

Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (SCHAKAL-Plot). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P4-Al 2.441(3), C3-A1 2.038(6), P1-C1 1.713(6), P2-C2 1.853(6), P1-C3 1.813(6), P3-C4 1.651(6), P3-P1 2.235(2), C2-A1 2.039(6), P4-C1 1.743(6), P1-C2 1.834(6), P2-C3 1.868(6), P2-C4 1.917(6); C1-P1-P3 122.2(2), C3-P2-C2 78.2(3), C4-P2-C3 98.8(3), C1-P4-A1 95.5(2), C3-A1-P4 95.5(2), P2-C2-P1 86.1(3), A1-C2-P2 89.5(3), P2-C3-P1 86.3(3), A1-C3-P2 89.1(3), P3-C4-P2 116.9(3), C2-P1-P3 103.5(2), C2-P1-C1 120.1(3), C3-P1-P3 103.1(2), C3-P1-C1 119.3(3), C4-P2-C2 100.2(3), C4-P3-P1 88.6(2), C2-A1-P4 96.7(2), C3-A1-C2 70.2(2), P4-C1-P1 105.0(3), A1-C2-P1 81.8(2), A1-C3-P1 82.3(2).

Spätestens nach dessen analoger 1,2-Addition an ein weiteres Äquivalent **1** muß sich die Reaktion verzweigen.

Daß **4** nur ein Äquivalent, **3** dagegen zwei Äquivalente Lewis-Säure enthält, muß man der blockierenden Wirkung der Lewis-Base Diethylether zuschreiben.

Arbeitsvorschriften

3: Zur Lösung von Triethylaluminium (0.23 g, 2.0 mmol) in *n*-Hexan (3 mL) tropft man unter Rühren bei -50°C (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß) die Lösung des Phosphaalkins **1** [15] (0.35 g, 3.5 mmol) in *n*-Hexan (3 mL). Nach Auftauen auf 25°C während 12 h wird bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar eingedampft und der Rückstand bei -78°C in wenig *n*-Hexan zur Kristallisation belassen. Ausbeute: 0.48 g (91%) farblose Kristalle; Schmp. 175°C .

4: Zur Lösung von Triethylaluminium (0.11 g, 1.0 mmol) in Diethylether (3 mL) tropft man unter Rühren bei -78°C (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß) die Lösung des Phosphaalkins **1** [15] (0.40 g, 4.0 mmol) in Diethylether (3 mL). Auftauen auf 25°C während 12 h und Eindampfen bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar nach weiteren 36 h liefert ein rötlich-braunes Öl. Ausbeute: 0.38 g (74%); aus wenig *n*-Hexan oder Diethylether rötlich-braune Kristalle vom Schmp. 168°C .

Eingegangen am 12. Februar 1994 [Z 6688]

- [1] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.
- [2] 2-(1-Adamantanyl)-1-phosphaacetylen (**1**, 1-Ad statt tBu) reagiert analog mit Triethylaluminium; dies gilt auch für Umsetzungen von **1** mit Trimethyl- und Tri-*n*-propylaluminium. – **3**: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -151.0$ bis -136.8 (dd, $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 152.4$ –162.8, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 21.9$ –33.4 Hz, P3), -75.0 bis -59.9 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 152.4$ –162.8 Hz, P2), -27.9 bis $+0.6$ (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 21.9$ –33.4 Hz, P7).
- [3] J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, 1987.
- [4] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; **3**: $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{Al}_2\text{P}_3$, $M = 528.6$ (aus *n*-Hexan umkristallisiert): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.433(1)$, $b = 17.290(2)$, $c = 15.830(2)$ \AA ; $\beta = 96.48(1)^\circ$; $V = 3109(1)$ \AA^3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.129 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 23.8 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 1088$; Meßtemperatur $T = -150^\circ\text{C}$; 4615 unabhängige Reflexe wurden gemessen, von denen 4152 mit $F^2 \geq 3.0 \sigma(F^2)$ beobachtet und zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. Anzahl der Parameter 289. Das endgültige Strukturmodell konvergiert bei $R = 0.033$ und $R_w = 0.061$ und zeigt in der Differenz-Fourier-Synthese ein Maximum von $0.31(5) \text{ e\AA}^{-3}$ und ein Minimum von $0.00(5) \text{ e\AA}^{-3}$. Die Lagen der H-Atome wurden geometrisch berechnet und im letzten Zyklus der Kleinste-Quadrat-Verfeinerung berücksichtigt.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58074 angefordert werden.
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jonas, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. C. Bott, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1504–1505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1409–1410; J. F. Janik, E. N. Duebler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, *8*, 506–514.

