

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das photochrome System **2** sich wie ein optischer Schalter verhält, der mit einer lichtinduzierten Fluoreszenz durch Anregung in einem Wellenlängenbereich, der keine Auswirkung auf den Schaltprozeß hat, gekoppelt ist. Da die Anregung bei 459 nm die fluoreszierende, offene Form **2a** unverändert läßt und die nichtfluoreszierende, geschlossene Form **2b** nur sehr geringfügig beeinflußt (1 % nach einer Stunde), kann die gegenseitige Umwandlung zwischen **2a** und **2b** zum Schreiben und Löschen genutzt werden, während Leseprozesse bei beiden Formen über den Fluoreszenz/Nichtfluoreszenz-Kontrast durchgeführt werden können. Im Prinzip kann eine große Anzahl von Fluoreszenz-Lesevorgängen mit **2a** durchgeführt werden^[17] bevor signifikante Beeinträchtigungen auftreten. Die Kombination dieser Eigenschaften eröffnen einen vielversprechenden Zugang zu molekularen Bausteinen mit zerstörungsfreier Lesemöglichkeit in optischen Speichermedien.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7575]

Stichworte: Fluoreszenz · Molekulare Schalter · Optische Lese- prozesse · Photochromie

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304.
- [2] a) J. Whitt in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 467; b) M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *227*, 263; B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267.
- [3] Y. Yokoyama, T. Yamane, Y. Kurita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 722.
- [4] S. Nakamure, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6136; H. G. Heller, *Chem. Ind. (London)* **1978**, 193.
- [5] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8715; M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, T. Eriguchi, *ibid.* **1994**, *116*, 9894; M. Irie, O. Miyatake, R. Sumiya, M. Hanazawa, Y. Horikawa, K. Uchida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 155.
- [6] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803; M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, Suppl. 28-3, 215; K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1311; Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *ibid.* **1991**, *64*, 789; M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *206*; S. Iwata, Y. Ishihara, C.-P. Qian, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3726; T. Saika, M. Irie, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *2123*.
- [7] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439.
- [8] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 011.
- [9] J.-F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **1994**, 1521; J. Huusonen, J. Schulz, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2267.
- [10] M. Irie, K. Sayo, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7671; F. Tatezono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1993**, *32*, 3987.
- [11] Einzelheiten zur Synthese sowie den spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften von **1** und **2** werden an anderer Stelle veröffentlicht. Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und mikroanalysatisch vollständig charakterisiert. Die Verbindungen **1a, b** ergaben korrekte Elementaranalysen und FAB-Massenspektren; von **2a, b** wurden nur FAB-Massenspektren erhalten. Über die Synthese des Dithieno(thiophens) **8** wurde von F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645 berichtet. **1** ist in vielen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Aceton, THF, höheren Alkoholen löslich, geringfügig sogar in Hexan. Im Gegensatz dazu ist das zweifach positiv geladene **2** in unpolaren oder mittelpolaren Lösungsmitteln wie Hexan, CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Aceton unlöslich, löst sich jedoch in sehr polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN , DMSO, DMF und MeOH.
- [12] Der verwendete Fensterfilter (window filter) hatte folgende Spezifikation: 425–475 nm, Durchlässigkeit: 68%; $\lambda < 400$ nm und $\lambda > 500$ nm: Durchlässigkeit < 3 %.
- [13] Der verwendete Sperrfilter (cut-off-filter) hatte folgende Spezifikation: $\lambda > 620$ nm: Durchlässigkeit = 83%; $\lambda < 585$ nm: Durchlässigkeit < 1 %.
- [14] Die Umwandlung zur geschlossenen Form war in diesen Photocyclen auf einen Umsatz von 70–75 % bei 10 min Bestrahlung begrenzt. Die Ringöffnung wurde dagegen vollständig durchgeführt, d. h. es wurde ca. 30 min bestrahlt, um etwaige Veränderungen in den Spektren zu kontrollieren. Im Gegensatz zu Versuchen in MeOH zerstellt sich **2a** zum Teil in aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO oder CH_3CN , wenn man Wellenlängen kleiner 400 nm einstrahlt.

