

3100 ausgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-72“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [3] Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MoEN)1990, Delft Instruments, Delft, Niederlande.
 [4] R. Williams, E. Billing, J. H. Waters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 43.
 [5] N. Schrauzer, R. P. Mayweg, H. W. Finck, W. J. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4604.
 [6] N. G. Connelly, J. A. McCleverty, C. J. Winscom, *Nature* **1967**, *216*, 999.
 [7] A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2158.
 [8] E. F. Epstein, I. Bernal, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **1970**, 136.
 [9] G. B. Carpenter, G. S. Clark, A. L. Rieger, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2903.
 [10] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
 [11] B. F. Hoskins, R. L. Martin, A. H. White, *Nature* **1966**, *211*, 627.
 [12] G. E. Chappes, S. W. McCann, H. H. Wickman, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 990.
 [13] P. Ganguli, R. Marathe, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 970.
 [14] H. H. Wickman, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 976.
 [15] K. J. Haller, P. L. Johnson, R. D. Feltham, J. H. Enemark, J. R. Ferraro, L. J. Basile, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, 119.
 [16] F. V. Wells, S. W. McCann, H. H. Wickman, S. L. Kessel, D. N. Hendrickson, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2306.
 [17] K. D. Hodges, R. G. Wollmann, S. L. Kessel, D. N. Hendrickson, D. G. Van Derveer, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 906.
 [18] Y. Pei, A. Lang, P. Bergerat, O. Kahn, M. Fettohui, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 193.
 [19] D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 635.
 [20] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.
 [21] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darey, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049.
 [22] A. Davison, H. R. Holm, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 8.

Protonengesteuertes Schalten der Lumineszenz von Lanthanoidkomplexen in wässriger Lösung: pH-Sensoren auf der Basis langlebiger Emission**

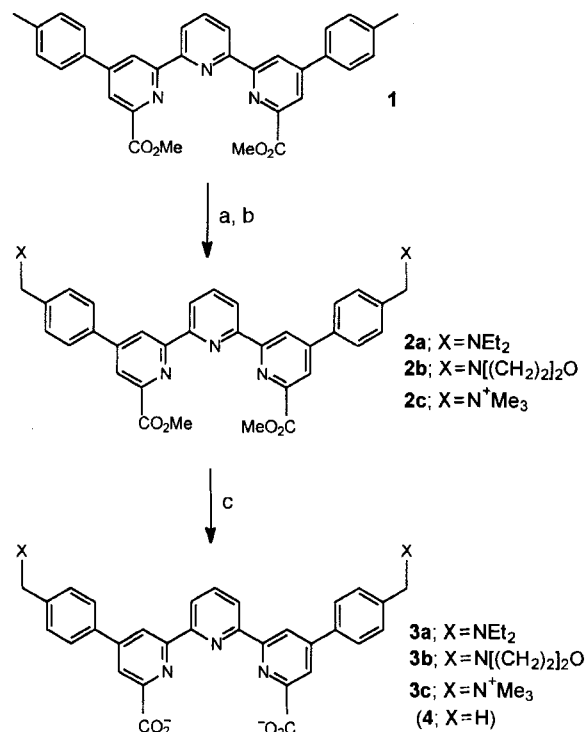
A. Prasanna de Silva*, H. Q. Nimal Gunaratne und Terence E. Rice

Lumineszierende Lanthanoidkomplexe^[1] werden zunehmend als Marker für Immunoassays in klinischen Anwendungen eingesetzt^[2]. Ein Grund dafür ist ihre lange Lumineszenzlebensdauer (ms-Bereich), die eine effiziente zeitliche Auflösung vor dem kurzlebigen (ns-Bereich) Fluoreszenzhintergrund, wie er in biologischen Systemen allgegenwärtig ist, ermöglicht. Wir zeigen nun, wie Lanthanoid-f-f-Lumineszenz für das Design von Sensoren genutzt werden kann, ohne daß dabei die besonderen Eigenschaften von Lumineszenzmarkern verändert werden.