- [7] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [8] Zur NMR-Spektroskopie von Phosphaalkinen siehe K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1990, S. 463 ff.
- [9] E. Breitmeier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1987, S. 247 ff.
- [10] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275–2284; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrila, *ibid.* **1981**, *114*, 1428–1441.
- [11] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Vollmatrix-Verfeinerung; **4**: $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{Al}_2\text{P}_4$; $M = 514.8$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.10(1)$, $b = 16.58(1)$, $c = 18.31(3)$ \AA ; $\beta = 92.32(7)^\circ$; $V = 3063(6)$ \AA^3 ; $\mu = 2.9 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 1216$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.220 \text{ g cm}^{-3}$; 5371 Reflexe wurden gemessen, von denen 3210 mit $I > 2\sigma(I)$ beobachtet und zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. Anzahl der Parameter 343. Das endgültige Strukturmodell konvergiert bei $R = 0.0852$ und $R_w = 0.0662$ und zeigt in der Differenz-Fourier-Synthese ein Maximum von 0.41 e\AA^{-3} und ein Minimum von -0.37 e\AA^{-3} . Die Lagen der H-Atome wurden mit einem fixierten C-H-Abstand von 1.08 \AA und gruppenweise gleichen Temperaturfaktoren berechnet. Die größte effektive Standardabweichung lag bei 0.206.
- [12] Abweichungen von einer durch die zuvor genannten Atome definierten Kleinste-Quadrat-Ebene sind kleiner als 0.011 \AA .
- [13] R. Hoffmann, D. B. Boyd, S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3929–3936.
- [14] R. Appel in Lit. [8], S. 160, zit. Lit.
- [15] Synthesen von **1** in Lit. [8], S. 59–63; optimale Ausbeuten liefert die Vorschrift von W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.

Lumineszierende Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe eines verzweigten makrocyclischen Liganden mit 2,2'-Bipyridineinheiten im Makrocyclus und Phosphinsäureestereinheiten in den Seitengruppen**

Nanda Sabbatini*, Massimo Guardigli, Fabrizio Bolletta, Ilse Manet und Raymond Ziessel*

Lanthanoid-Ionen, insbesondere Eu^{3+} und Tb^{3+} , interessieren als lumineszierende Spezies für Fluoreszenz-Immunoassays (FIAs), denn die lange Lebensdauer ihrer emittierenden Zustände ermöglicht es, die Empfindlichkeit dieser Assays über zeitaufgelöste Messungen zu steigern^[1]. Die Ionen Eu^{3+} und Tb^{3+} haben jedoch niedrige Absorptionskoeffizienten^[2], so daß ihre direkte Anregung nur geringe Lumineszenzintensitäten ergibt. Zur Überwindung dieses Problems wurden Komplexe aus diesen Ionen und starken Chromophoren als Liganden hergestellt, bei denen ein Energietransfer vom angeregten Liganden zum Metall-Ion eine intensive Lumineszenz bewirkt.

Eu^{3+} -Chelatkoplexe waren die ersten im Hinblick auf Anwendung als Lumineszenzmarker untersuchten Lanthanoidkomplexe^[3]. Diese Verbindungen werden in großem Umfang in handelsüblichen FIA-Ausrüstungen verwendet, aber ihr praktischer Nutzen wird eingeschränkt durch a) die Benutzung zweier Chelatliganiden, b) die Unlöslichkeit des lumineszierenden Chelatkoplexes in Wasser, dem für den FIA relevanten Lösungsmittel, und c) die Notwendigkeit, das chelatisierte Ion vor der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu schützen^[3].

[*] Prof. Dr. N. Sabbatini, Dipl.-Chem. M. Guardigli, Prof. Dr. F. Bolletta, Dipl.-Chem. I. Manet
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università degli Studi di Bologna
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. +51/259-456

Dr. R. Ziessel
Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg
[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (Italien) und vom Centre National de la Recherche Scientifique (Frankreich) gefördert.