- [15] Die einzige Möglichkeit, reines **2b** zu erhalten, besteht in seiner Synthese aus **1b**, da der photochemische Ringschluß von **2a** mit maximal 92 % Umsatz verläuft. Eine Verunreinigung durch die offene Form wird auch durch ähnliche λ_{max} -Werte und die ähnliche Form der Emissionsbanden der beiden Verbindungen angedeutet.
- [16] Ähnlich wie **2** zeigt auch **1a** in *n*-Pentanol starke Emissionsbanden (465 und 444 nm nach Anregung bei 395 nm), wogegen die geschlossene Form nur schwach (ca. 1 %) luminesziert.
- [17] Vorausgesetzt, daß eine Bestrahlungsdauer von 1 Sekunde benötigt wird, um zur Fluoreszenz anzuregen (ein Wert, der deutlich unterschritten werden kann), können mehr als 10^4 Lesevorgänge an der schwach photoaktiven, geschlossenen Form **2b** durchgeführt werden, wobei weniger als 10 % in die offene Form zurück verwandelt werden.

Synthese, Struktur und Eigenschaften zwei- und dreikerniger Ru^{II} -Komplexe mit rechenartiger Struktur**

Garry S. Hanan, Claudia R. Arana, Jean-Marie Lehn* und Dieter Fenske

Das Design vorprogrammierter organischer und anorganischer Komponenten, die sich zu festgelegten Strukturen selbstorganisieren, ist gegenwärtig ein Forschungsschwerpunkt der supramolekularen Chemie^[1, 2]. Liganden mit geeigneten Koordinationsstellen in der richtigen Anordnung können von Metall-Ionen entsprechend einem durch ihre Koordinationsgeometrie festgelegten Algorithmus gelesen werden, wobei spontan die gewünschte anorganische Struktur entsteht. Auf dem Gebiet der Selbstorganisation anorganischer Verbindungen haben wir uns mit verschiedenen Arten solcher Systeme befaßt: doppelt-^[3, 4] und tripelhelicale^[5] Komplexe, wobei die Helicate tetraedrisch und oktaedrisch koordinierende Metallzentren enthalten können, zylindrische Mehrkomponenten-Käfigkomplexe^[6] sowie Verbindungen mit gitterartig angeordneten Metall-Ionen^[7].

Die letztgenannte Gitterstruktur gehört zu einer großen Gruppe geordneter, anorganischer, zweidimensionaler Strukturen. In der Reihenfolge steigender Komplexität kann man die Strukturen dieser Verbindungen als Rechen $[n]\text{R}$, Leiter $[2n]\text{L}$ und Gitter $[m \times n]\text{G}$ bezeichnen (Abb. 1), wobei $[n]$, $[2n]$ und $[m \times n]$ die Anzahl der Metallzentren in den R-, L- und G-Strukturen und n (für ein quadratisches Gitter) die Ordnung angeben. Entsprechend erweiterte, dreidimensionale Strukturen sind denkbar.

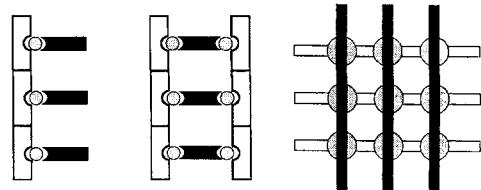


Abb. 1. Anorganische Verbindungen mit Rechen- (links), Leiter- (Mitte) und Gitterstruktur (rechts).

