

Als bewußt Wasser der Lösung zugesetzt wurde, um dessen Einfluß auf deren elektrochemisches Verhalten zu klären, ergab sich folgendes: Wasser katalysiert den limitierenden Oxidationsprozeß und führt dabei zu scharfen Peaks, die sich vollständig von den Wellen unterscheiden, die den Alkalimetall-Ionen zugeschrieben wurden. Das gleiche Verhalten wurde bei ungenügend getrockneten Verbindungen registriert. Bei manchen Messungen wurde eine kleine Welle bei etwa 3.8 V gegen SCE erhalten, die der Oxidation des Wassers im Salz zugeordnet werden kann. Diese Welle konnte durch die Zugabe einer kleinen Menge Wasser zur Lösung reproduziert werden. Diese Beobachtungen legen nahe, daß die dem jeweiligen Alkalimetall-Ion zugeordnete CV-Welle weder vom freien noch vom an das Ion gebundenen Wasser stammen kann.

Um zu überprüfen, ob die Welle durch die Oxidation von AsF_6^\ominus zustande kam, wurde CsClO_4 in SO_2 ohne Leitsalz untersucht. Das CV (Abb. 1 C) zeigte zwei Oxidationswellen. Die erste röhrt von der Oxidation des Perchlorat-Ions her, wie schon an anderer Stelle berichtet wurde^[2, 8]; die zweite tritt beim gleichen $E_{1/2}$ -Wert auf wie die der CsAsF_6 -Lösung.

Unsere Untersuchungen legen nahe, daß Alkalimetall-Ionen oxidiert werden können, allerdings nur bei so hohen Potentialen in SO_2 , daß diese Oxidation in MeCN nicht möglich ist. Das elektrochemische Verhalten von CsAsF_6 in MeCN wurde daher von uns nochmals untersucht, und Abbildung 3 zeigt ein Voltammogramm ohne Oxidationswelle bis zur beginnenden Hintergrundoxidation. Auch nach Zugabe eines Cryptanden, der die oxidierte Form des Alkalimetall-Ions stabilisieren sollte^[11], ergab sich kein anderer Befund.

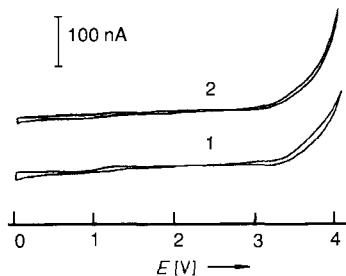


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von nBu_4NPF_6 (0.1 M) und [2.2.2]Cryptand (5.9 mM) in Acetonitril bei 298 K. 1) Ohne CsAsF_6 , 2) mit CsAsF_6 (6 mM). Acetonitril wurde vor seiner Verwendung über neutralem aktiviertem Al_2O_3 getrocknet. Scangeschwindigkeit: 0.2 Vs⁻¹; Arbeitselektrode: Platinische Scheibe, 25 μm Durchmesser.

Die Oxidation von Cs^\oplus und den anderen Alkalimetall-Ionen in SO_2 ist noch immer mit Unklarheiten behaftet. Es überrascht, daß Cs^\oplus , Na^\oplus und K^\oplus beim gleichen Potential oxidiert werden, obwohl ihre Ionisierungspotentiale in der Gasphase sehr unterschiedlich sind. Da jedoch Salze verschiedenster Ursprungs gleiches Verhalten zeigen, ist eine gemeinsame Verunreinigung als Ursache unwahrscheinlich. Wasser, der wahrscheinlichste Verunreinigungskandidat, zeigt nicht das CV-Verhalten der Salzlösungen, und der Effekt eines Leitsalzes legt die Zuordnung der Oxidationswelle zu einer positiven Spezies nahe.