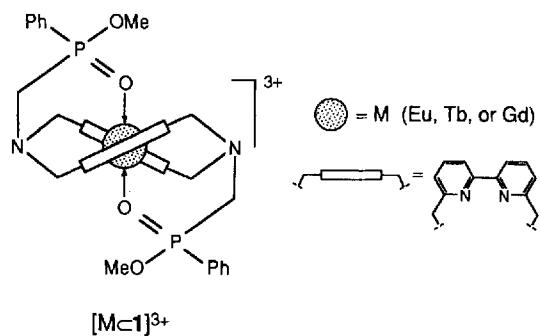
Eine neuere Strategie zum Einsatz von Lanthanoid-Ionen in FIAs basiert auf ihrer Komplexierung durch käfigartige Liganden, die chromophore Gruppen enthalten. Damit soll erreicht werden, daß diese Assays einfacher durchzuführen sind, indem Verbindungen verwendet werden, die zugleich löslich und kinetisch stabil in Wasser sind und bei denen das eingeschlossene Metall-Ion abgeschirmt ist und eine intensive Lumineszenz aufweist. Unter den bisher untersuchten Komplexen haben solche mit verzweigten makrocyclischen Liganden, die 2,2'-Bipyridin(bpy)- und 1,10-Phenanthrolin-Chromophore enthalten, dank hoher molarer Extinktionskoeffizienten und wirksamer Abschirmung des eingeschlossenen Metall-Ions besondere Aufmerksamkeit erregt^[4]. In dieser Verbindungsklasse zeigt nur der Eu³⁺-Komplex des Liganden mit zwei bpy-Einheiten im Makrocyclus und zwei weiteren in den Seitengruppen in Wasser eine Lumineszenz mit einer für FIA-Anwendungen brauchbaren Intensität^[4a, 5]; er zersetzt sich jedoch beim Einsatz in immunologischen Analysen, höchstwahrscheinlich wegen der schwachen Koordination der bpy-Einheiten in den Seitenarmen an das Metallzentrum. Die Einführung von Seitenarm-Einheiten mit höherer Affinität zu Lanthanoid-Ionen ist daher eine wichtige Aufgabe.

Wir stellen nun den neuartigen, verzweigten makrocyclischen Liganden **1** vor, der zwei bpy-Einheiten im Makrocyclus und

Phosphinsäureester-Einheiten in den Seitenarmen enthält und beschreiben dessen Synthese sowie die der Komplexe [M \subset **1**]³⁺ (M = Eu, Tb oder Gd) und ihre photophysikalischen Eigenchaften.

Der Ligand **1** fiel bei der Synthese als Diastereomerengemisch an. Zur Herstellung von **1** wurde direkt der bpy-Makrocyclus (H anstelle der Phosphinsäureester-Einheit)^[6] mit Paraformaldehyd und Phenylphosphonigsäuredimethylester PhP(OMe)₂ in wasserfreiem Milieu gemäß einem bekannten^[7] Verfahren umgesetzt (Ausbeute: 45%; FAB-MS: 731 [M⁺ + H]). Die Komplexe [M \subset **1**]³⁺ (M = Eu, Tb oder Gd) wurden wie beschrieben^[8] synthetisiert: [Eu \cdot **1**]Cl₃ · 3H₂O (Ausbeute: 78%; FAB-MS: 953 [M⁺ - Cl]), [Tb \subset **1**]Cl₃ · 2H₂O (Ausbeute: 76%; FAB-MS: 959 [M⁺ - Cl]) und [Gd \subset **1**]Cl₃ · 3H₂O (Ausbeute: 79%; FAB-MS: 958 [M⁺ - Cl]). Die FT-IR-Spektren dieser Komplexe zeigen eine deutliche Erniedrigung (um 17 cm⁻¹) der Frequenz der (P=O)-Streckschwingung, was für die erwartete starke Wechselwirkung dieser Gruppe mit dem Metallzentrum spricht^[9].

bpy-Makrocyclus (H anstelle der Phosphinsäureester-Einheit)^[6] mit Paraformaldehyd und Phenylphosphonigsäuredimethylester PhP(OMe)₂ in wasserfreiem Milieu gemäß einem bekannten^[7] Verfahren umgesetzt (Ausbeute: 45%; FAB-MS: 731 [M⁺ + H]). Die Komplexe [M \subset **1**]³⁺ (M = Eu, Tb oder Gd) wurden wie beschrieben^[8] synthetisiert: [Eu \cdot **1**]Cl₃ · 3H₂O (Ausbeute: 78%; FAB-MS: 953 [M⁺ - Cl]), [Tb \subset **1**]Cl₃ · 2H₂O (Ausbeute: 76%; FAB-MS: 959 [M⁺ - Cl]) und [Gd \subset **1**]Cl₃ · 3H₂O (Ausbeute: 79%; FAB-MS: 958 [M⁺ - Cl]). Die FT-IR-Spektren dieser Komplexe zeigen eine deutliche Erniedrigung (um 17 cm⁻¹) der Frequenz der (P=O)-Streckschwingung, was für die erwartete starke Wechselwirkung dieser Gruppe mit dem Metallzentrum spricht^[9].