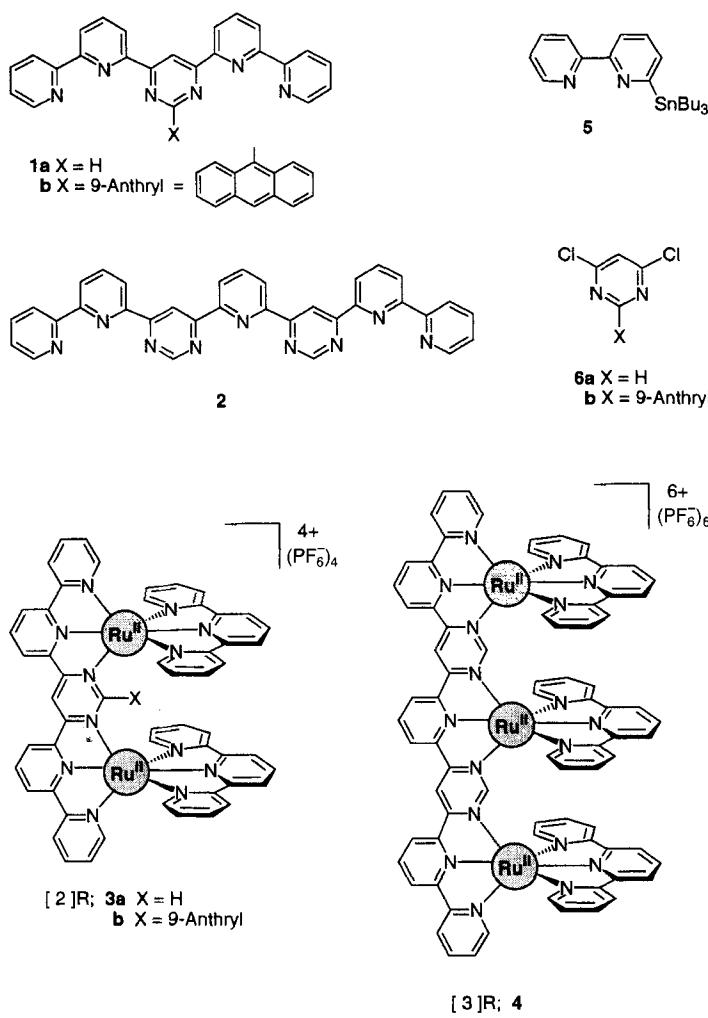
[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, G. S. Hanan, Dr. C. R. Arana
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 88 41 10 20

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] G. S. H. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) für ein Doktorandenstipendium, C. R. A. für Postdoktorandenstipendien der Jubiläums- und Chateaubriand-Stiftung.

Solche anorganischen Strukturen entstehen, wenn man entweder tetraedrisch koordinierende Metall-Ionen und zweizähnige Liganden wie 2,2'-Bipyridin (bpy) oder oktaedrisch koordinierende Metall-Ionen und dreizähnige Liganden, beispielsweise 2,2':6',2"-Terpyridyl (tpy), einsetzt. Die Metall-Ionen koordinieren nicht nur die Liganden und ordnen diese räumlich an, sondern führen darüber hinaus elektrochemische, photochemische und reaktive Eigenschaften ein, so daß die letztendlich entstehende Struktur eine bestimmte Funktionalität erhält, die zur Entwicklung anorganischer molekularer Bausteine genutzt werden kann^[1, 8].

Wir berichten hier über die Synthese der linearen Liganden **1** und **2** mit zwei bzw. drei Koordinationsstellen vom tpy-Typ sowie über die Bildung der entsprechenden rechenartigen Komplexe $[2]R$ **3** und $[3]R$ **4** durch Koordination dieser Liganden an $Ru(tpy)^{2+}$ -Einheiten.