Experimentelles

Die Messungen, die Reinigung von SO_2 und die Präparation des Leitsalzes $\text{nBu}_4\text{NAsF}_6$ sowie der Alkalimetallsalze (CsAsF_6 , RbAsF_6 , KAsF_6) wurden wie früher beschrieben [3, 4] durchgeführt. NaPF_6 (Aldrich) wurde aus $\text{Me}_2\text{SO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert und im Vakuum wie für die anderen Salze beschrieben getrocknet.

Die Experimente in MeCN wurden in einer Trockenkammer (Vacuum Atmospheres) unter Helium mit hochreinem MeCN (Wassergehalt 0.003%, Burdick

& Jackson) durchgeführt. Der Cryptand Kryptofix (Aldrich) und neutrales aktiviertes Aluminiumoxid (Woelcm, ICN Biomedicals) wurden direkt eingesetzt. Das Leitsalz $\text{nBu}_4\text{NAsF}_6$ wurde dreimal aus EtOH/THF (1/1) umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und in der Trockenkammer aufbewahrt.

Eingegangen am 11. Dezember 1990 [Z 4318]

- [1] K. Moock, K. Seppelt, *Angew. Chem. 101* (1989) 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1676.
- [2] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 2316.
- [3] E. Garcia, J. Kwak, A. J. Bard, *Inorg. Chem. 27* (1988) 4377.
- [4] E. Garcia, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc. 137* (1990) 2752.
- [5] R. M. Wightman, D. O. Wipf in A. J. Bard (Hrsg.): *Electroanalytical Chemistry*, Dekker, New York 1989, S. 267, zit. Lit.
- [6] J. D. Neuss, M. G. O'Brien, H. A. Frediani, *Anal. Chem. 23* (1951) 1332.
- [7] J. Mitchell, Jr., D. M. Smith: *Aquometry, Vol. 3*, Wiley, New York 1980.
- [8] P. Castellone, G. Launay, *Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8* (1978) I-317.
- [9] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

Cryptat: eine Verbindung vom Typ „Expandiertes Atom“/Radikalionenpaar, erhalten durch elektroreduktive Kristallisation von Natrium-tris(bipyridyl)cryptat **

Von Luis Echegoyen, André DeCian, Jean Fischer und Jean-Marie Lehn *

Durch Komplexierung eines Metall-Ions mit einem makropolyzyklischen Liganden entsteht ein sehr großes Cryptat-Kation mit diffuser Ladung^[1, 2]. Die sphärischen Cryptate der Alkalimetall-Ionen^[11] sollten eine sehr geringe Ladungsdichte auf der Oberfläche aufweisen und deshalb nur außerordentlich schwache Wechselwirkungen mit Anionen oder Lösungsmittel-Molekülen eingehen. Sie entsprechen mit einem Radius von etwa 5 Å einem stark vergrößerten Cs^\oplus -Ion (Radius: 1.65 Å) und können formal als „über schwere Alkalimetall-Ionen“^[21] betrachtet werden. Fungiert ein Elektron als Anion, so könnte entweder ein sehr großes „Alkalimetall-Atom“ mit extrem niedrigem Ionisationspotential (im isolierten Zustand entspräche dies einer Art Rydberg-Atom) oder ein Salz mit einem Elektron als Anion, ein Elektrid^[3, 4], vorliegen. Ein Beispiel für ein Elektrid ist $\{\text{K}^\ominus \subset [2.2.2]\text{Cyptand}, \text{e}^\ominus\}$. Zwischen diesen beiden Extrema, dem „Atom“ und dem Salz, kann man sich (wie bereits früher von einem von uns vorgeschlagen^[7]) ein eigenständiges Teilchen vorstellen, bei dem das Elektron an Acceptorpositionen in der Ligandensphäre des kugelförmigen Cryptats lokalisiert ist. Damit hätte man durch Stabilisierung des Elektrons in einem Liganden- statt in einem Metall-Orbital gleichsam eine Vergrößerung des Atoms erreicht. Ein solches Teilchen könnte man als Radikal-Kontaktionenpaar

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Prof. Dr. L. Echegoyen^[+]
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Dr. A. DeCian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur

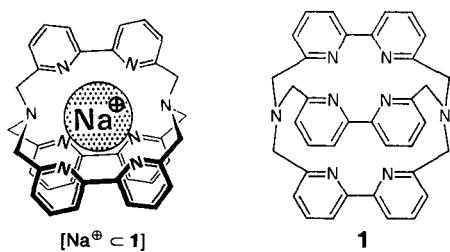
[+] Ständige Adresse: Chemistry Department, University of Miami, Coral Gables, FL 33124 (USA)

[**] Diese Arbeit, die während einer Freistellung von L. E. von der University of Miami durchgeführt wurde, wurde vom CNRS (URA 422 und URA 424) gefördert. L. E. dankt dem Fogarty International Center der National Institutes of Health für ein Senior International Stipendium (1FO6 TW 01551-01).

oder, etwas zugkräftiger, als molekulares Expandierte Atom^[5, 6] bezeichnen.

Wir berichten nun über die Synthese sowie einige physikalische und strukturelle Eigenschaften eines solchen Teilchens, das durch elektroreduktive Kristallisation aus $[\text{Na}^{\oplus} \subset \mathbf{1}]\text{Br}^{\ominus}$, dem Natriumcryptat des makrocyclischen Tris(bipyridyl)-Liganden $\mathbf{1}$ ^[8], erhalten wurde.

Die elektrochemische Reduktion einer Lösung von $[\text{Na}^{\oplus} \subset \mathbf{1}]\text{Br}^{\ominus}$ in Dimethylformamid (DMF) verlief in drei deutlich getrennten, quasireversiblen Stufen bei $E_{1/2} = -2.40, -2.51$ und -2.68 V gegen $\text{Fc}^{\oplus}/\text{Fc}$ (Fc = Ferrocen) mit E_p^{\ominus} -Werten von $-2.36, -2.44$ bzw. -2.61 V sowie E_p^{\oplus} -Werten von $-2.44, -2.57$ bzw. -2.73 V, jeweils gegen $\text{Fc}^{\oplus}/\text{Fc}$ ^[9]. Die Stufen entsprechen der Bildung des einfach reduzierten (neutralen), doppelt reduzierten (einfach negativen) und dreifach reduzierten (zweifach negativen) Derivats des Ausgangs-Cryptats und können durch sukzessive Reduktion der drei Bipyridyl-Einheiten erklärt werden. Derartige Mehrfachreduktionen sind auch bei anderen bpy-Komplexen wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2\oplus}$ bekannt^[10].



Cyclovoltammetrie in Acetonitril lieferte die gleichen Ergebnisse wie in DMF, aber coulometrische Reduktion bei -2.50 V führte sofort zur Abscheidung eines tiefblauen Feststoffes. Die Lösung selbst blieb während der Elektrolyse (unter Röhren) farblos; nur eine schwache, vorübergehende purpurartige Färbung war während der Abscheidung des intensiv farbigen Feststoffs in der Umgebung der Pt-Arbeitselektrode zu beobachten. Der Feststoff hatte nicht die sonst bei elektrolytisch abgeschiedenem Material übliche lockere Beschaffenheit, sondern wirkte von Beginn an recht kristallin. Bei Sauerstoffzutritt wurde er gelblich bis farblos. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine stromkontrollierte Elektrokristallisation im Hochvakuum versucht^[11]. Dabei entstanden an der Kathode gut ausgebildete, tief blau-violette, luftempfindliche, pyramidenförmige Kristalle (Abb. 1), an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde^[12].

Abbildung 2 zeigt zwei Ansichten der Struktur sowie die Packung der Moleküle im Kristall. Die Verbindung ist ein Cryptat, bei dem das Natrium-Ion wie beim Natriumbromid-Cryptat des verwandten Tris(phenanthrolin)-Makrocyclus $[\text{tris}(\text{phen})]$ ^[13] in den Hohlraum des makrocyclischen Tris(bipyridyl)-Liganden eingebettet ist.

