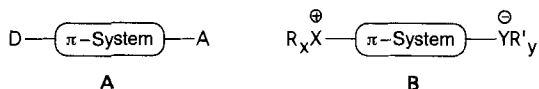


Polarisierte π -Elektronensysteme in einem chemisch erzeugten elektrischen Feld: nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung von Ammonium-Borat-Zwitterionen**

Christoph Lambert*, Stefan Stadler, Grant Bourhill und Christoph Bräuchle

Nichtlineare optische Eigenschaften zweiter und dritter Ordnung spielen in der künftigen optoelektronischen Technik eine herausragende Rolle^[1]. Effekte zweiter Ordnung sind z. B. die Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) und der elektrooptische oder Pockels-Effekt. Man trachtet daher danach, die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β zu steigern, da sie die für die genannten Effekte entscheidende molekulare Größe ist.

Üblicherweise werden Donor-Acceptor-substituierte π -Elektronensysteme **A** verwendet, bei denen die Elektronen polari-



siert sind und die interne Charge-Transfer(CT)-Banden im UV/Vis-Bereich aufweisen, z. B. *p*-Aminonitrobenzol (*p*NA), 4-Amino-4'-nitrotolan (ANT) und 4-*N,N*-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS).

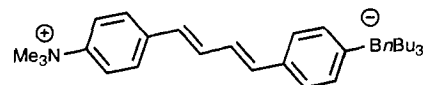
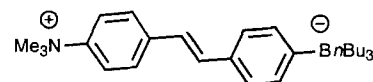
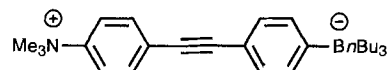
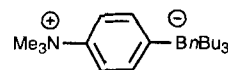
Das Zweiniveau-Modell [Gl.(a)]^[2], das aus der Zustandssummen-Näherung (Sum Over States, SOS) abgeleitet werden kann,

$$\beta_0 \sim \mu_{eg}^2 (\mu_e - \mu_g) / \tilde{\nu}_{eg}^2 \quad (\text{a})$$

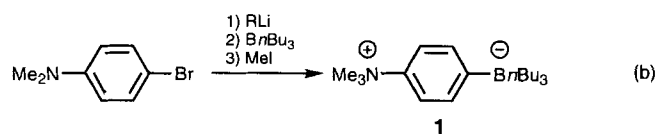
zeigt, daß β_0 , die statische Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung, von der CT-Energie $\tilde{\nu}_{eg}$, der Differenz zwischen angeregtem und Grundzustandsdipolmoment (μ_e bzw. μ_g) und vom Übergangsmoment μ_{eg} abhängt.

Die einfachste Möglichkeit, den Wert von β_0 zu vergrößern, ist, die Übergangsenergie $\tilde{\nu}_{eg}$ zu erniedrigen, z. B. indem man die Konjugationslänge erhöht (*p*NA \rightarrow DANS), was auch μ_{eg} und ($\mu_e - \mu_g$) beeinflusst^[3] und zu weniger transparenten Verbindungen führt, deren Verwendung in SHG-Vorrichtungen durch Selbstabsorption des erzeugten frequenzverdoppelten Lichts eingeschränkt ist^[4]. Aus diesem Grund versuchten wir, die Differenz ($\mu_e - \mu_g$) mit Hilfe transparenter zwitterionischer Systeme **B** zu maximieren, die ein sehr hohes Grundzustandsdipolmoment aufweisen und von denen man erwarten kann, daß das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand sehr klein ist.