Wurden die Eu³⁺-, Tb³⁺- und Gd³⁺-Komplexe mehrere Tage in Wasser aufbewahrt, so änderten sich ihre photophysikalischen Eigenschaften nicht, was zeigt, daß die Komplexe in diesem Lösungsmittel kinetisch inert sind. Die Absorptionsspektren der Komplexe (Abb. 1) zeichnen sich durch intensive

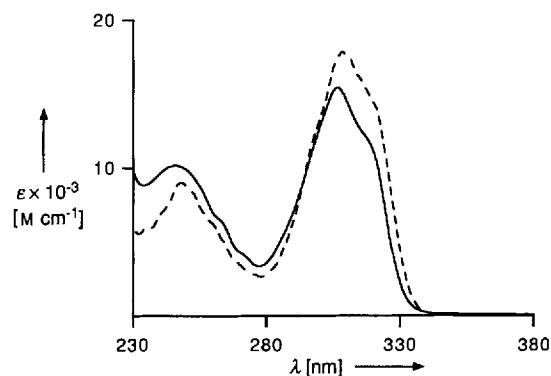


Abb. 1. Absorptionsspektrum (—) und Lumineszenz-Anregungsspektrum (---) von [Eu \subset **1**]³⁺ in Wasser (ähnliche Absorptions- und Anregungsspektren wurden für [Tb \subset **1**]³⁺ und [Gd \subset **1**]³⁺ bzw. für [Tb \subset **1**]³⁺ erhalten).

Banden im UV-Bereich aus. In Analogie zu anderen Lanthanoidkomplexen mit von bpy abgeleiteten Liganden^[4a] wurden diese Banden π - π^* -Übergängen der bpy-Einheiten zugeordnet; bei der Komplexierung tritt eine leichte Rotverschiebung dieser Banden ein. (Tabelle 1). Die Schultern bei 250 bis 280 nm entsprechen der schwachen Absorption der Phenylgruppen. Ein Vergleich des Absorptionsspektrums mit dem Lumineszenz-Anregungsspektrum (Abb. 1) des Metalls, das nach Anregung der Liganden erhalten wird, zeigt, daß ein Energietransfer vom angeregten Liganden zum emittierenden Metall-Ion stattfindet; der angeregte, emittierende Zustand des Metalls wird offensichtlich mit Hilfe der Absorption der bpy-Einheiten besetzt, während eine Beteiligung der Phenylgruppen nicht eindeutig feststellbar ist.

Um das Verhalten der angeregten Zustände des Liganden beim Energietransfer zu klären, wurden die Eigenschaften des untersten angeregten Singulett- und des untersten angeregten Tripletzustandes des Liganden untersucht. Diese Zustände sind den bpy-Einheiten zuzuordnen. Die Lebensdauer des angeregten Singulettzustands und die Fluoreszenzquantenausbeute der Liganden in den Gd³⁺-, Tb³⁺- und Eu³⁺-Komplexen wurden gemessen (Tabelle 1). Die Ergebnisse zeigen, daß die Fluoreszenz-Quantenausbeute bei [Tb \subset **1**]³⁺ und [Eu \subset **1**]³⁺ ca. zweibzw. 50mal geringer als bei [Gd \subset **1**]³⁺ ist. Dies könnte auf einen Energietransfer vom untersten angeregten Singulettzustand des Liganden zum Eu³⁺- bzw. Tb³⁺-Ion hinweisen. Ein solcher Prozeß müßte, wie sich aus den in Tabelle 1 gezeigten Fluoreszenz-Quantenausbeuten berechnen läßt, mit Geschwindigkeitskonstanten von über 10⁹ s⁻¹ für [Tb \subset **1**]³⁺ und 10¹⁰ s⁻¹ für [Eu \subset **1**]³⁺ ablaufen. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob diese Werte vernünftig sind, denn der einzige verfügbare Wert für einen ähnlichen Prozeß bezieht sich auf einen Energietransfer mit Beteiligung des Liganden^[10]. Schließlich sollte erwähnt werden, daß die geringere Quantenausbeute bei [Eu \subset **1**]³⁺ im Vergleich zu [Tb \subset **1**]³⁺ auf einer strahlungslosen Desaktivierung des Liganden im angeregten Singulettzustand zu niedrig liegenden LMCT-Niveaus beruhen kann (LMCT: Ligand-Metall-Charge-Transfer, Elektronenübergang vom Liganden zum Metall)^[4, 11].