Zugabe eines Überschusses an NH_4PF_6 ausfällt. Der Komplex wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Acetonitril/Toluol (2:1) als Elutionsmittel chromatographiert und die grüne Fraktion gesammelt. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether liegt Komplex **3a** rein in 72% Ausbeute vor. $[\{Ru(tpy)\}_2(1b)][PF_6]_4$ **3b** und $[\{Ru(tpy)\}_3(2)][PF_6]_6$ **4** wurden analog in siedendem Ethylenglycol in Gegenwart von *N*-Ethylmorpholin hergestellt. Die Komplexe wurden durch Ausfällen aus einer Acetonlösung mit Diethylether gereinigt und anschließend aus Acetonitril/Toluol umkristallisiert. Die grünen Komplexe **3b** und **4** entstehen in Ausbeuten von 51% bzw. 58%.

Die Struktur von Komplex **3b** im Kristall^[15] (Abb. 2) zeigt, daß das Ligandengerüst von **1b** etwas von der Planarität abweicht und die Anthrylgruppe senkrecht zur Ebene der Sechs-

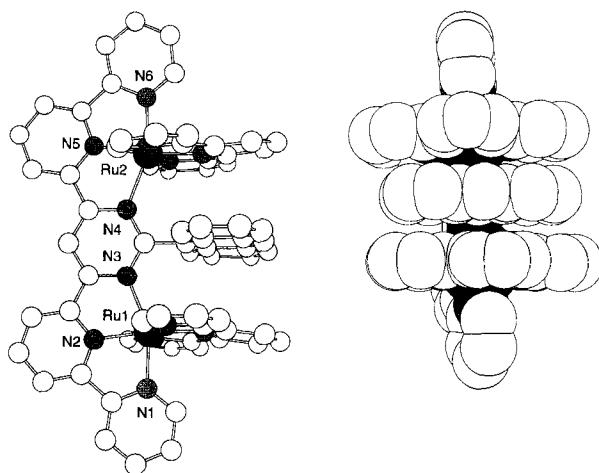


Abb. 2. Links: Kugelstabdarstellung der Molekülstruktur von **3b** mit numerierten Stickstoff- und Rutheniumatomen; auf die Einzeichnung der Wasserstoffatome und Numerierung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der tpy-Liganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 2.067(4), Ru1-N2 2.001(5), Ru1-N3 2.151(4), Ru2-N4 2.148(4), Ru2-N5 1.980(5), Ru2-N6 2.064(4); N1-Ru1-N2 78.9(2), N1-Ru1-N3 156.7(2), N2-Ru1-N3 77.8(2), N4-Ru2-N5 78.3(2), N4-Ru2-N6 157.8(2), N5-Ru2-N6 79.5(2). Rechts: Das Kalottenmodell von **3b** verdeutlicht die van-der-Waals-Kontaktabstände.

ringe von **1b** angeordnet ist. Die Ruthenium-Kationen sind oktaedrisch von jeweils drei Stickstoffatomen der beiden dreizähnigen Koordinationsstellen des Brückenliganden sowie von den drei Stickstoffatomen der tpy-Hilfsliganden umgeben. Die Ru-N-Bindungen sind etwa gleich lang wie die anderer Rutheniumkomplexe mit azaheterocyclischen Liganden^[16], wenn auch die Ru-N(Pyrimidin)-Bindungen in **3b** etwas länger sind^[17]. Die Rutheniumzentren sind 6.404 Å voneinander entfernt, und das C2-Atom (C_2) der Pyrimidineinheit liegt nahezu auf der Verbindungsleitung zwischen diesen beiden Metallatomen (Ru1-C₂-Ru2 174.9°).

Wie bei vielen Metallkomplexen mit tpy-Liganden zu beobachten ist^[18], sind alle terminalen Pyridinringe in **3b** jeweils zum Metallatom hin geneigt. Der N3-Ru1-N-Winkel (N entspricht dem N-Atom des mittleren Pyridinrings in tpy) ist mit 110.0° größer als die in ähnlichen Komplexen^[19, 20], wahrscheinlich aufgrund der längeren Ru-N(Pyrimidin)-Bindung sowie der sterischen Wechselwirkung zwischen der Anthryleinheit und den tpy-Hilfsliganden, die im van-der-Waals-Kontaktabstand (zwischen 3.24 und 3.40 Å) übereinander gestapelt sind^[21]. In Lösung liegt eine ähnliche Struktur vor, denn ROESY-Experimente weisen NOE-Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen des Anthrylsubstituenten und denen der tpy-

Liganden sowie Wechselwirkungen zwischen den Ringen entlang des Ligandengerüsts von **1b** in Komplex **3b** nach. Die Struktur im Kristall der dreikernigen Verbindung mit **2** als Liganden ist noch nicht geklärt; sie kann jedoch von der Struktur des zweikernigen Komplexes **3b** abgeleitet werden. Die schematische Darstellung von **4** ist mit den ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie dem elektrochemischen Verhalten in Einklang.

Die Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkung in mehrkernigen Komplexen hängt stark vom Brückenliganden^[22] und den Hilfsliganden^[23] ab. Die neuen Komplexe **3** und **4** sind redoxaktiv (Tabelle 1). Die Cyclovoltammogramme der Lösungen von

Wechselwirkung zwischen den Metallzentren zurückzuführen sein könnte^[25].

Die vorliegenden Ergebnisse belegen die Herstellung von Metallkomplexen mit einer rechenartigen Struktur, deren Metallzentren starr und linear angeordnet sind und über die Brückenliganden miteinander in Kontakt treten können. Die Erweiterung dieser Rechengruppe, die Modifizierung der verbrückenden Einheiten (beispielsweise durch Austausch der koordinierenden N- gegen C⁻-Zentren sowie die Bildung ausgedehnter Anordnungen mit Homo- und Heterometallzentren werden eine Reihe neuartiger linearer und starrer elektro- sowie photoaktiver Koordinationsverbindungen liefern, die sich als Bausteine für anorganische supramolekulare Verbindungen eignen.

Ein eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7611]

Tabelle 1. Elektrochemische Daten der Komplexe **3a**, **3b** und **4** [a].

Komplex	E^{ox} (Ox) [V vs SCE]	ΔE^{ox} (Ox) [mV]	E^{red} (Red) [V vs SCE]
3a	+1.41 [60]	160	-0.43 [60]
	+1.57 [60]		-1.03 [60]
			-1.40 [b]
			-1.50 [c]
			-1.59 [c]
3b	+1.41 [60]	170	-0.45 [60]
	+1.58 [60]		-1.07 [50]
			-1.42 [b]
			-1.52 [c]
			-1.58 [c]
4	+1.47 [70] [d]	170	-0.33 [60]
	+1.88 [70]		-0.56 [60]
			-1.08 [60]
			-1.28 [60]
			-1.38 [b]
			-1.62 [c] [d]

[a] In Acetonitril aufgenommen; Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs⁻¹, 0.1 M TBAPF₆. [b] Stripping-Peak. [c] Irreversibler Peak. [d] Zweielektronenprozeß.

3a in Acetonitril weisen Wellen für die reversible Oxidationen der Rutheniumzentren bei +1.41 und +1.57 V (versus Standardekalomelektrode (SCE)) auf. Zwei auf die Liganden zurückzuführende Reduktionswellen bei -0.43 und -1.03 V können zwei aufeinanderfolgenden Reduktionsschritten der verbrückenden Pyrimidinringgruppe zugeschrieben werden. Die Reduktion der tpy-Liganden (-1.50 und -1.59 V) führt zur Adsorption der formal neutralen Verbindung an der Elektrodenoberfläche wie der spitze Stripping-Peak bei -1.40 V belegt. Das Redoxverhalten von **3b** ähnelt dem von **3a** (Tabelle 1), d. h. die 9-Anthrylgruppe beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften nicht wesentlich. Die Komproportionierungskonstanten für **3a** und **3b** von $K_c = 510$ bzw. 750 sind etwas größer als die bei einem zweikernigen Ru-Komplex mit Bipyrimidin als Brückenligand und bpy-Gruppen als Hilfsliganden ($K_c = 110$)^[24]. Das Cyclovoltammogramm der dreikernigen Verbindung **4** zeigt eine Zweielektronenoxidation bei +1.47 V und eine Ein-Elektronenoxidation bei +1.88 V. Diese werden den terminalen Ruthenium- bzw. dem zentralen Rutheniumzentrum, von dem angenommen wird, daß es aufgrund seiner Lage zwischen zwei zweifach geladenen Kationen schwieriger zu oxidieren ist, zugeordnet. Im negativen Bereich werden vier Ein-Elektronenprozesse zwischen -0.33 und -1.28 V beobachtet, die der Reduktion der beiden verbrückenden Pyrimidinringgruppen zuzuschreiben sind. Die große Welle bei -1.62 V (irreversibel) ist mit der Adsorption des formal neutralen Komplexes in Einklang und wird der Reduktion der tpy-Hilfsliganden zugeordnet. Die drei Ru^{II}-Komplexe **3a**, **3b** und **4** haben eine ungewöhnliche, grüne Farbe, die sowohl auf die Natur des Liganden als auch auf die

Stichworte: Komplexe mit Stickstoffliganden · Rutheniumverbindungen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.
- [4] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565.
- [5] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [6] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.
- [7] P. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284.
- [8] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1991.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalyse und/oder durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.
- [10] J. Solberg, K. Undheim, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 62.
- [11] Durch Umsetzung einer Lösung von 6-Lithio-2,2'-bipyridin mit Tributylzinnchlorid bei -70 °C in THF hergestellt. Die entsprechende Synthese von 2-Tributylstannylpyridin: C. Bolm, M. Erwald, M. Felder, G. Schingloff, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1169.
- [12] Aus 9-Lithioanthracen und 4,6-Dichlorpyrimidin hergestellt: D. B. Harden, M. J. Mokrosz, L. Strekowski, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4137.
- [13] G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [14] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404.
- [15] Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3b** wurden durch langsames Eindampfen von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Acetonitril/Aceton erhalten. Kristallstrukturanalyse von **3b**: $C_{71}H_{52}F_{24}N_{12}OP_2Ru_2$, $M = 1871.33$, grüne Kristalle, triklin, $a = 12.446(5)$, $b = 13.236(5)$, $c = 23.046(8)$ Å, $\alpha = 102.25(2)$, $\beta = 97.87(2)$, $\gamma = 102.30(2)$ °, $V = 3558(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.747$, $\mu = 0.600$ mm⁻¹, Raumgruppe *P1* (Nr. 2). 15730 Reflexe wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer bei $T = 203(2)$ K ($\lambda = 0.71069$ Å) gesammelt; $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, zwei unabhängige Datensätze wurden gesammelt und bis $R(F) = 0.0689$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2935.
- [17] Die Ru(NPyrimidin)-Bindungsängste in **3b** betragen 2.148 und 2.151 Å, die entsprechenden Werte von Ru(bipyrimidin)₃ 2.062–2.072 Å [16].
- [18] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69.
- [19] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 855.
- [20] N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, P. Singh, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 310.
- [21] Sterische Wechselwirkungen werden verringert, indem der mittlere Pyridinring des tpy-Hilfsliganden etwas von der 9-Anthrylgruppe weg abgewinkelt ist (siehe Abb. 2).
- [22] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 227.
- [23] G. Giuffrida, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 517.
- [24] D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617.
- [25] Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich: λ_{max} (ϵ) = 454 (19000), 550 (11000), 616 (11000) für **3a**; 443 (24000), 560 (15000), 617 (17000) für **3b**; 447 (43000), 539 (29000), 621 (31000) für **4** (in CH₃CN); Die Absorptionsspektren werden an anderer Stelle ausführlicher beschrieben.