Der Vergleich der Struktur des $[\text{tris}(\text{phen})]$ -Komplexes^[13] mit der des hier untersuchten ist besonders aufschlußreich. Während im Kristallgitter von $[\text{Na}^{\oplus} \subset \text{tris}(\text{phen})]\text{Br}^{\ominus}$ Bromid-Ionen vorliegen, findet man bei der hier untersuchten Verbindung keine Anionen; die Moleküle des Komplexes sind zusammen mit einem Äquivalent Acetonitril-Moleküle dicht gepackt (Abb. 2 rechts), der kürzeste $\text{Na}^{\oplus}\text{-Na}^{\oplus}$ -Abstand beträgt 8.21 Å. Darüber hinaus gibt es auch keine Hohlräume wie bei Elektriden^[3, 4], die Elektronen enthalten könnten. Daher ist die hier untersuchte Verbindung elektroneutral, und das Elektron muß am Tris(bpy)-Liganden lokalisiert sein.

Der Tris(phen)- Na^{\oplus} -Komplex weist in etwa C_3 -Symmetrie auf, das $[\text{Na}^{\oplus} \subset \mathbf{1}]$ -Ion dagegen eine C_2 -Achse durch das



Abb. 1. Durch Elektroreduktion des Natriumcryptats $[\text{Na}^{\oplus} \subset \mathbf{1}]\text{Br}^{\ominus}$ an einer Pt-Draht-Elektrode gebildete Kristalle.

Na^{\oplus} -Ion und den Mittelpunkt der 2,2'-Bindung der in Abbildung 2 links „oben“ liegenden bpy-Einheit (bpy'). Der Abstand zwischen Na^{\oplus} und den Brückenkopf-Stickstoff-Atomen des Cryptanden ist mit 2.780 Å dem im Tris(phen)-Komplex (2.79 Å)^[13] sehr ähnlich. Die Abstände zwischen Na^{\oplus} und den Heterocyclen-Stickstoff-Atomen sind jedoch bemerkenswert: die zu den bpy'-Stickstoff-Atomen sind mit 2.589 Å viel kürzer als die zu den Stickstoff-Atomen der beiden anderen zueinander identischen bpy-Einheiten (2.82 – 2.83 Å). Dagegen liegen die entsprechenden Abstände im Tris(phen)- Na^{\oplus} -Komplex mit 2.70 Å^[13] zwischen diesen Werten. In dem hier untersuchten Komplex ist das Na^{\oplus} -Ion also in Richtung der singulären bpy'-Einheit verschoben, was dafür spricht, daß das ungesetzte Elektron dort lokalisiert ist. Darauf deuten auch die C2-C2'-Abstände hin, die in

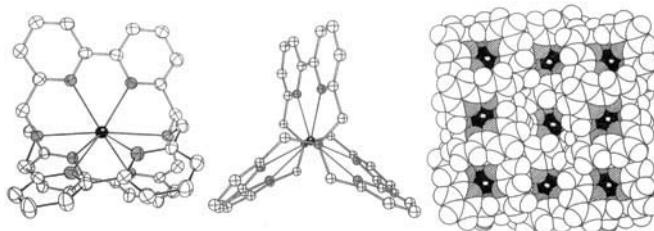


Abb. 2. Struktur der durch Elektroreduktion erhaltenen Verbindung Natriumcryptat $\{[\text{Na}^{\oplus} \subset \mathbf{1}]\text{e}^{\ominus}\} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; links: ORTEP-Seitenansicht des Bindungshohlraums des Liganden; man erkennt die Koordination von Na^{\oplus} durch acht Stickstoffatome; die bpy'-Gruppe befindet sich oben; Mitte: ORTEP-Ansicht entlang der Brückenkopfachse $\text{N}-\text{Na}^{\oplus}-\text{N}$; rechts: raumerfüllende Darstellung der Packung im Kristall; man erkennt das Fehlen jeglichen freien Raumes.

der bpy'-Einheit nur 1.418 Å, in den beiden anderen bpy-Einheiten dagegen 1.482 Å betragen. Außerdem ist die bpy'-Einheit im Gegensatz zu den beiden anderen bpy-Einheiten nahezu planar (Diederwinkel zwischen den Pyridyl-Resten in bpy': $0.7(5)$ °; in bpy: $15.9(4)$ °). Dies spricht für die Bildung eines Radikal anions bpy'^{\ominus} , in dem das zusätzliche Elektron das niedrigste unbesetzte bpy-Molekül orbital besetzt; dieses Orbital hat zwischen den beiden Pyridin-Ringen bindenden Charakter^[14]. Die bpy'-Einheiten überlappen im Kristall nicht.

Man weiß bereits, daß das durch elektrochemische Reduktion erhaltene Radikal anion bpy'^{\ominus} paramagnetische Ionenpaare bildet, und kennt auch deren ESR-Spektren^[15]. Zudem wurden die Neutralverbindungen $[\text{M}(\text{bpy})_3]^0$ ($\text{M} = \text{Ru, Fe, Os}$) bereits durch coulometrische Reduktion der $\text{M}^{2\oplus}$ -Komplexe erhalten^[16]. Auch die elektrochemische Reduktion von makrocyclischen Komplexen mit einer

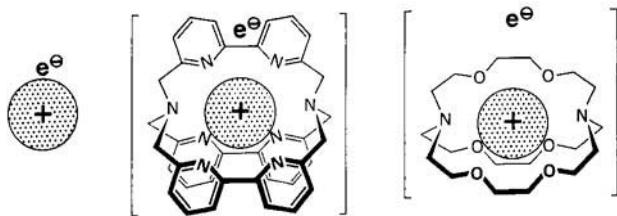


Abb. 3. Schematische Darstellung der Reihe Alkalimetall-Atom, Cryptatium („Expandiertes Atom“ oder Radikal-Kontaktionenpaar) und Elektrid (Rydberg-Atom oder Elektronensalz).

Elektronenacceptor-Funktion in Lösung ist schon untersucht^[17].

Spektroskopische Daten liefern weitere Informationen über das neue Cryptat. Zersetzung einiger der Kristalle durch Luftzutritt ergab einen gelblichen Stoff, dessen FAB-Massenspektrum das [1, Na⁺] entsprechende Signal (*m/z* 597) zeigte; das Spektrum war mit dem einer authentischen Probe der Ausgangsverbindung [Na⁺ ⊂ 1]Br⁻ identisch. Auch die 200 MHz-¹H-NMR-Spektren waren gleich.

Alle genannten Daten sind in Einklang damit, die durch Elektrokristallisation von [Na⁺ ⊂ 1]Br⁻ erhaltene Verbindung als Neutralteilchen zu formulieren, das als riesiges Alkalimetall-Atom oder als Radikal-Kontaktionenpaar {[Na⁺ ⊂ 1]e⁻} betrachtet und als *Natriocryptatium* bezeichnet werden kann; es handelt sich mithin um das erste Glied der Cryptatium-Familie. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß im festen Zustand das Elektron an einer der bipy-Einheiten lokalisiert ist, also [Na⁺(bpy⁰)(bpy)₂]⁺ vorliegt^[18]. Eine solche Spezies ist auch wegen der Analogie zum einfach reduzierten und zum angeregten Zustand ([Ru^{II}(bpy⁰)(bpy)₂]⁺ bzw. [Ru^{III}(bpy⁰)(bpy)₂]²⁺*¹⁹) des intensiv untersuchten Komplexes [Ru(bpy)₃]²⁺^[19] von Interesse, da sie Strukturdaten für die bpy⁰-Einheit in diesen Zuständen liefert. Die Reihe Metall-Atom, Cryptatium, Elektrid^[3, 4] kann, wie in Abbildung 3 gezeigt, dargestellt und etwa mit den Beispielen Na, {[Na⁺ ⊂ 1]e⁻} und {[K⁺ ⊂ [2.2.2]Cryptand], e⁻}, bei denen das Elektron immer weiter vom Atom „entfernt“ wird, illustriert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse können zahlreiche weitere Arbeiten ins Auge gefaßt werden. Die ESR-Spektren der Verbindung im festen Zustand und in Lösung sollten Daten zur Elektronendelokalisierung innerhalb und zwischen den bipy-Einheiten des Liganden liefern; dies ist für eine mögliche Beschreibung als „Expandiertes Atom“ besonders wichtig^[20]. Leitfähigkeit sowie magnetische Eigenschaften sind ebenfalls von großem Interesse. Darüber hinaus wird versucht, die Liste solcher molekularer „Elemente“ von Natriocryptatium z. B. auf doppelt reduziertes Calciocryptatium und dreifach reduziertes Lanthaniocryptatium zu erweitern.

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z 4422]

- [1] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.
- [2] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2303.
- [3] R. H. Huang, M. K. Faber, K. J. Moeggenborg, D. L. Ward, J. L. Dye, *Nature* 331 (1988) 599.
- [4] J. L. Dye, *Science* 247 (1990) 663; *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1555.
- [5] Hingewiesen sei auch auf das als [Li⁰(NH₃)₄e⁻]^[6a] zu beschreibende Li(NH₃)₄ und auf N(CH₃)₄ [6b], das durch elektrochemische Reduktion des entsprechenden Kations entsteht.
- [6] a) N. Mammano, M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6322; b) R. K. Quinn, J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1374; J. O. Littlehailes, B. J. Woodhall, *Discuss. Faraday Soc.* 45 (1968) 187.
- [7] Siehe [2], Fußnote auf S. 2310.
- [8] J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264.
- [9] Die elektrochemische Reduktion einer farblosen, 1 mM Lösung von [Na⁺ ⊂ 1]Br⁻, versetzt mit 0.1 M Bu₄NPF₆ in DMF wurde an einer Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode mit einem Pt-Draht als Gegenelektrode, ei-

ner Ag/AgBr-Referenzelektrode und Fc als internem Standard zur Potentialbestimmung durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit betrug 100 mVs⁻¹. Potentiale gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) erhält man durch Subtraktion von 0.4 V; siehe R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854; G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 461.

- [10] Y. Ohsawa, M. K. De Armond, K. W. Hanck, D. E. Morris, D. G. Whitten, P. E. Neveux, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6522.
- [11] Die Elektrokristallisationszelle wurde in unserem Institut vom Glasbläser hergestellt und bestand aus einer H-förmigen Anordnung mit einer Glasfritte (Porosität Nr. 5) zur Trennung der beiden Kammern. Beide Kammern hatten unabhängige Vakuumanschlüsse, damit das Lösungsmittel unter Umgehung der Glasfritte direkt in die jeweilige Kammer destilliert werden konnte. So konnte man, um Substanz zu sparen, den Komplex (ca. 7 mg) zusammen mit dem Leitsalz Bu₄NPF₆ nur in einer der beiden Kammern vorlegen (Endkonzentration der Lösung: 0.1 M), während die andere Kammer nur das Leitsalz enthielt. Im allgemeinen wurde ein Vakuum von 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ Torr erhalten. Die Stromkontrolle erfolgte mit einer Eigenbau-Stromquelle in einer Zwei-Elektroden-Anordnung (Pt-Drähte, Durchmesser 0.7 mm, Länge ca. 3 cm). Die optimale Stromstärke lag bei 10 μ A, und ein typisches Experiment dauerte 15 Stunden. Nach dieser Zeit hatten sich an der Kathode tief blau-violette, pyramidenförmige Kristalle gebildet (Abb. 1), deren Größe und Qualität für die Röntgenstrukturanalyse optimal waren. Zur Entnahme der Kristalle wurde die Zelle mit gereinigtem Argon beschickt, die Elektrode entfernt und in einem Schlenck-Rohr aufbewahrt. Unter dem Mikroskop wurden mehrere Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt; die Elektrode wurde dann unter einem kräftigen Stickstoffstrom aus dem Schlenck-Rohr genommen, die äußerst luftempfindlichen Kristalle wurden von der Pt-Oberfläche entfernt, und einer der Kristalle wurde zügig ausgewählt und für die Röntgenstrukturanalyse montiert; alle Operationen erfolgten unter einem kalten Stickstoffstrom.
- [12] a) *Kristalldaten*: C₃₈H₃₃N₃Na, *M*_r = 638.74, tetragonal, Raumgruppe *I4*₁, *a* = 14.685(4), *c* = 14.731(4) Å; *V* = 3176.7 Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.335 g cm⁻³, *Z* = 4, $\mu(\text{Cu K}\alpha)$ = 7.392 cm⁻¹ (Graphit-Monochromator). Es wurden 1021 Reflexe mit einem automatischen Diffraktometer Philips PW 1100/16 gemessen. Quantitative Daten wurden bei -100 °C mit einer selbstgebauten Apparatur zur Gasfüllung erhalten. Der Datensatz wurde mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Paket [12b] analysiert. Drei als Standard während der Messung ständig kontrollierte Reflexe zeigten keine signifikante Veränderung. Der durch schrittweises Scannen erhaltenen Rohdatensatz wurde mit der Lehmann-Larsen-Methode [12c] in Intensitäten umgewandelt und eine Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde dann mit SIR [12d] gelöst und für 897 Reflexe mit *I* > 3 $\sigma(I)$ bis zu *R* = 0.036 verfeinert [12e]. b) B. A. Frenz: *The Enraf-Nonius CAD4-SDP* in H. Schenk, R. Oloth-Hazekamp, H. Van Koningsveld, G. C. Bassi (Hrsg.): *Computing in Crystallography*, Delft University Press 1978, S. 64-71; c) M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Crystallogr. Sect. A30* (1974) 580; d) M. C. Burla, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Nunzi, G. Polidori, *ibid.* 43 (1987) 370. e) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] A. Caron, J. Guilhem, C. Riche, C. Pascard, B. Alpha, J.-M. Lehn, J.-C. Rodriguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1577.
- [14] Y. Ohsawa, M.-H. Wangbo, K. W. Hanck, M. K. De Armond, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3426.
- [15] W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789, zit. Lit.; T. Takeshita, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6421.
- [16] Die Neutralverbindungen fallen nach einer Zwei-Elektronen-Reduktion der Mutter-Komplexe [M(bpy)₃]²⁺ in CH₃CN aus; sie wurden im festen Zustand und in DMF ESR-spektroskopisch untersucht; siehe A. G. Motten, K. W. Hanck, M. K. De Armond, *Chem. Phys. Lett.* 79 (1981) 541; D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. De Armond, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3032; *Inorg. Chem.* 24 (1985) 977.
- [17] A. Kaifer, L. Echegoyen, D. A. Gutowski, D. Goli, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7168; H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 57; R. E. Wolf, Jr., S. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4646; D. A. Gutowski, M. Delgado, V. J. Gatto, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *ibid.* 108 (1986) 7553; H. Bock, H.-F. Herrmann, *ibid.* 111 (1989) 7622.
- [18] Die Struktur des Dimers eines Fluoren-Radikal-Kontaktionenpaars im Kristall wurde schon publiziert: H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessman, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1067.
- [19] M. K. De Armond, M. L. Myrick, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 364, zit. Lit.
- [20] Ein faszinierendes Beispiel für kugelförmige Delokalisierung wäre ein „Fullerium“, d. h. eine Verbindung die sich von einem Fullerene wie C₆₀ ableiten würde, im inneren Hohlraum ein Metall-Ion Mⁿ⁺ enthielte und entsprechend n Elektronen im Kohlenstoffgerüst aufwiese {[Mⁿ⁺ ⊂ C₆₀]ne⁻}. Zum Redoxverhalten von C₆₀ siehe: P.-M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2780, zit. Lit.