroskopie

- [1] H. A. Frank, R. Farhoosh, R. Gebhard, J. Lutgenburg, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 207, 88.
 [2] H. A. Frank, R. J. Cogdell in *Carotenoids in Photosynthesis* (Hrsg.: A. Young, G. Britton), Springer, London, **1992**.
 [3] G. Marston, T. G. Truscott, R. P. Wayne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4059.
 [4] R. Bensasson, E. J. Land, B. Maudinas, *Photochem. Photobiol.* **1976**, 23, 189.
 [5] P. Mathis, J. Kleo, *Photochem. Photobiol.* **1973**, 18, 343.
 [6] J. E. Lewis, Dissertation, Arizona State University, **1993**.
 [7] R. McDiarmid, J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4192.
 [8] H. Bettermann, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50, 1073.
 [9] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulten in *Excited States Vol. VI* (Hrsg.: E. Lim), Academic Press, New York, **1982**, S. 86.
 [10] G. Herzberg, W. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 21, 410.
 [11] M. Bienioschek, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1995**.
 [12] W. Bouschen, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, **1996**.
 [13] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York, **1970**.
 [14] V. L. Ermolaev, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* **1963**, 80, 333.
 [15] S. Saito, M. Tasumi, *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14, 310.
 [16] H. Bettermann, I. Dasting, W. Rauch, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1564.
 [17] H. Bettermann, M. Bienioschek, H. Ippendorf, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1042.

Supramolekulare Isomerie in Caviplexen**

Shihong Ma, Dmitry M. Rudkevich und Julius Rebek, Jr.*

Molekül-in-Molekül-Komplexe können subtile stereochemische Beziehungen zwischen Wirt und Gast aufweisen. In Komplexen, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, wie es bei Carceplexen und Cryptophanen der Fall ist,^[1] kann ein paßgerechtes Ineinanderliegen von Wirt und Gast die molekularen Bewegungen so weit einschränken, daß mehrere Isomere – bedingt durch verschiedene Orientierungen des Gastmoleküls im Inneren des Wirtes – unterschieden werden können (Abbildung 1).^[2] In durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Komplexen, z.B. den durch Selbst-

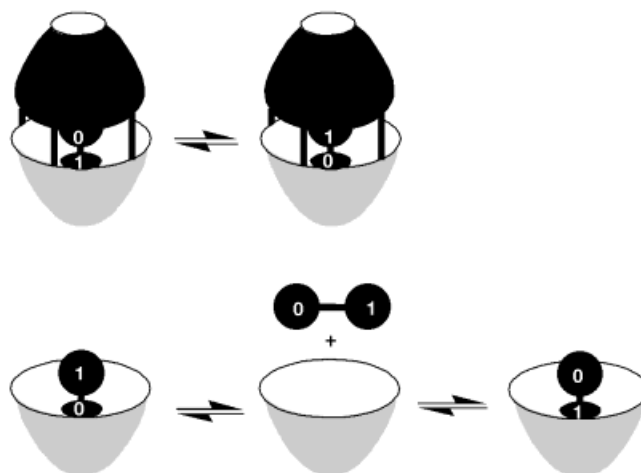


Abbildung 1. Oben: Stereoisomerie in Carceranden (Carceroisomerie). Unten: Stereoisomerie in Cavitanden. Die Zahlen 0 und 1 bezeichnen die beiden unterschiedlichen Enden des Gastmoleküls.

organisation entstandenen molekularen Kapseln,^[3] tritt eine ähnliche Art von Diastereomerie auf.^[4]

In offenen Hohlraumstrukturen, die bei Cyclodextrinen, Cyclophanen und Cavitanden vorliegen, ist diese Art von Stereoisomerie schwieriger nachzuweisen.^[5, 6] Die kinetischen Stabilitäten der Komplexe sind gering, und ein Austausch der Gastmoleküle erfolgt in der Regel in bezug auf die Zeitskala eines Spektrometers rasch. Vor kurzem beschrieben wir eine Ausnahme hiervon: Auf Resorcinaren aufgebaute Cavitanden bilden trotz ihrer offenen Enden und ihrer niedrigen Bindungsaffinität Komplexe von hoher kinetischer Stabilität (Abbildung 2).^[7] Wir berichten hier über die mit ihrer Stereoisomerie verbundenen Bindungseigenschaften.

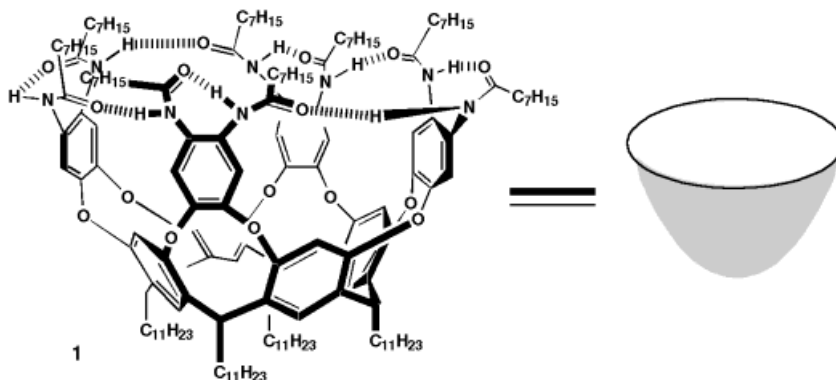


Abbildung 2. Valenzstrichdarstellung (links) und Schemazeichnung des Cavitanden **1** (rechts). Die gestrichelten Linien bezeichnen Wasserstoffbrückenbindungen.

[*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., Dr. S. Ma, Prof. Dr. D. M. Rudkevich
 Skaggs Institute for Chemical Biology
 and Department of Chemistry
 The Scripps Research Institute, MB-26
 10550 North Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)
 Fax: (+1) 619-784-2876
 E-mail: jrebek@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und von den National Institutes of Health gefördert. Wir danken Dr. Fabio C. Tucci für experimentelle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Der Cavitand **1** weist einen tiefen Hohlraum auf, der durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufrechterhalten wird (Abbildung 2).^[7] Passende Gastmoleküle werden im Hohlraum gebunden. Beim Ein- und Austreten faltet sich die vasenförmige Struktur von **1** zu einer drachenförmigen auf. Dabei werden vier interanulare H-Brücken gelöst, und der siebengliedrige Ring wird invertiert. Ein eingeschlossenes Gastmolekül wird so für Moleküle aus der umgebenden Lösung zugänglich und kann das supramolekulare Gegenstück einer Substitutionsreaktion eingehen. Der gesamte