Tabelle 1. Daten zu Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Liganden **1** und der entsprechenden Lanthanoid-Komplexe [a].

Verb.	Absorption (Grundzustand) $\lambda_{\max} \cdot \varepsilon_{\max}$ [nm, M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	Fluoreszenz			Triplett-Triplett-Absorption λ_{\max} [nm]	τ [b] [ns]	Φ [c]	Phosphoreszenz λ_{\max} [nm]	τ [b] [s]
			τ [b]	[ns]	Φ [c]					
1 [d]	299, 21 200 245, 16 100	396	4		1×10^{-2}	360 [e]		1.6×10^{-5} [e]	475 [f] (445 [g])	1.6 [f]
[Gd \subset 1]³⁺	306, 14 200 245, 9 800	353	≈ 1		5×10^{-3}	375		0.36×10^{-5} 1.5×10^{-5} [e]	493 [h] (465 [g]) 495 [e] [i]	1×10^{-3} [h] 1.8×10^{-5} [e]
[Tb \subset 1]³⁺	306, 15 300 246, 10 100	350	< 1		2×10^{-3}	[i]				
[Eu \subset 1]³⁺	307, 15 100 246, 9 900	≈ 360	< 1		$\approx 10^{-4}$	[i]				

[a] In luftgesättigter wässriger Lösung bei 300 K, sofern nicht anders vermerkt. [b] Meßgenauigkeit $\leq 10\%$. [c] Meßgenauigkeit $\approx 30\%$. [d] In luftgesättigtem Methanol bei 300 K, sofern nicht anders vermerkt. [e] In entgaster Lösung. [f] In Butyronitril bei 77 K. [g] Energierichste Teilstruktur des Phosphoresenzspektrums. [h] Bei 77 K. [i] Nicht beobachtet.

Der unterste angeregte Triplettzustand des Liganden wurde anhand der bpy-Phosphoreszenz und der Triplett-Triplett-Absorption der Komplexe $[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$, $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ und $[\text{Gd} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ untersucht. Diese beiden Größen konnten für $[\text{Gd} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ bestimmt werden, nicht aber für $[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ und $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ (Tabelle 1). Da die Energie des untersten angeregten Triplettzustandes $-21\,500 \text{ cm}^{-1}$, ermittelt aus dem energiereichsten Anteil der Phosphoreszenz von $[\text{Gd} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ (Tabelle 1) – oberhalb der emittierenden Zustände 5D_0 (Eu^{3+}) und 5D_4 (Tb^{3+}) und unterhalb des ersten angeregten Zustandes des Gd^{3+} -Ions liegt, wurde das beobachtete Verhalten auf eine Desaktivierung des angeregten Triplettzustandes des Liganden durch einen Energietransfer zum Eu^{3+} - bzw. Tb^{3+} -Ion zurückgeführt. Eine analoge Schlußfolgerung ist für andere Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe mit bpy-Einheiten enthaltenden Liganden gezogen worden^[4a].

Die Lebensdauern und Quantenausbeuten der Metall-Lumineszenz, die nach Anregung des Liganden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen ermittelt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sowohl für $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ als auch für

tierenden Zustandes von Tb^{3+} , und kann daher in der Tat bei Raumtemperatur durch thermische Anregung besetzt werden. Überdies deutet die Auslöschung der Tb^{3+} -Lumineszenz durch Sauerstoff (aus den Werten von Tabelle 2 erhält man $k_q = 1.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) darauf hin, daß sich das 5D_4 -Niveau des Tb^{3+} -Ions im Gleichgewicht mit dem untersten angeregten Triplettzustand der bpy-Einheit befindet. Tatsächlich werden die lumineszierenden Zustände der freien Lanthanoid-Ionen durch Sauerstoff nicht desaktiviert^[10], so daß an der Auslösung der Tb^{3+} -Lumineszenz logischerweise der unterste angeregte Triplettzustand der bpy-Einheit beteiligt sein müßte. Diese Hypothese wird gestützt durch die Beobachtung, daß dieser angeregte Triplettzustand bei $[\text{Gd} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ durch Sauerstoff desaktiviert wird (aus den in Tabelle 1 aufgeführten Lebensdauern ergibt sich $k_q = 5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Ähnliche Lanthanoidkomplexe verhalten sich analog^[4a].