Die Synthesen der Verbindungen **1**–**4** sind sehr ähnlich und für **1** in Gleichung (b) skizziert^[5]. Alle



Zwitterionen sind luftstabile, aber hygroskopische, kristalline Verbindungen, die sich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie THF (das unpolarste) und MeCN (das polarste) sehr gut lösen. In diesen Zwitterionen tragen die π -Elektronensysteme Benzol, Tolan, Stilben und Diphenylbutadien Onium- und at-Substituenten entlang ihrer Molekül-z-Achse. Diese Onium- und at-Gruppen erzeugen ein elektrisches Feld und polarisieren dadurch die π -Elektronensysteme^[6] in ähnlicher Weise, wie dies eine Kombination aus Donor- und Acceptor-Substituenten bewirkt, jedoch durch einen induktiven und/oder Feldeffekt und nicht durch einen Mesomerie-Effekt^[7]. Da die Onium- und at-Gruppen nicht mit den π -Elektronensystemen in Konjugation stehen, kann man erwarten, daß der interne CT-Übergang der Zwitterionen kürzerwellig erfolgt als bei analogen Donor-Acceptor-substituierten Verbindungen.



Tatsächlich beobachteten wir bei allen Zwitterionen CT-Banden in den UV-Spektren (Tabelle 1); die CT-Wellenlängen und die Extinktionskoeffizienten wachsen mit der Größe des π -Systems, doch liegen die Absorptionsmaxima sogar in THF deutlich kürzerwellig als diejenigen analoger NMe₂/NO₂-substi-

Tabelle 1. Vergleich von berechneten (AM1) und experimentellen optischen Daten: Absorptionsmaximum λ_{max} , Extinktionskoeffizient ϵ , mit AM1 berechnete statische Hyperpolarisierbarkeit β_{H} und Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm β_{H} sowie der Betrag der gemittelten isotropen Hyperpolarisierbarkeit (β_0 und β) aus den HRS-Messungen.

Verb.	MeCN		Et ₂ O		THF		Et ₂ O	
	AM1 λ_{max} [nm]	exp. λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^3$)	AM1 $-\beta_{\text{H}}(-\beta_{\text{H}0})$ [10 ⁻³⁰ esu]	exp.[a] $\beta(\beta_0)$ (1064 nm) [10 ⁻³⁰ esu]	AM1 λ_{max} [nm]	exp. λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^3$)	AM1 $-\beta_{\text{H}}(-\beta_{\text{H}0})$ [10 ⁻³⁰ esu]	exp. λ_{max} [nm] ($\epsilon \times 10^3$)
1	266	237 (7.9)	5 (4)	7 (5)	272	253 [b] (5.8)	5 (4)	
2	286	329 (27.1)	50 (34)	38 (19)	316	349 (23.5)	75 (46)	
3	302	349 (33.7)	50 (32)	84 (38)	344	373 (27.3)	94 (50)	
4	341	371 (47.1)	103 (55)	153 (69)	411	400 (39.4)	310 (109)	

[a] Fehler $\pm 15\%$. [b] In Et₂O.

[*] Dr. C. Lambert

Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. 941-943/4984

Dipl.-Chem. S. Stadler, Dr. G. Bourhill, Prof. Dr. C. Bräuchle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-80333 München

[**] Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für C. L.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und besonders Herrn Prof. J. Daub für die Förderung in Regensburg. Wir danken Herrn M. Kollmannsberger für präparative Assistenz.

tuerter Verbindungen (z. B. in CHCl_3 : $p\text{NA}$ 348, ANT 380, DANS 430 nm^[8,9]).

Alle untersuchten Zwitterionen zeigen starke negative Solvatochromie, d. h. daß die CT-Absorptionsmaxima mit steigender Lösungsmittelpolarität kurzzeitig verschoben werden (Tabelle 1). Die Differenz von λ_{max} für Lösungen von 1–4 in MeCN und in THF beträgt zwischen 1740 und 2670 cm⁻¹. Die negative Solvatochromie deutet auf ein hohes Grundzustandsdipolmoment und ein kleines Dipolmoment im angeregten Zustand hin^[10]. Tatsächlich sagen AM1-Berechnungen^[11] der Zwitterionen in der Gasphase sehr große μ_g - und kleine μ_e -Werte voraus (1 20.0/4.2, 2 44.5/6.3, 3 41.9/9.4, 4 47.1/13.0 D). Auch wenn man berücksichtigt, daß die Dipolmomentdifferenz $\mu_e - \mu_g$ der Zwitterionen von den AM1-Berechnungen überschätzt werden könnte^[16], ist sie beträchtlich größer als die von vergleichbaren push-pull-substituierten Verbindungen [($\mu_e - \mu_g$)_{exp.} von $p\text{NA}$ 8.6, ANT 9.5, DANS 18.2 D^[17]].

