

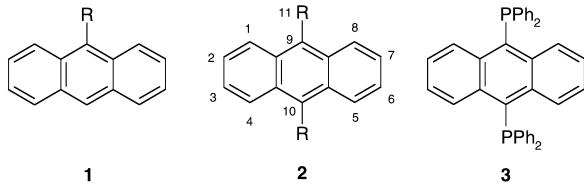


## Festkörper-Chemosensor für Toluol

## Einkristalle des disubstituierten Anthracens **9,10-(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>** detektieren selektiv und reversibel Toluol durch Festkörper-Fluoreszenz-Emission\*\*

Zhaofu Fei, Nikolaus Kocher, Christian J. Mohrschladt, Heiko Ihmels und Dietmar Stalke\*

Anthracen-Derivate sind wichtige Verbindungen für das Design von Lumineszenzmaterialien,<sup>[1]</sup> sowohl in gelöster als auch in fester Form, z. B. für Phosphore und Laser.<sup>[2]</sup> Chemosensoren, die das Anthracen-Gerüst als Fluorophor enthalten, sind auf die Detektion von Alkali-, Erdalkali-<sup>[3]</sup> und Übergangsmetallkationen<sup>[4]</sup> adaptiert oder – dies sind neuere Entwicklungen – von Anionen<sup>[5]</sup> wie Halogeniden, Acetat oder Dihydrogenphosphat.<sup>[6]</sup> Die grundlegende Strategie beim Aufbau solcher Sensormoleküle mit dem Anthracen-Chromophor ist die Einführung entfernter chelatisierender Gruppen an der 9- oder der 9- und 10-Position, um Kationen oder Anionen über Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen mit neutralen oder kationischen Sensormolekülen zu komplexieren (Schema 1).<sup>[7]</sup> Disubstituierte Anthracene des Typs **2** sind wichtige Synthesebausteine für das Kristall-Engineering<sup>[8]</sup> und die asymmetrische Synthese.<sup>[9]</sup> Trotzdem ist die Forschung auf dem Gebiet der 9,10-diheterosubstituierten Anthracene **2** bislang auf stickstoff- und siliciumsubstituierte Spezies beschränkt. Da einige im Festkörper Photolumineszenz,<sup>[10]</sup>



**Schema 1.** Mono- und disubstituierte Anthracene. (Bei **1** und **2** z. B. R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>E(H)R', (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>ER' mit E = N, P.)

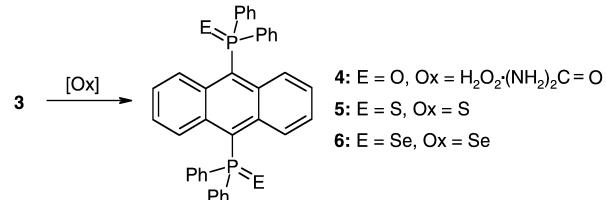
- [\*] Prof. Dr. D. Stalke, Dr. Z. Fei, N. Kocher  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4619  
E-mail: dstalke@chemie.uni-wuerzburg.de  
Dipl.-Chem. C. J. Mohrschladt, Priv.-Doz. Dr. H. Ihmels  
Institut für Organische Chemie  
Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg 690: Elektronendichte) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Bruker Nonius, Karlsruhe, und Chemetall, Frankfurt/Main, danken wir für finanzielle Unterstützung.

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

Elektrolumineszenz oder Tribolumineszenz<sup>[10b,f]</sup> zeigen, gibt es für sie potenzielle Anwendungen in lichtemittierenden Instrumenten und in Elektrolumineszenzgeräten.<sup>[11]</sup>

Berichte über diphosphor-substituierte Anthracene sind immer noch selten. Schmutzler et al. gelang die Synthese des ersten in der 9-Position monophosphor-substituierten Derivates,<sup>[12]</sup> dessen Ligandeneigenschaften gegenüber d-Block-Metallen in der Folgezeit untersucht wurden.<sup>[13a,b]</sup> Bei der Bestrahlung mit Licht wurde [4+4]-Dimerisierung beobachtet.<sup>[13a,c]</sup> 1,8-Bis(diphenylphosphanyl)anthracen dient in der Übergangsmetallchemie als neutraler Chelat-Donorligand,<sup>[14]</sup> und über die Synthese von 9,10-Bis(diphenylphosphanyl)-anthracen (**3**) wurde kürzlich berichtet. Die Komplexierung von Gold(I) mit **3** ergibt einen fluoreszierenden  $[\text{Au}[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_{14}\text{H}_8]]_3^{3+}$ -Tricyclus.<sup>[15]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese der oxidierten Spezies  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**4**),  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**5**) und  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**6**) ausgehend von  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**3**) sowie über die Lumineszenzeigenschaften und Festkörperstrukturen dieser Verbindungen. **3** wurde nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[15]</sup> Weil es sich chemisch ähnlich wie Triphenylphosphan verhält, hatten wir erwartet, dass die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2\cdot(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$ , elementarem Schwefel und Selen gemäß Schema 2 die



**Schema 2.** Synthese von **4–6**.

korrespondierenden Oxidationsprodukte **4–6** in hohen Ausbeuten ergibt. Tatsächlich lässt sich **3** schon bei 0°C mit dem milden Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2\cdot(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$  in  $\text{CDCl}_3$  schrittweise an beiden Phosphoratomen oxidiert; die sequenzielle Reaktion kann <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Versuche, die Reaktion auf der Stufe des Monooxidationsprodukts einzufrieren, schlugen jedoch fehl. Die Reaktion von **3** mit Schwefel und Selen in siedendem Toluol ergibt quantitativ die Verbindungen **5** bzw. **6**. Die chemische Verschiebung  $\delta(^3\text{P})$  der Phosphoratome von **3–6** ist jeweils vergleichbar mit der der Phosphoratome von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{E}$  (E = freies Elektronenpaar, O, S, Se).<sup>[16,17]</sup> Interessanterweise sind alle Oxidationsprodukte **4–6** besser in organischen Lösungsmitteln löslich als das Edukt **3**.

**4** zeigt – im Unterschied zu **5** und **6** – in üblichen organischen Lösungsmitteln bei UV-Bestrahlung ( $\lambda = 366$  nm) starke Lumineszenz. Abbildung 1a zeigt Toluollösungen von **4** (links), **5** (Mitte) und **6** (rechts) bei Tageslicht, Abbildung 1b dieselben Proben bei UV-Bestrahlung ( $\lambda = 366$  nm). Auffällig ist, dass nur Einkristalle von **5** bei UV-Bestrahlung Licht emittieren (Abbildungen 1c und d). Zu Pulver zermahlene Kristalle behalten diese Eigenschaft und verlieren sie erst bei Trocknung im Vakuum. Abbildung 1e zeigt UV-bestrahltes, vakuumgetrocknetes Pulver von **5**.



Abbildung 1. Lumineszenzeigenschaften von 4–6 (Näheres siehe Text).

Zusatz von wenig Toluol ruft die Lumineszenz wieder hervor, während andere übliche organische Lösungsmittel (einschließlich Benzol) diesen Effekt nicht haben (Abbildung 1 f). Speziell zu **5** ist anzumerken, dass diese Verbindung luftstabil und leicht zugänglich ist. Einkristalle von geeigneter Größe (bis in den cm-Bereich) lassen sich aus Lösung ziehen. Sie sind robust und hart genug, um in jede geforderte Form geschliffen zu werden, sogar Linsen eines bestimmten optischen Profils sind denkbar.

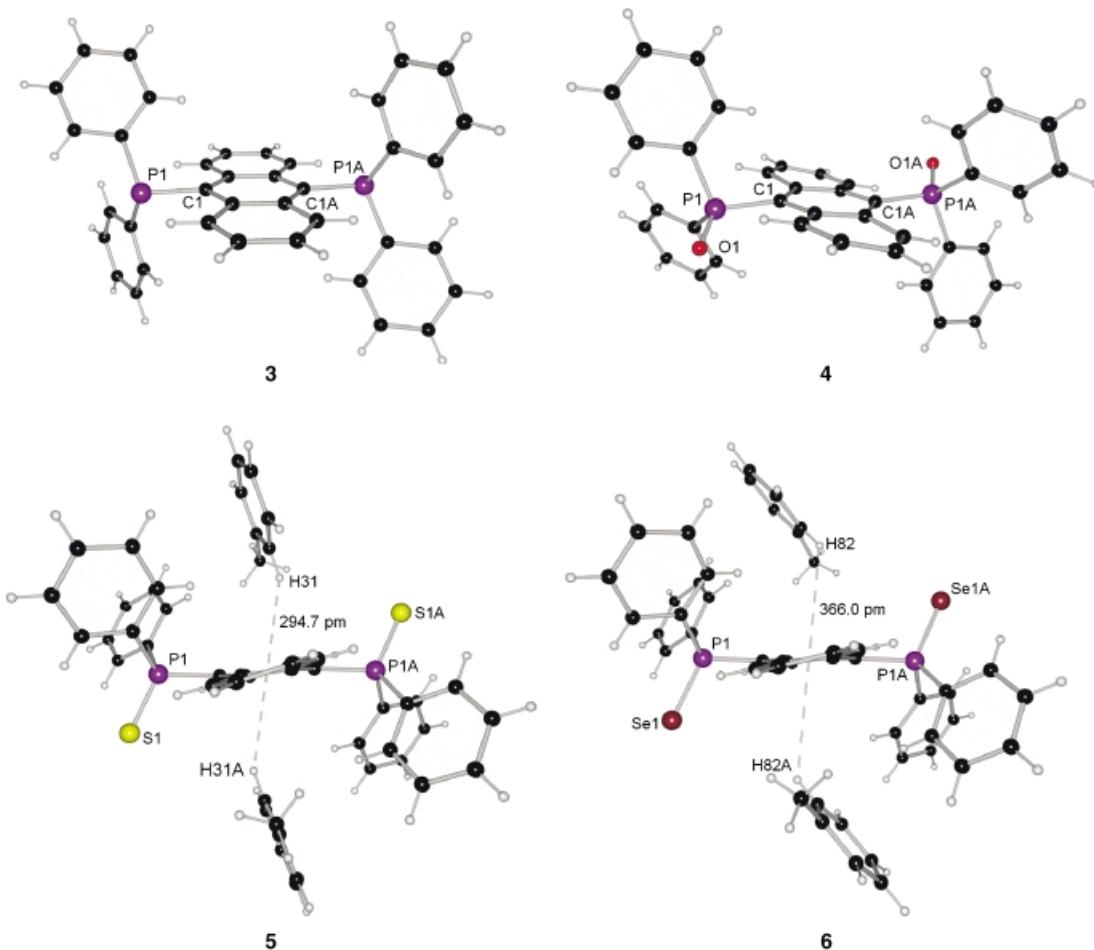
Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Strukturanalysen von **3–6**. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein halbes Molekül, nur bei **6** sind es zwei. Die vollständigen Moleküle aller Verbindungen werden jeweils über ein Inversionszentrum im mittleren  $C_6$ -Perimeter des Anthracen-Chromophors generiert. In der asymmetrischen Einheit von **5** und **6** ist jeweils ein Lösungsmittelmolekül Toluol im Gitter vorhanden. Daraus folgt, dass das Verhältnis Gitterlösungsmittel zu

Anthracen-Derivat in **5** 2:1 und in **6** 1:1 ist. **3** und **4** zeigen dieselbe Konformation mit einer transoiden Orientierung der  $\text{Ph}_2\text{P}-$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ -Substituenten bezüglich der Anthracen-Ebene. Sie bildet ihrerseits die Winkelhalbierende des  $\text{Ph}-\text{P}-\text{Ph}$ -Winkels von durchschnittlich  $107^\circ$ . Das freie Elektronenpaar in **3** und das Sauerstoffatom in **4** sind annähernd in der Ebene des Anthracen-Grundkörpers angeordnet ( $23.6^\circ$  für den  $\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{C}$ -Torsionswinkel).

Die Konformation von **5** und **6** unterscheidet sich von der von **3** und **4**. Beide Phenylsubstituenten am Phosphoratom sind jeweils ober- und unterhalb der Anthracen-Ebene angeordnet (Abbildung 2). Der S-P-C-C-Torsionswinkel in **5** beträgt  $84.7^\circ$ , der Se-P-C-C-Winkel in **6**  $80.9^\circ$ . Trotz Isomorphie der Moleküle sind **5** und **6** nicht isostrukturell; während **5** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  vorliegt, kristallisiert **6** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Offensichtlich ist die Gegenwart des Gitterlösungsmittels Toluol entscheidend für die Lumineszenz. Die Anordnung der Phenylsubstituenten ober- und unterhalb des  $C_{14}$ -Chromophors in **4** und **5** verhindert die Cokristallisation des Lösungsmittels. Der Excimer-Fluoreszenzprozess (excimer = excited dimer) kann somit nicht stattfinden. Nur die Anordnung des Schwefelatoms in **5** und des Selenatoms in **6** ober- und unterhalb des Chromophors stellt eine geeignete Furche bereit, in der ein Toluolmolekül in enger Nachbarschaft zum zentralen Ring des Anthracen-Gerüsts koordiniert werden kann. In **5** ist der kleinste gefundene intermolekulare Abstand von  $295\text{ pm}$  der zwischen dem Anthracen-Zentrum und einem *ortho*-Wasserstoffatom beider Toluolmoleküle (*meta*-H-äußeres Ringzentrum  $320$ , Methyl-H-äußeres Ringzentrum  $367$  und  $398\text{ pm}$ ). In **6** beträgt dieser Abstand immerhin  $366\text{ pm}$ , vermutlich, weil der Kovalenzradius des Selenatoms ( $116\text{ pm}$ ) größer ist als der des Schwefelatoms ( $102\text{ pm}$ ). So ist anders als bei **6** in **5** die Orientierung des Gitterlösungsmittels relativ zum Chromophor aufgrund der erheblichen  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Ringzentrum-Wechselwirkung festgelegt. Die beiden nächsten Anthracen-Chromophore sind weit voneinander entfernt ( $1075\text{ pm}$ ), sodass die Bildung eines topochemischen Excimers durch Bestrahlung sehr unwahrscheinlich erscheint.

Bei **5** bedingt die Kristallisation in der monoklinen Raumgruppe außerdem eine fast senkrechte Anordnung des Toluol- $C_6$ -Perimeters relativ zum inneren Ring des Anthracens ( $70.9^\circ$ ). Diese Anordnung des Excimerkomplexes ist viel wirkungsvoller als in **6**. Die Kristallisation in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe sorgt für einen engeren Winkel zwischen den beiden Ringebenen ( $48.7^\circ$ ). Diese Anordnung ist auf dem Weg zum coplanar  $\pi$ -gestapelten Excimer. Dennoch wäre die  $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung viel schwächer als die senkrechte  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Ringzentrum-Wechselwirkung.

Die Absorptionsspektren der Anthracen-Derivate **4–6** in Methanol zeigen intensive, breite  $\beta$ -Banden ( $S_0\cdots S_3$ -Übergang;  $\lambda_{\text{max}} = 265\text{ nm}$ ) und eine breite  $\text{p}$ -Bande ( $S_0\cdots S_1$ -Übergang;  $\lambda = 350\cdots 450\text{ nm}$ ). Beispielhaft ist das UV/Vis-Spektrum von **4** in Abbildung 3a dargestellt. Nur **4** zeigt in Lösung eine messbare Emission, die nur schwach lösungsmittelabhängig ist (Abbildung 3a). Anscheinend wirkt sich die Stabilisierung durch verschiedene Lösungsmittel auf den Grund- und angeregten Zustand dieses Anthracen-Derivats sehr schwach



**Abbildung 2.** Festkörperstrukturen von **3–6**. Im Fall von **6** ist das Molekül abgebildet, das zwei Moleküle Toluol koordiniert, während das zweite frei von Toluol ist.

aus.<sup>[18]</sup> Bemerkenswerterweise zeigt **5**, das in Lösung nicht emittiert, eine sehr starke Fluoreszenz im Festkörper bei  $\lambda = 508$  nm. Einkristalle von **4** emittieren bei  $\lambda = 482$  nm, jedoch viel schwächer, und zeigen eine deutlich breitere Emissionsbande als **5** (Abbildung 3b). Das Selenderivat **6** zeigt im Festkörper keine Emission.

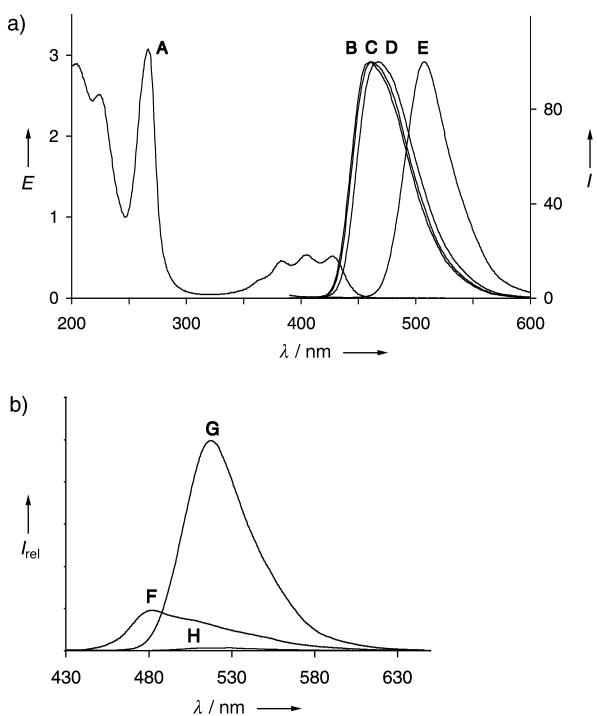
Damit bietet **5** ein klares Beispiel für den drastischen Einfluss der Umgebung auf die Emissionseigenschaften eines Moleküls. Hierin unterscheidet sich **5** von den weitaus meisten Fluorophoren, die zwar in Lösung emittieren, aber im Festkörper keine Fluoreszenz aufweisen. In kristalliner Form zeigt es eine relativ scharfe Emissionsbande, die relativ zu den Fluoreszenzmaxima anderer Anthracen-Derivate, z. B. **4**, erheblich rotverschoben ist. Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese Emission auf die Fluoreszenz des Monomers zurückgeht. Solche drastischen Verschiebungen des Absorptionsmaximums beim Übergang von der Lösung zum Festkörper werden häufig durch die Bildung eines Excimers verursacht. Dabei bilden ein angeregtes Molekül und eines im Grundzustand einen fluoreszierenden Komplex.<sup>[19]</sup>

Obwohl T-förmige C–H $\cdots$  $\pi$ -Ringzentrum-Wechselwirkungen im Grundzustand schwach sind,<sup>[20]</sup> wurden sie in angeregten Toluol-Benzol-<sup>[21]</sup> und Toluol-Anthracen-Komplexen.<sup>[19]</sup>

plexen<sup>[22]</sup> bereits beobachtet. Letzterer lagert sich vor der Emission zu einem  $\pi$ -gestapelten Exciplex oder Excimer um. Aufgrund der idealen Vororientierung im Kristall zwischen **5** und den Toluolmolekülen kann sich bei der Anregung ein T-förmiger Exciplex bilden. Darüber hinaus verhindert die Kristallpackung die Umlagerung in einen  $\pi$ -gestapelten Exciplex, sodass die Emission vom T-förmigen angeregten Zustand ausgehen muss. Diese Annahme wird dadurch weiter erhärtet, dass die Vakuumtrocknung gemahlener Kristalle zu einer signifikanten Schwächung der Emission führt (Abbildung 1e und f und Spektrum **H** in Abbildung 3b), deren Intensität durch Aufnahme von Toluol wiederhergestellt wird.

In **6** deutet die Orientierung des Toluols und des Anthracen-Chromophors einen beginnenden Stapel von coplanaren  $\pi$ -Systemen an. Folglich wird die resultierende schwache Festkörper-Emission von einem sandwichartigen Excimer stammen. Die resultierende schwache Fluoreszenzbande ist blauverschoben und viel breiter als die von **5**. Dies kann durch den großen Abstand der Molekülebenen und die schwache Überlappung der beiden  $\pi$ -Systeme erklärt werden.

Wir haben gezeigt, dass Moleküle von  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**5**) Einkristalle bilden, in denen eine passende Furche für die reversible Toluol-C–H $\cdots$  $\pi$ -Ringzentrum-Koordination zum



**Abbildung 3.** a) Absorptions- (**A**) und normalisierte Emissionsspektren (**B–D**) von **4** in Lösung (**A**:  $c(4) = 10^{-4}$  M, **B–D**:  $c(4) = 10^{-5}$  M;  $\lambda_{ex} = 380$  nm; **B**: in Acetonitril, **C**: in Benzol, **D**: in Methanol) und im Festkörper (**E**). **b**) Festkörper-Fluoreszenzspektren von **4** (**F**) und **5** (**G** und **H**).  $\lambda_{ex} = 380$  nm; Emissionsspektren aufgenommen unter gleichen Bedingungen; **G**: Einkristalle von **5** mit Toluol-Gitterlösungsmittel; **H**: vakuumgetrocknetes Pulver von **5** aus gemahlenen Einkristallen.

Anthracen-Chromophor gebildet wird. Damit ist einkristallines **5** das erste Festkörper-Excimer, das als Chemosensor selektiv Toluol detektiert. In den analogen Verbindungen  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{O})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**4**) und  $(\text{Ph}_2\text{P}=\text{Se})_2\text{C}_{14}\text{H}_8$  (**6**) wird die T-förmige Anordnung durch die Substituentenabschirmung des Chromophores bzw. durch die Kristallisation in einer nicht geeigneten Raumgruppe verhindert.<sup>[23]</sup>

## Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Stickstoff in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über Na/K-Legierung frisch destilliert. NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  an einem Bruker-DMX-300-Spektrometer mit  $\text{SiMe}_4$  für die  $^1\text{H}$ , 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  für die  $^{31}\text{P}$  und  $\text{Me}_2\text{Se}$  für die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren als externem Standard aufgenommen. EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan-Mat-2000-Gerät aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Würzburg durchgeführt. UV-Spektren wurden mit einem Hitachi-U-3200-Spektrophotometer aufgenommen, Fluoreszenzspektren mit einem Perkin-Elmer-LS50-Spektrometer. Für Festkörper-Fluoreszenzspektren wurde ein Festkörperaufsatz von Perkin-Elmer verwendet. Die Emissionsspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge nahe am Absorptionsmaximum des  $\text{S}_0\text{--S}_1$ -Übergangs ( $\lambda = 380$  nm) aufgenommen. Die relative Fluoreszenz-Quantenausbeute wurde durch Standardmethoden<sup>[24]</sup> mit Chininsulfat in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Referenz ( $\phi_{\text{Fl}} = 0.546$ <sup>[25]</sup>) bestimmt. Die Festkörper-Fluoreszenzspektren wurden von gemahlenen Kristallen mit einem Festkörperaufsatz ( $\lambda = 380$  nm, 2.5 nm Anregungs- und Emissionsöffnung) aufgenommen.

**4:** 137 mg (0.25 mmol) **3** in 20 mL Dichlormethan wurden bei 0°C mit einem Überschuss von 200 mg  $\text{H}_2\text{O}_2\cdot(\text{NH}_2)_2\text{C=O}$  versetzt. Es wurde 1 h bei 0°C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde zweimal mit je 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über Nacht über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt durch Umkristallisation aus Toluol rein erhalten. Ausbeute: 131 mg (91%). Schmp. 264°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 8.50\text{--}7.30$  ppm (nicht aufgelöste Multipletts);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 31.3$  ppm (s); EI-MS:  $m/z$  (%): 578 [ $M]^+$  (100), 377 [ $M\text{--P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$  (58); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_2$ : C 78.88, H 4.88; gef.: C 72.94, H 5.02; UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 210$  (4.69), 224 (4.71), 387 (3.96), 409 (4.02), 431 (4.00); (MeCN): 203 (4.76), 224 (4.70), 267 (4.88), 383 (3.97), 405 (4.03), 428 (4.02); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 279 (4.38), 384 (3.91), 407 (3.98), 430 nm (3.98).

**5:** Zu einer Lösung von 137 mg (0.25 mmol) **3** in 15 mL Toluol wurden 16 mg (0.5 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Es wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur isoliert. Ausbeute: 116 mg (88%). Schmp. 260°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 8.20\text{--}6.90$  ppm (nicht aufgelöste Multipletts);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 34.9$  ppm (s); EI-MS:  $m/z$  (%): 610 [ $M]^+$  (32), 578 [ $M\text{--S}^+$ ] (20), 546 [ $M\text{--2S}^+$ ] (8); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_2$ : C 74.72, H 4.62; gef.: C 74.84; H 4.78; UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 207$  (4.81), 269 (4.66), 392 (3.76), 420 (3.89), 442 (3.91); (MeCN): 269 (4.75), 391 (3.82), 420 (3.96), 442 (3.97); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 278 (4.44), 394 (3.69), 423 (3.81), 447 nm (3.82).

**6:** Diese Verbindung wurde analog **5** aus 137 mg (0.25 mmol) **3** und 39 mg (0.5 mmol) grauem Selen in einer Ausbeute von 147 mg (84%) hergestellt. Schmp. 238°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 8.10$  (m, 4H; H3–H6 und H3'–H6') (zentrosymmetrische Nummerierung), 7.82–7.00 (m, 20H; Ph), 7.0 ppm (m, 4H; H4–H5 und H4'–H5');  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 25.7$  ppm (s);  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = -259.0$  ppm (d,  $^1\text{J}(\text{P}, \text{Se}) = 732.4$  Hz); EI-MS:  $m/z$  (%): 704 [ $M]^+$  (5), 626 [ $M\text{--Se}^+$ ] (25), 546 [ $M\text{--2Se}^+$ ] (100); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_2$ : C 64.79, H 4.01; gef.: C 65.04, H 4.42; UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 211$  (4.64), 272 (4.48), 395 (3.54), 450 (3.81); (MeCN): 272 (4.40), 395 (3.57), 452 (3.83); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 278 (4.70), 395 (3.87), 458 nm (4.14).

Kristallstrukturanalysen von **3–6**: Die Daten wurden jeweils an einem schockgekühlten Einkristall an einem Bruker-Smart-Apex-Diffraktometer mit D8-Goniometer (Graphit-monochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å) im  $\omega$ -Scan-Modus bei 130(2) K (**3**) und 173(2) K (**4–6**) gesammelt.<sup>[26]</sup> Nach Integration der Daten mit SAINT<sup>[27]</sup> wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)<sup>[28]</sup> und nach dem Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. CCDC-189388 (**3**), -189389 (**4**), -189390 (**5**) und -189391 (**6**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. Oktober 2002 [Z50285]

- [1] a) H. B. Rosenstock, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1968**, 48, 532; b) A. Matsui, K. Mizuno, M. Kobayashi, *J. Phys. Colloq.* **1985**, 7, 19.
- [2] R. C. Ropp, N. J. Warren, *Lucinescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [3] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Fluoresc.* **2000**, 10, 71.
- [4] S. Alves, F. Pina, M. T. Albelda, E. Garcia-España, C. Soriano, S. V. Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 405.
- [5] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2556.