Abschließend läßt sich sagen, daß sich die Komplexe $[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ und $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ als aussichtsreiche Kandidaten für einen Einsatz bei FIAs erwiesen haben. Sie sind in Wasser kinetisch stabil und weisen einen guten Schutz vor der desaktivierenden Einwirkung von Wasser auf die lumineszierenden angeregten Zustände des Metallatoms auf. Überdies ist die Intensität der Lumineszenz ziemlich hoch, obwohl wegen der Gegenwart von nur zwei wirksamen Chromophoren im Liganden **1** die molaren Extinktionskoeffizienten relativ niedrig sind. Ein Austausch der schwach absorbierenden Phenylgruppen in den Phosphinat-Einheiten gegen starke Chromophore sollte zu einer noch intensiveren Lumineszenz führen, falls der Absorption ein effizienter Energietransfer zum Metall-Ion folgt. Wie bereits bei der Diskussion der Anregungsspektren der Metall-Lumineszenz erwähnt, kann eine Beteiligung der Phenylgruppen am Energietransfer zum Metall-Ion nicht nachgewiesen werden. Bei Lanthanoidkomplexen, die Phosphinsäure oder Phosphonsäure-Derivate mit Benzyl- oder Phenylgruppen enthalten, ist jedoch vor kurzem ein recht effizienter Energietransfer beobachtet worden^[41].

Experimentelles

- Eine Suspension des bpy-bpy-Makrocyclus (200 mg, 0.51 mmol) und wasserfreien Paraformaldehyds (350 mg) in THF (100 mL) wurde 2 h auf 60 °C erhitzt. Dann wurde unter Argon Phenylphosphonsäuredimethylester (0.24 mL, 1.52 mmol) hinzugefügt und die Mischung 24 h in einer Soxhlet-Apparatur, die ein 3 Å-Molekularsieb enthielt (10 g), unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 (ca. 20 mL) gerade gelöst. Nach Filtration über Celite wurde die resultierende Lösung mit Hexan (ca. 35 mL) versetzt. Langsame Verdunstung des Lösungsmittels führte zur Abscheidung des reinen, weißen Bisphosphinsäureesters **1** als Diastereomerengemisch (Ausb. 45%). UV/VIS (MeOH): λ_{\max} [nm] (ϵ) = 299 (21 200), 245 (16 100). $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.33 (d, 4 H, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1 \text{ Hz}$), 7.83 –

Tabelle 2. Daten zur Lumineszenz der Metall-Ionen [a].

Komplex	Lebensdauer [ms] [b]			Quantenausbeute [c]	
	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{300\text{K}}$	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{77\text{K}}$	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}^{300\text{K}}$	$\tau_{\text{D}_2\text{O}}^{77\text{K}}$	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}^{300\text{K}}$
$[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$	0.43 0.53 [d]	1.8 0.62 [d]	0.50 0.10 [d]	2.4 0.11 [d]	0.08 0.09
$[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$	0.60	1.2	2.1	2.0	0.08 0.30

[a] In luftgesättigter Lösung, sofern nicht anders vermerkt. Anregung durch Einstrahlung in die „ligandenzentrierte“ LC-Absorptionsbande bei 306 nm. [b] Meßgenauigkeit $\leq 10\%$. [c] Meßgenauigkeit $\approx 30\%$. [d] In entgaster Lösung.