Unsere Arbeitsgruppe^[3] und andere^[4] haben Systeme des Typs „Fluorophor-Spacer-Rezeptor“ entwickelt, die als Ionen-sensoren mit ioneninduzierter Unterdrückung des photoinduzierten Elektronentransfers (PET) vom Rezeptor zum Fluorophor arbeiten. Es war daher ein direkter, logischer Schritt, den organischen Fluorophor durch einen lumineszierenden Lanthan-

noidkomplex zu ersetzen. Das Terpyridylderivat **4**^[1r, 2r] ist als Ligand dafür besonders geeignet, da es leicht zugänglich ist, im nahen UV absorbiert und gebunden an Lanthanoidionen ein elektronenarmes π -System hat. Zunächst modifizierten wir **4** durch eine einfache Aminogruppe als Protonenacceptor, die im PET-Prozeß als Elektronendonator dient. Natürlich kann das PET-Sensor-Prinzip außer für Protonen auch für den Nachweis vieler anderer Analyte eingesetzt werden^[3, 4].

Verbindung **1** wurde, wie in Schema 1 gezeigt, in den gewünschten Liganden **3** überführt. Die durch Lanthanoidzusatz



Schema 1. Reagentien: a) *N*-Bromsuccinimid, Dichlormethan; b) Et_2NH oder $\text{HN}[(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$ oder Me_3N ; c) KOH . Die Strukturen sind in der Metall-komplexierenden Konformation wiedergegeben; im freien Liganden stehen die Pyridyldipole einander gegenüber [13].

bewirkten Absorptionsänderungen A in den UV-Absorptionsspektren von **3** wurden nach Gleichung (a) ausgewertet^[3] und

$$\lg[(A - A_{\min})/(A_{\max} - A)] = \lg[(\text{Ln}^+)_{\text{total}} - (\text{3})_{\text{total}}(A - A_{\min})/(A_{\max} - A)] + \lg \beta \quad (\text{a})$$

ergaben die in Tabelle 1 aufgeführten Bindungskonstanten β . Bei gegebener Größe von β (ca. 10^6 bei pH 6.0) wurden Mischungen aus dem entsprechenden Liganden **3** und dem Lanthanoidsalz im hundertfachen Überschuß zur Synthese der Komplexe $3 \cdot \text{Ln}$ in situ eingesetzt. Die pH-Titrationen dieser Sensorlösungen ergaben zwar geringe, aber meßbare Änderungen in den UV-Absorptionsspektren, aus denen nach Auswertung mit Gleichung (b) die in Tabelle 1 angegebenen pK_a -Werte

$$\lg[(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})] = \mp \text{pH} \pm \text{pK}_a \quad (\text{b})$$

$$\lg[(\phi_{\text{Lum; max}} - \phi_{\text{Lum}})/(\phi_{\text{Lum}} - \phi_{\text{Lum; min}})] = \text{pH} - \text{pK}'_a \quad (\text{c})$$

der Seitenketten-Aminogruppe resultierten^[5]. Drastische Änderungen fanden sich in den verzögerten Lumineszenzspektren von **3a** · Tb und **3b** · Tb während der pH-Titration (Abb.1).

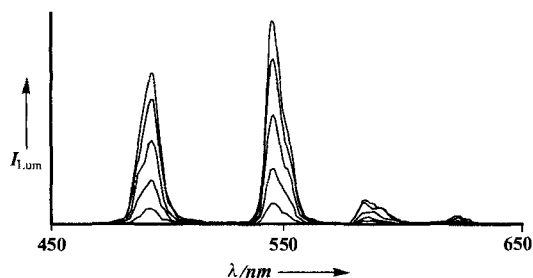
[*] Dr. A. P. de Silva, Dr. H. Q. N. Gunaratne, T. E. Rice
 School of Chemistry, Queen's University
 GB-Belfast BT9 5AG (Großbritannien)
 Telefax: Int. +1232/382117

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen SERC/EPSCRC und dem Department of Education in Nordirland gefördert.

Tabelle 1. Optische Parameter und Komplexierungsparameter der Lanthanoidkomplexe **3a-c** [a, b].

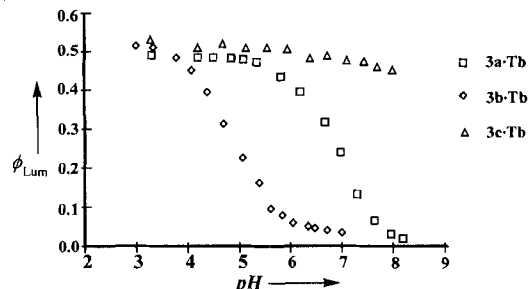
	3a · Tb	3a · Eu	3b · Tb	3b · Eu	3c · Tb	3c · Eu
lg β [c]	5.8	5.8	6.2	6.2	5.8	6.2
pK _a [d]	7.2	7.6	5.3	5.5	–	–
φ _{Lum} (Säure) [e]	0.49	0.1	0.51	0.1	0.52	0.11
φ _{Lum} (Base) [e]	0.03	0.06	0.05	0.08	0.46	0.11
LE [f]	16	1.5	10	1.3	1.1	1
pK _s [g]	6.8	7.5	4.9	5.8	n/a	n/a
τ _{Lum} /ms(Säure) [h]	0.62	0.25	0.65	0.25	0.64	0.26
q [i]	4.2	3.7	4.2	3.7	4.2	3.8