- [6] T. Gunnlaugsson, A. P. Davis, M. Glynn, *Chem. Commun.* **2001**, 2556.
- [7] Übersichten: a) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 302; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515; c) inverse Kronenether: R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049; d) inverse Podanden: B. Walfort, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2001**, 1640.
- [8] a) E. Weber, T. Hens, T. H. Brehmer, I. Csöregi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 235; b) T. H. Brehmer, P. P. Korkas, E. Weber, *Sens. Actuators A* **1997**, 44, 595; c) H. Bock, M. Ansari, N. Nagel, R. F. C. Claridge, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 51.
- [9] A. Port, M. Moragas, X. Sánchez-Ruiz, C. Jaime, A. Virgili, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 899.
- [10] a) H. Ihmels, D. Leusser, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6867; b) L. M. Sweeting, A. L. Rheingold, J. M. Gingerich, A. W. Rutter, R. A. Spence, C. D. Cox, T. J. Kim, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1103; c) J. M. Bruss, M. R. V. Sahyun, M. R. V. Schmidt, D. K. Sharma, *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, 31, 987; d) E.-Z. M. Ebeid, A. M. Donia, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 49, 263; e) E. Heller, G. M. Schmidt, *Isr. J. Chem.* **1971**, 9, 449; f) N. W. Mitzel, C. Lustig, R. J. F. Berger, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2519.
- [11] Patente: a) C. Hosokawa, M. Funehashi, H. Kawamura, H. Arai, H. Koga, H. Ikeda, Idemitsu Kosan Co. Ltd. Japan, Japanese Patent, WO 0039247 A1 **2000**; b) H. Higashi, T. Sakai, C. Hosokawa, Idemitsu Kosan Co. Ltd. Japan, Japanese Patent, WO 0005927 A1 **2000**.
- [12] L. Heuer, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1988**, 39, 197.
- [13] a) J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2187; b) T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 313; c) L. Heuer, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1473.
- [14] a) M. W. Haenel, D. Jakubik, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 333; b) M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk, C. Krüger, *Synlett* **1998**, 3, 301; c) R. H. Laitinen, V. Heikkinen, M. Haukka, A. M. P. Koskinen, J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 235.
- [15] a) J. H. K. Yip, J. Prabhavathy, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2159.
- [16] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Bd. 3, Georg Thieme, Stuttgart, New York, **1993**.
- [17] D. W. Allen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 51.
- [18] P. Suppan, N. Ghoneim, *Solvatochromism*, RSC, London, **1997**, Kap. 4.
- [19] a) D. Sandman, G. J. Lopez, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 277, 28; b) I. Ortmann, S. Werner, C. Krüger, S. Mohr, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5048; c) Y. Yakut, M. D. Cohen, Z. Ludmer, *Adv. Photochem.* **1979**, 11, 241; d) B. Stevens, *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 439.
- [20] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [21] H. Saigusa, M. Morohoshi, S. Tsuchiya, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7334.
- [22] a) T. Chakraborty, E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11151; b) H. Saigusa, E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15738.
- [23] Während der Erstellung des Manuskripts dieser Zuschrift wurde das *syn*-Isomer eines zweikernigen Platin(II)-Komplexes publiziert, das unter Einwirkung von MeCN und EtOH ein ähnliches Verhalten zeigt. Leider konnten die Lösungsmittelmoleküle nicht zweifelsfrei lokalisiert werden, höchstwahrscheinlich halten sie sich in intermolekularen Kanälen auf: M. Kato, A. Omura, A. Toshikawa, S. Kishi, Y. Sugimoto, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3183.
- [24] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
- [25] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1108.
- [26] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [27] Bruker-Nonius, SAINT-NT, Madison, WI, **2000**.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.