$[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ deutet der Vergleich der Lebensdauern und Quantenausbeuten in H_2O - und D_2O -Lösungen darauf hin, daß eine strahlungslose Desaktivierung über (O–H)-Schwingungen stattfindet^[12]. Unter Verwendung der Gleichung von Horrocks und Sudnick^[13] wurde geschätzt, daß in den Komplexen $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ und $[\text{Eu} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ durchschnittlich 1.3 bzw. 1.4 Wassermoleküle an das Metall-Ion gebunden sind. Bei $[\text{Tb} \subset \mathbf{1}]^{3+}$ weist die starke Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer darauf hin, daß beim Zerfall des emittierenden Zustandes des Tb^{3+} -Ions ein thermisch aktiver Prozeß eine wesentliche Rolle spielt. Wie bereits im Falle von Tb^{3+} -Komplexen mit anderen Liganden, die bpy-Einheiten enthalten^[4a], ist daran wahrscheinlich der unterste angeregte Triplettzustand einer bpy-Einheit beteiligt. Wie zuvor erwähnt, liegt dessen Energie bei $21\,500 \text{ cm}^{-1}$, d. h. um 1100 cm^{-1} höher als die Energie des emit-

7.41 (m, 14H), 7.23 (d, 4H, 3J (H, H) = 7.5 Hz), 3.71 (d, 6H, 3J (P, H) = 11.6 Hz, OCH₃), 3.93 (s, 8H, CH₂-bpy), 3.03 (d, 4H, 3J (P, H) = 6.5 Hz, CH₂P); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 156.33 (quart. C), 151.93 (quart. C), 148.76 (CH), 133.30 (CH), 132.35 (d, 3J (P, C) = 10 Hz, m-Ar), 131.56 (CH), 130.30 (d, 1J (P, C) = 120 Hz, C(Ar) (P)), 129.63 (CH), 128.05 (d, 2J (P, C) = 13 Hz, o-Ar), 61.73 (CH₂-bpy), 59.40 (d, 1J (P, C) = 123 Hz, CH₂P), 53.04 (d, 2J (P, C) = 7 Hz, OCH₃). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 41.76 (s). MS (FAB in m-Nitrobenzylalkohol (m-NBA) als Matrix): *m/z* 731 [M⁺ + H]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2927, 2857, 1730, 1595, 1577, 1439, 1176 (P=O), 1122, 1035, 796. Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

Lanthanoidkomplexe: Zu einer Lösung des Liganden 1 (30 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde eine äquimolare Menge des Lanthanoisalzes (MCl₃ · 6H₂O, M = Eu, Tb oder Gd), gelöst in Methanol (3 mL), hinzugefügt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 60 °C wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abgezogen und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert, wobei die Kristallisation jeweils durch langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung ausgelöst wurde. [Eu = 1]Cl₃ · 3H₂O (Ausb. 78%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 307 (15100), 246 (9900). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 953 [M⁺ - Cl], 918 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. [Tb · 1]Cl₃ · 2H₂O (Ausb. 76%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (15300), 246 (10100). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 959 [M⁺ - Cl], 924 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. [Gd · 1]Cl₃ · 3H₂O (Ausb. 79%). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (14200), 245 (9800). MS (FAB in m-NBA): *m/z* 958 [M⁺ - Cl], 923 [M⁺ - 2Cl]. FT-IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ = 1159 cm⁻¹ (P=O). Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.

Eingegangen am 27. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 18. März 1994 [Z 6579]

- [1] E. Soini, I. Hemmilä, *Clin. Chem.* **1979**, *25*, 353–361; J.-C. G. Bünzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7.
- [2] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750–761; G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511–520.
- [3] I. Hemmilä, S. Dakubu, US-A 4565790, **1986**; I. Hemmilä, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1676–1681; I. Hemmilä, S. Dakubu, V.-M. Mukkala, H. Siitari, T. Lövgren, *Anal. Biochem.* **1984**, *137*, 335–343; T. Taketusu, *Talanta* **1982**, *29*, 397–400; T. Shigematsu, M. Matsui, R. Wake, *Anal. Chim. Acta* **1969**, *46*, 101–106.
- [4] a) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201–228, zit. Lit. b) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet, R. Ziessel, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 323–324; N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, F. Bolletta, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 955–959.
- [5] V. Balzani, J.-M. Lehn, J. van de Loosdrecht, A. Mecati, N. Sabbatini, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 186–187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 190–191.
- [6] G. R. Newkome, S. Papalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848–4851, zit. Lit.
- [7] C. J. Broan, E. Cole, K. J. Jankowski, D. Parker, E. Pulukkody, B. A. Boyce, N. R. A. Beeley, K. Miller, A. T. Millican, *Synthesis* **1982**, 63–68.
- [8] V. Balzani, E. Berghmans, J.-M. Lehn, N. Sabbatini, R. Terörde, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2083–2089.
- [9] A. D. Buss, W. B. Cruse, O. Kennard, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992*, *675–681*; R. Babcock, A. W. G. Platt, J. Fawcett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 243–247.
- [10] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299–306.
- [11] G. Blasse, *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, *26*, 43–79.
- [12] G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 208–213; Y. Haas, G. Stein, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3677–3681.
- [13] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 384–392.
- [14] M. Murru, D. Parker, G. Williams, A. Beeby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1116–1118; N. Sato, M. Goto, S. Matsumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4847–4850.