Wie kann man sich die CT-Anregung in den zwitterionischen Systemen nun vorstellen? AM1-Berechnungen der Coulson-Ladungsdifferenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand von z. B. 4 (berechnet mit der Pairs-and-singles-excitation-CI(PECI)-Methode) in der Gasphase veranschaulichen den z-polarisierten Ladungstransfer sehr deutlich (Abb. 1): Aus

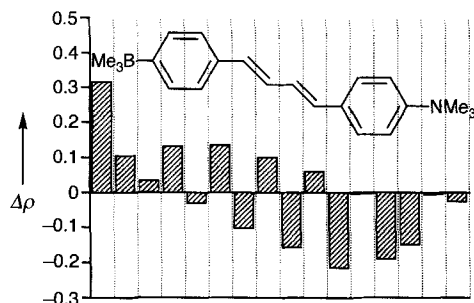


Abb. 1. Mit der AM1-Näherung berechnete Coulson-Ladungsdifferenz Δq zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Singulettzustand des Methylanalogs von 4. Die eingetragenen Ladungsdifferenzen beziehen sich jeweils auf die Ladungssumme aller Schwer- und Wasserstoffatome, die in der zugehörigen Spalte gezeichnet sind. Eine positive Ladungsdifferenz zeigt einen Verlust an negativer Ladung bei der Anregung an.

den Differenzen der Elektronenpopulationen kann man erkennen, daß bei der Anregung die negative Ladung, die im Grundzustand an der BR_3Ph^- -Gruppe lokalisiert ist, teilweise zum Benzolring der Ammoniumgruppe transferiert wird. Die Ladungsübertragung innerhalb der Diphenylbutadien-Einheit betrifft nur das π -System; die σ -Elektronen sind nicht beeinflusst.

Mit der Self-consistent-reaction-field (SCRF)-Näherung, die in VAMP 5.01 implementiert ist, haben wir die CT-Banden der Zwitterionen in MeCN und in Et_2O berechnet (THF kann nicht modelliert werden, aber Et_2O hat eine ähnliche Dielektrizitätskonstante). Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten CT-Übergängen ist recht gut (siehe Tabelle 1); die negative Solvatochromie wird ebenfalls richtig reproduziert. Dies ermutigte uns, die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β_u bei unendlicher Anregungswellenlänge (statische Hyperpolarisierbarkeit) und bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm mit der SOS-Methode zu berechnen, wobei der Solvenseinfluß auf β_u durch die SCRF-Berechnung modelliert wurde. Wir fanden systematisch höhere β_u -Werte in Et_2O als in MeCN, was hauptsächlich auf die kleinere CT-Energie der Zwitterionen in Et_2O zurückzuführen ist [siehe Gl.(a)]. Der Betrag der gemittelten isotropen Hyperpolarisierbarkeit $\beta^{[18]}$ der Zwitterionen

wurde in MeCN durch Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)^[19] bei 1064 nm mit $p\text{NA}$ als externem Standard ($\beta_u(1064 \text{ nm}) = 29.2 \times 10^{-30}$ esu in MeCN^[8]) gemessen. β_o -Werte wurden aus diesen Daten mit der Zweiniveau-Näherung berechnet^[2]. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Werten ist überraschend gut, besonders wenn man bedenkt, daß weder die AM1- noch die SCRF-Methode für die Reproduktion von UV-Spektren parametrisiert wurde (wie es beispielsweise die Methoden CNDO/S und INDO/S sind)^[17].

Die beobachteten β_o -Werte sind ähnlich groß wie die analoger NMe_2/NO_2 - oder NH_2/NO_2 -substituierter Verbindungen ($p\text{NA}$ 7.6×10^{-30} , ANT 19×10^{-30} , DANS 55×10^{-30} esu^[9]). Obwohl der direkte Vergleich mit den Literaturwerten durch unterschiedliche Meßtechniken und Referenzverbindungen erschwert wird, zeigt sich, daß der Trend von β_o in der Reihe der Zwitterionen derselbe ist wie bei den push-pull-substituierten Verbindungen.

Wir konnten in dieser Studie also zeigen, daß Onium- und at-Gruppen π -Elektronensysteme polarisieren können; die synthetisierten metallorganischen Zwitterionen mit Hauptgruppenmetallen weisen, wie auch die push-pull-substituierten Derivate, z-polarisierte CT-Banden auf. Die Zwitterionen sind jedoch deutlich transparenter als die Push-pull-Analoga, was für SHG-Anwendungen förderlich ist. Trotzdem ist die Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung dieser Zwitterionen ungefähr dieselbe wie die vergleichbarer Donor-Acceptor-substituierter Verbindungen. Zusätzlich sollte das hohe Dipolmoment der Zwitterionen die Polung in Polymerfilmen erleichtern, um so stärkere makroskopische SHG- und elektrooptische Effekte zu erzielen (man beachte das sehr große $\mu\beta_o$ -Produkt von z. B. 4: ca. 3250×10^{-48} esu). Weiterhin sollte es möglich sein, chirale Substituenten an Bor oder Stickstoff anzubinden, um eine nicht-zentrische Raumgruppe im Kristall zu erzwingen. Untersuchungen zu diesen Thematiken sind derzeit im Gang.

Eingegangen am 5. Oktober,
veränderte Fassung am 7. Dezember 1995 [Z 8447]

Stichworte: Borverbindungen · Nichtlineare Optik · Semiempirische Rechnungen · Zwitterionen

- [1] Für allgemeine Einführungen in die nichtlineare Optik siehe z. B.: a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991; b) *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials* (Hrsg.: R. W. Munn, C. N. Ironside), Blackie, Glasgow, 1993; c) *Organic Materials for Photonics* (Hrsg.: G. Zerbi), North-Holland, Amsterdam, 1993; d) T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* 1995, 107, 167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 155; e) N. J. Long, *ibid.* 1995, 107, 37 bzw. 1995, 34, 21; f) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* 1994, 94, 195.
- [2] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 2664.
- [3] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* 1991, 252, 103.
- [4] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* 1994, 94, 31.
- [5] Siehe auch: G. Wittig, W. Herwig, *Chem. Ber.* 1955, 88, 962. Die Synthesen von 1–4 sowie die Röntgenstrukturanalysen von 1 und 4 werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [6] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Bredas, B. M. Pierce, *Science* 1994, 265, 632.
- [7] Die NLO-Eigenschaften von Zwitterionen wurden bereits früher untersucht: B. F. Levine, C. G. Bethea, E. Wasserman, L. Leenders, *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 5042; A. Dulic, C. Flytzanis, *Opt. Commun.* 1978, 25, 402; M. S. Paley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 568. Die π -Polarisierung in diesen Verbindungen (Pyridiniumphenoxide und Merocyanine) ist jedoch hauptsächlich auf mesomere und nicht auf induktive Effekte wie in 1–4 zurückzuführen. Diese vereinfachte Betrachtungsweise läßt allerdings außer Acht, daß die Bor- und Stickstoffsubstituenten in 1–4 durch Hyperkonjugation mit dem π -System wechselwirken können.
- [8] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 191, 245.
- [9] a) L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10631; b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *ibid.* 1991, 95, 10643.

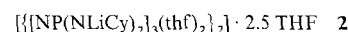
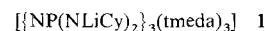
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1990, S. 289.
- [11] Die AM1-Berechnungen wurden mit dem Programm VAMP 5.01 durchgeführt [12]. Von **4** wurde das Analogon berechnet, bei dem die *n*-Butyl- durch Methylgruppen ersetzt sind. Die angeregten Zustände wurden auf der jeweiligen Grundzustandsgeometrie mit PECT = 10 berechnet [13]. Die Berechnungen der UV-Übergänge und der Hyperpolarisierbarkeit wurden mit der SCRF-Näherung zur Simulation der Lösungsmiteleinflüsse durchgeführt [14]. Die Hyperpolarisierbarkeit β_p wurde mit der SOS-Methode bei 0 und bei 1.16 eV Anregungsenergie (1064 nm) berechnet [13]. β_p ist die Projektion des β -Tensors auf den Dipolmomentvektor. Um die berechneten β_p -Werte mit den experimentell ermittelten zu vergleichen, müssen sie durch drei geteilt werden, da sich die SOS-Näherung auf ein β bezieht, das auf einem störungstheoretischen Ansatz basiert, während das β der experimentellen Referenzverbindung anders definiert ist [8,15].
- [12] VAMP, Version 5.01, G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, T. Clark, Erlangen, 1993.
- [13] T. Clark, J. Chandrasekhar, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 435.
- [14] G. Rauhut, T. Clark, T. Steinke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9174.
- [15] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- [16] Während Grundzustandsdipolmomente von der AM1-Methode für gewöhnlich sehr gut beschrieben werden, gibt es keine Daten über die Zuverlässigkeit von Dipolmomenten angeregter Zustände, die mit der PECT-Methode berechnet wurden; siehe J. I. P. Stewart in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, 1991, S. 45; N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6232; J. O. Morley, *ibid.* **1994**, *98*, 13182.
- [17] a) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7658; b) N. G. Bakhshiev, M. I. Knyazhanskii, V. I. Minkin, O. A. Osipov, G. V. Saidov, *Russ. Chem. Rev.* **1969**, *38*, 740.
- [18] Obwohl β -Werte aus HRS-Experimenten gemittelte isotrope Werte sind, können sie mit den β_p -Werten dipolarer Moleküle verglichen werden, bei denen die größte β -Komponente parallel zur CT-Richtung liegt; siehe G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, B. Bölger, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 999; E. Hendrickx, C. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3547.
- [19] Eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Datenauswertung, die in dieser Studie verwendet wurden, findet sich in S. Stadler, F. Feiner, C. Bräuchle, S. Brandl, R. Gompper, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 292. Für allgemeine Einführungen in die HRS-Messung siehe K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980; *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285; K. Clays, A. Persoons, L. De Maeyer, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, *85*, 455. Die Zwitterionen wurden vor den HRS-Messungen auf die Abwesenheit von Fluoreszenz untersucht. Zusätzlich wurde die spektrale Reinheit des HRS-Signals mit einem Satz schmalbandiger Interferenzfilter mit unterschiedlichen Durchlaßwellenlängen (500, 532 und 570 nm) untersucht. Nur bei der Wellenlänge der Frequenzverdopplung (532 nm) konnte ein Signal detektiert werden. Daher können wir breitbandige Beiträge wie Zweiphotonen- oder Dreiphotonen-induzierte Fluoreszenz ausschließen. Bei **3** fanden wir eine ungewöhnlich große bathochrome Verschiebung von $\lambda_{\text{cut-off}}$ bei höheren Teilchenzahldichten ($15.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Bei **4** beobachteten wir eine positive Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen SHG-Signal und Teilchenzahldichte oberhalb ca. $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (diese Daten wurden bei der Auswertung von β weggelassen). Beides könnte auf Aggregation bei diesen sehr hohen Konzentrationen hinweisen. Es ist nicht bekannt, in welchem Ausmaß eine mögliche Aggregation das HRS-Signal, z. B. durch korrelierte Streuung, beeinflussen könnte.

Hexalithiiertes Hexakis(cyclohexylamino)-cyclotriphosphazen; ein $(\text{Li}^+)_{12}$ -Käfig mit gefalteten $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Ionen**

Alexander Steiner* und Dominic S. Wright

Hochgeladene anionische Systeme sind in der anorganischen Festkörperchemie weit verbreitet. Die große Klasse der Silicate z. B. zeichnet sich durch die Mannigfaltigkeit anionischer Wirtgitter von mononuclearen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten bis polymeren Netzwerken aus^[1]. Über isoelektronische Lithiumphosphornitride wurde erst kürzlich berichtet^[2]. Weitere Beispiele sind anionische Hauptgruppenelementcluster in Zintl-Phasen^[3]. Hochgeladene Anionen in molekularen Spezies wurden dagegen kaum untersucht. Über Koordinationsverbindungen, die dreifach oder höher geladene Anionen enthalten, ist weit weniger bekannt^[4,5] als über dimetallierte organische Verbindungen. Ein strukturell charakterisiertes Beispiel ist tetralithiiertes Di-benzyl(methyl)phosphan, das im festen Zustand als TMEDA-solvatisiertes (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) Dimer vorliegt^[5]. Als abschirmende Liganden in Metallkomplexen werden häufig bis zu dreifach negativ geladene Organostickstoff-Anionen verwendet^[6]. Metallkomplexe höher geladener Organostickstoff-Anionen sind jedoch nach unserer Kenntnis bisher strukturell nicht charakterisiert worden.

Viele metallorganische Phosphazenverbindungen^[7] und Metallphosphazene^[8] wurden dank der großen Stabilität des P-N-Gerüsts mit dem partiell delokalisierten π -Elektronensystem synthetisiert^[9]. Als Ausgangsverbindung für ein hochgeladenes Organostickstoff-Ligandensystem wählten wir Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazen $[\text{NP}(\text{NHCy})_2]_3$ (Cy = Cyclohexyl), das über sechs deprotonierbare NH-Funktionen verfügt. Die Deprotonierung von $[\text{NP}(\text{NHCy})_2]_3$ mit *n*BuLi (molares Verhältnis 1:6) in Gegenwart von TMEDA in Toluol führt zu **1**. Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle lassen sich durch Kristallisation von **1** aus THF/Hexan erhalten (siehe auch *Experimentelles*); die Kristalle haben die Zusammensetzung **2**.



Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse^[10] von **2** ergab eine zentrosymmetrische dimere Käfigstruktur, in der zwölf Li-Kationen von zwei sesselförmigen $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Anionen und vier thf-Donormolekülen komplexiert werden (Abb. 1). Das zentrale Gerüst des Moleküls aus Ring-N, äquatorial angeordneten NCy-Gruppen der $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Anionen und den sechs Li-Zentren ist annähernd D_{3d} -symmetrisch. Jedes Metallzentrum wird über ein N(Ring)-P-N(äq)-Chelatsystem [N(Ring)-Li 1.971(8)–2.054(8), N(äq)-Li 1.979(8)–2.067(8) Å] eines Anions zweizählig und über eine weitere N(äq)-Funktion [N(äq)-Li 1.973(8)–2.070(9) Å] des anderen Anions koordiniert. Die übrigen Li-Kationen befinden sich auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten der P_3N_3 -Flächen der

[*] Dr. A. Steiner, Dr. D. S. Wright
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +12 23/3 36-3 62

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft (Stipendium für A. S.), dem Engineering and Physical Sciences Research Council (D. S. W.), der Royal Society (D. S. W.) und der Nuffield Foundation (D. S. W.) gefördert. – Cy = Cyclohexyl.