[a] 10⁻⁶ M **3a-c** · Ln in sauerstoffhaltigem Wasser bei 22.0 °C. Die Lanthanoidsalze wurden als Chloride eingesetzt. Alle Komplexe **3a-c** · Tb und **3a-c** · Eu haben mit λ_{abs}(lgε)-Werten bei pH 6 von 285 nm (4.74), 335 nm (4.43) und 345 nm (4.44) (Einheit von ε: M⁻¹cm⁻¹) im wesentlichen identische UV-Absorptionsspektren. Die freien Liganden **3a-c** haben mit λ_{abs}(lgε)-Werten von 245 nm (4.81), 272 nm (sh) (4.65) und 330 nm (sh) (3.9) ebenfalls im wesentlichen identische UV-Absorptionsspektren. Die Lumineszenz wurde mit Verzögerungszeiten von 0.1 und 0.1 ms gemessen. Die Gate-Zeiten für Tb und Eu betrugen 0.5 bzw. 1.5 ms. Unter diesen Bedingungen liegt die Hauptemission von **3a-c** · Eu bei 617 nm (aufgrund des ⁵D₀ → ⁷F₂-Übergangs), während **3a-c** · Tb die Hauptemissionen bei 544 nm und auch bei 493 nm (aufgrund der Übergänge ⁵D₄ → ⁷F₃ bzw. ⁵D₄ → ⁷F₄) hat. Die während der Beobachtung dieser Hauptemissionen erhaltenen korrigierten Emissionsspektren ähneln in allen Fällen in ihrer Form stark den entsprechenden Absorptionsspektren. Wegen der Hydratationszahl (q) von ca. 4 ist es nicht überraschend, daß bei pH > 8 hydrolytische Effekte am Metallzentrum oder in dessen Nähe überwiegen. Dies führt bei einem Anstieg des pH-Werts zu Verringerungen der Lumineszenz sowohl bei den Tb- als auch bei den Eu-Systemen, wobei im Falle von Eu ein Anstieg bei mittleren Werten auftritt. Daher wurden unsere Studien auf den pH-Bereich 3–8 begrenzt. Ein Entfernen des Sauerstoffs führte bei **3a-c** · Tb zur Erhöhung der Lumineszenzintensitäten um 4–10%, während die Änderungen bei **3a-c** · Eu weniger als 2% betrugen. Eine erste Analyse der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität [14] von **3a-c** · Tb ergab Aktivierungsenergien von 2–8 kcal mol⁻¹. Die Lumineszenz von **3a-c** · Eu zeigte nahezu keinen Temperatureffekt. [b] Über die Spektraldaten der Liganden **2a-c** werden wir in einer späteren Veröffentlichung berichten. [c] Erhalten aus der Analyse der Änderungen in den UV-Spektren aufgrund von Eu³⁺- und Tb³⁺-Variation (pH = 6.0) mit Gleichung (a). Das Verhalten ist jedoch entgegen den Erwartungen für solche hochgeladenen Systeme nicht ideal [15]. [d] Ermittelt aus Gleichung (b) anhand der zwar geringen, aber meßbaren Änderungen in den UV-Absorptionsspektren von **3** · Ln unter pH-Variation. Es kann nicht unterschieden werden, welche der beiden Aminogruppen protoniert wird. Die pK_a-Werte haben eine Ungenauigkeit von ± 0.2 pH-Einheiten. Diese pK_a-Werte sollten gut mit den pK_s-Werten übereinstimmen [3]. [e] Ermittelt durch Vergleich der korrigierten Lumineszenz-Emissionsspektren mit denen von **4** · Eu [1 r, 2 f] und dem ternären Tb-Komplex mit edta und Sulfosalicylsäure [16] für Eu bzw. Tb. [f] Protoneninduzierter Lumineszenzverstärkungsfaktor = φ_{Lum}(Säure)/φ_{Lum}(Base). [g] Ermittelt nach Gleichung (c) durch Analyse der pH-Abhängigkeiten der Lumineszenzquantenausbeuten φ_{Lum} (Abb. 2). Der pK_s-Wert bezieht sich auf die Protonierung der zweiten Aminogruppe im Anschluß an die der ersten Aminogruppe, da beide Aminogruppen blockiert sein müssen, bevor wieder Lumineszenz erhalten werden kann [15]. Die entsprechenden pK_s-Werte unterscheiden sich jedoch nicht sehr stark, da sich die beiden Aminogruppen nahezu unabhängig voneinander verhalten [17]. Aufgrund der großen räumlichen Trennung und der 1,3-Verknüpfung der dazwischen liegenden aromatischen Ringe ist dieses Verhalten nicht unerwartet. Die pK_s-Werte haben eine Ungenauigkeit von ± 0.1 pH-Einheiten. [h] Ermittelt durch Analyse der Abhängigkeit der Lumineszenzintensität I_L von der Verzögerungszeit t anhand der Gleichung 2.3 lg(I_L/I_{L0}) = -t/τ_{Lum} [10]. [i] Hydratationszahl, ermittelt anhand der Gleichung (1/τ_{Lum}; H₂O) - (1/τ_{Lum}; D₂O) = (q/A) [18]. A hat die Werte 4.2 und 1.05 für Tb bzw. Eu.


Abb. 1. Nicht korrigierte Lumineszenzspektren des Sensors **3b** · Tb in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die pH-Werte betragen (in der Reihenfolge abnehmender Intensität) 3.2, 4.4, 5.0, 5.6, 6.5.

Diese Komplexe zeigen protoneninduzierte Lumineszenzverstärkungsfaktoren (LE) von 16 bzw. 10 ohne Wellenlängenverschiebung der Emissionsbanden oder Veränderungen ihrer relativen Signalhöhen zueinander.

Die Ergebnisse dieser Messungen schließen intrinsische Fluoreszenz zur Erklärung der Phänomene aus. Die Abhängigkeit der Lumineszenzquantenausbeuten φ_{Lum} vom pH-Wert wird wie erwartet von der Art der Seitenkette X beeinflusst (Abb. 2),


Abb. 2. Abhängigkeit der Lumineszenzquantenausbeute φ_{Lum} vom pH-Wert der Sensoren **3a** · Tb, **3b** · Tb und der Modellverbindung **3c** · Tb.

wobei **3c** · Tb eine im wesentlichen pH-unabhängige Lumineszenz im pH-Bereich 3–8 zeigt. Dies schließt auch einen durch Hydrolyse bedingten Zusammenbruch des pH-Sensors im pH-Bereich 3–8 aus, da durch Hydrolyse der Sensibilisator-/Antenneneffekt des Liganden aufgehoben und die Terbiumlumineszenz gelöscht worden wäre. Die Protonierung der koordinierenden Atome und anschließende Dissoziation der Komplexe kann auch zu einer pH-Abhängigkeit der Lumineszenz^[1n] führen, ist aber nicht für die Anwendung in einem unimolekularen Sensor geeignet.

PET-Prozesse finden in den Komplexen **3a** · Eu und **3b** · Eu nur selten statt, obwohl die Aqua- und edta-Komplexe (edta = Ethylendiamintetraessigsäure-Tetraanion) von Eu³⁺ leichter reduziert werden als die von Tb³⁺ [6]. Wie läßt sich dieser Befund erklären? Zum einen kann man erwarten, daß die kürzere Lumineszenzlebensdauer τ_{Lum} von **3** · Eu verglichen mit der der entsprechenden Tb-Verbindungen die Effizienz der PET-Aktivität reduziert, und zum anderen könnte der PET-Prozess vor dem Energieübergang vom angeregten Zustand des Liganden (Singulett oder Triplett) zum Lanthanoidion auftreten. Dies ist insofern von Bedeutung, da zu bekannten PET-Sensoren PET-Prozesse zu oder von angeregten Singulettzuständen relativ hoher Energie und Lebenszeiten im Nanosekundenbereich gehören^[3, 4]. In den hier beschriebenen Fällen ist das π-Elektronensystem des Liganden räumlich näher zum Amin-Elektronendonator der Seitenkette als das Lanthanoidion^[7], obwohl auch der Einfluß der vermittelnden π-Elektronensysteme auf die PET-Geschwindigkeit berücksichtigt werden muß^[8]. Die π-Elektronensysteme in den Tb-Komplexen scheinen, wie ein Blick auf die relativen pK_s- oder pK_a-Werte der Seitenketten-Aminogruppen zeigt, unter unseren Bedingungen geringfügig elektronenärmer zu sein als in **3a** · Eu und **3b** · Eu. Dies sollte einen effizienteren PET zum π-Elektronensystem in **3a** · Tb und **3b** · Tb begünstigen. Die möglicherweise wichtigsten Schlüssel zum Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens der Tb- und Eu-Komplexe liegen darin, daß **3** · Tb a) eine zwar geringe, aber meßbare Lumineszenzlöschung mit Sauerstoff und b) einen zwar geringen, aber meßbaren Rückgang der Lumineszenz mit steigender Temperatur zeigt. Der Einfluß von Sauerstoff und Temperatur auf die Lumineszenz von **3** · Eu ist vernachlässigbar. Einige Tb-Komplexe zeigen solche Effekte aufgrund der Gleichgewichtseinstellung des Tb-³D₄-Zustands mit einem nur

geringfügig energiereicheren $\pi\pi^*$ -Triplettzustand des Liganden noch deutlicher^[1b-d]. Wenn auch nur in relativ geringerem Maße, so ist dies bei **3** · Tb doch eindeutig der Fall (was für die Anwendung von **3a** · Tb und **3b** · Tb als pH-Sensoren von Vorteil ist). Daher sollte der ligandenzentrierte Triplettzustand von **3** · Tb eine höhere Lebensdauer haben als der von **3** · Eu. Vom Konzept her ähnliche Situationen finden sich beispielsweise in der verzögerten Fluoreszenz des E-Typs^[9]. Natürlich wären PET-Prozesse von der Seitenketten-Aminogruppe wesentlich effizienter, wenn solche langlebigen angeregten Zustände beteiligt wären.

Wir haben gezeigt, wie sich **3** · Tb durch seine verzögerte Lumineszenz zur pH-Messung eignet. Unsere „Flaschenpost“-Systeme, die die Phosphoreszenz rein organischer π -Elektronensysteme bei Raumtemperatur zum Nachweis von Ionen ausnutzen^[10], sind zu den hier beschriebenen Lanthanoidkomplexen komplementär. Zusammengenommen haben diese Sensoren, die die relativ langlebige Lumineszenz im Millisekundenbereich ausnutzen, ein bedeutendes Potential für den Echtzeit (> ms)-Ionennachweis in intrinsisch fluoreszierenden Umgebungen. Mit den relativ langen Emissionslebensdauern sollte auch eine einfache Analyse des Abklingens der Lumineszenz möglich sein, was den Nachweis von Ionen ohne jegliche Komplikationen aufgrund von Änderungen an der Optik, der Sensorkonzentration oder Lumineszenzlöschern in diesen Mikroumgebungen^[11] ermöglichen könnte. Ein weiterer interessanter Aspekt zur Selektivität des Designs supramolekularer Systeme wie **3** · Tb beinhaltet die Verwendung eines Terpyridylrezeptors für Tb³⁺, der als eine Kombination aus Antenne und Lumophor wirkt, während die Seitenketten-Aminogruppen als Rezeptoren für die nachzuweisenden Protonen dienen^[12].

Eingegangen am 19. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 28. Mai 1996 [Z 8668]

Stichworte: Elektronentransfer · Lanthanoidverbindungen · Lumineszenz · Sensoren

- [1] Wichtige Arbeiten: a) N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ungaro, A. Casnati, R. Ziessel, G. Ulrich, Z. Asfari, J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 135; b) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1501; c) N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, F. Bolletta, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 955; d) N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201; e) S. T. Frey, M. L. Gong, W. deW. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3229; f) V.-M. Mukkala, J. J. Kankare, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1579; g) M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A. K. Rout, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 563; h) N. Sato, M. Goto, S. Matsumoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4847; i) N. Sato, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 621; j) M. J. Remuinan, H. Roman, M. T. Alonso, J. C. Rodríguez-Ubis, *ibid.* **1993**, 1099; k) M. Murru, D. Parker, G. Williams, A. Beeby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1116; l) J. Coates, P. G. Sammes, R. M. West, *ibid.* **1994**, 1107; m) J. Coates, P. G. Sammes, G. Yahioğlu, R. M. West, A. J. Garman, *ibid.* **1994**, 2311; n) P. G. Sammes, G. Yahioğlu, G. D. Yearwood, *ibid.* **1992**, 1282; o) H. Hoshino, S. Utsumi, T. Yotsuyanagi, *Talanta* **1994**, 41, 93; p) A. K. Saha, K. Kross, E. D. Kloszewski, D. A. Upson, J. L. Toner, R. A. Snow, C. D. V. Black, V. D. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11032; q) C. Piguet, A. F. Williams, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bunzli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4139; r) J. L. Toner (Eastman Kodak), USP **1989**, 4837169; s) M. Sowinska, M.-T. Le Bris, B. Valeur, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 60, 383.
- [2] a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis-Horwood, Chichester, **1990**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1044; d) J.-C. G. Bunzli in *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences* (Hrsg.: J.-C. G. Bunzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 7; e) I. Hemmila, *Clin. Chem.* **1985**, 31, 359; f) J. L. Toner in *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. L. Atwood), Plenum, New York, **1990**, S. 185; g) I. Hemmila, *Applications of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York, **1991**.
- [3] A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, K. R. A. S. Sandanayake, *Biosensors* **1989**, 4, 169; R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N.

- Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 187; R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 223.
- [4] A. W. Czarnik, *Adv. Supramol. Chem.* **1993**, 3, 131; A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 302; L. Fabrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 197; R. Y. Tsien, *Chem. Eng. News* **1994**, 72 (29), 34. Siehe auch: T. D. James, P. Linnane, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1996**, 281.
- [5] K. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [6] A. Abu-Saleh, C. F. Meares, *Photochem. Photobiol.* **1984**, 39, 763.
- [7] G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440; G. McLendon, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 481; J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 369; J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1585.
- [8] S. Higashida, H. Tsue, K. Sugiura, T. Kaneda, Y. Tanaka, S. Taniguchi, T. Okada, *Chem. Lett.* **1995**, 515; A. M. Brun, S. J. Atherton, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4632; G. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198.
- [9] C. A. Parker, *Adv. Photochem.* **1964**, 2, 305.
- [10] R. A. Bissell, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1148.
- [11] S. Draxler, M. E. Lippitsch, I. Klimant, H. Kraus, O. S. Wolfbeis, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3162. See also: H. Szmajda, J. R. Lakowicz, *ACS Symp. Ser.* **1993**, 538, 196.
- [12] Ähnliche Selektivitäten in Birezeptorsystemen wurden in logischen AND-Schaltungen genutzt: A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42.
- [13] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765.
- [14] J. Grimshaw, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1679.
- [15] A. P. de Silva, K. R. A. S. Sandanayake, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1173.
- [16] R. G. Charles, E. P. Riedel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 527.
- [17] A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1669.
- [18] W. DeW. Horrocks, D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 384.

Palladiumkatalysierte Kaskadencyclisierung von Ioddienen und -trien unter Carbonylierung**

Christophe Copéret, Shengming Ma und Ei-ichi Negishi*

In memoriam Wolfgang Oppolzer

Wir berichten hier über eine neuartige palladiumkatalysierte, unter Carbonylierung verlaufende Kaskadencyclisierung von ω -Ioddienen und -trien. Dabei werden durch Acylpalladierung^[1] unter Ringschluß mehrere C-C-Bindungen geknüpft, und in jedem Cyclisierungsschritt wird CO eingebaut. Durch die Verwendung von CO als C₁-Baustein wird die neuartige nichtlinear-anelierende Kaskadencyclisierung möglich (Schema 1)^[2].

Wir berichteten bereits über Untersuchungen zur Cyclisierung durch Acylpalladierung^[3]. Trotz dieser Acylpalladierungen unter Bildung eines Monocyclus und verwandter Polymerisationen durch Acylpalladierung^[4] schien keine kaskadenartige

[*] Prof. E. Negishi, C. Copéret, S. Ma
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Telefax: Int. + 317/494-0239
E-mail: negishi@cv3.chem.purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 36792) gefördert. C. war 1993 bis 1994 ein Purdue Research Foundation Graduate Research Fellow. Wir danken Dr. P. E. Fanwick für die Kristallstrukturanalysen, Dr. D. V. Carlson, Chemistry Department NMR Facilities, für die Durchführung der NMR-Messungen, Dr. T. Sugihara für hilfreiche Diskussionen und Johnson Matthey für das zur Verfügung gestellte PdCl₂.