Einkristall-EPR-Spektroskopie an [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂]: zum „Triplettsignal“ im EPR-Spektrum von [Fe(S₂CNEt₂)₃]^{**}

Reinhard Kirmse*, Simone Saluschke, Einar Möller, Eduard J. Reijerse, Edward Gelerinter und Norman V. Duffy

Tris(diethyldithiocarbamato)eisen(III), [Fe(S₂CNEt₂)₃], ist der Klassiker der „Spin-crossover“-Systeme und Lehrbuchbeispiel^[1a, b]. Ergebnisse erster EPR-Untersuchungen zum Spin-Gleichgewicht $S = 1/2 \rightleftharpoons S = 5/2$ von [Fe(S₂CNEt₂)₃] in Lösung (beide Spinzustände sind EPR-aktiv) wurden 1971 von Cotton und Gibson^[2] vorgestellt. In den EPR-Spektren wurde neben den $S = 5/2$ - und $S = 1/2$ -Signalen von Fe^{III} erstmals ein zusätzliches Linien-Triplett nahe $g = 2.0$ beobachtet, herrührend von der Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit einem ¹⁴N-Kern (Kernspin $I = 1$). Lediglich kurz diskutiert wurde die Frage, ob dieses Signal der Präsenz eines [Fe^I(NO)(S₂CNEt₂)₂]-Komplexes **1**^[3a, b] zugeschrieben werden könnte.

Bei Untersuchungen von [Fe/In(S₂CNEt₂)₃]-Einkristallen fanden wir neben den $S = 5/2$ - und $S = 1/2$ -Signalen ebenfalls dieses Linien-Triplett. Eine Zuordnung des Triplett-Signals zu einem „Fe^{II}-Radikalkomplex“ vom Typ [(S₂CNEt₂)₂Fe^{II}(S₂CNEt₂)₂]^[4] erschien naheliegend^[4], ist aber aufgrund der nachfolgend berichteten Ergebnisse auszuschließen.

Zur sicheren Interpretation präparierten wir [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂] (⁵⁷Fe-Anreicherung ≈ 80%) und führten eine Einkristall-EPR-Untersuchung am magnetisch verdünnten System [⁵⁷Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂/In(S₂CNEt₂)₃] mit dem Ziel der Bestimmung der Struktur- und Bindungsverhältnisse durch.

Der diamagnetische Wirtkomplex [In(S₂CNEt₂)₃] kristallisiert in der Raumgruppe *A2/a* mit zwei nichtäquivalenten Moleküllagen; die Moleküle selbst haben angenäherte *D₃*-Symmetrie^[5]. Beim Einbau des „pyramidalen“ [Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂]^[6] sind maximal sechs magnetisch nichtäquivalente Lagen denkbar^[7a]. Erste ENDOR-Spektren (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance) zeigen jedoch, daß nur zwei der sechs Lagen beim Einbau des Gastkomplexes [Fe(NO)(S₂CNEt₂)₂] besetzt werden^[7b].

Abbildung 1 zeigt ein Einkristall-EPR-Spektrum für eine spezielle Magnetfeldlage, Abbildung 2 eine Winkelabhängigkeit des EPR-Spektrums und auch gleichzeitig deren Komplexität. Die Spektren zeigen eine sehr gut aufgelöste ¹⁴N(NO)- und ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur; die Spektrenanalyse^[8] ergibt die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter für die Tensoren \mathbf{g} , \mathbf{A}^{Fe} und $\mathbf{A}^{\text{N}}(\text{NO})$.

[*] Prof. Dr. R. Kirmse, Dipl.-Chem. S. Saluschke, Dipl.-Chem. E. Möller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Talstraße 35, D-04103 Leipzig
Telefax: Int. + 3741/209 325

Dr. E. J. Reijerse
Abteilung Molekülspektroskopie der Universität Nijmegen
Dr. E. Gelerinter, Prof. Dr. N. V. Duffy
Departments of Physics and Chemistry, Kent State University

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. W. Dietzsch (Leipzig) gilt unser Dank für hilfreiche Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit.