

Experimentelles

Ein Gemisch aus Fluor (etwa 2%, 99.8% rein, Distillers M. G.) und Argon wurde mit einer Frequenz von 2 Hz bei einem dynamischen Druck von 3 bar stoßweise durch die äußere der beiden konzentrischen Röhren der Düse des FT-Mikrowellenspektrometers getrieben. Beim Austritt in die Vakuumkammer des Spektrometers trafen die Pulse auf Wasserdampf, der kontinuierlich aus der coterminalen inneren Glasküvette (Durchmesser 0.3 mm) strömte. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfs war so groß, wie es bei flüssigem Wasser bei Raumtemperatur als Quelle maximal möglich war. Die Rotationsspektren der so erzeugten Gaspulse wurde in der üblichen Weise im Frequenzbereich 6–18 GHz aufgezeichnet. Für die Untersuchung von $H_2^{18}O \cdots F_2$ und $D_2^{16}O \cdots F_2$ wurde isotopenangereichertes Wasser ($H_2^{18}O$, 98 Atom-%; Amersham International plc) bzw. D_2O (99.9 Atom-%, Fluorchem Ltd.) verwendet.

Eingegangen am 30. Juli 1996 [Z 9400]

Stichworte: Fluor · Gasphasenchemie · Rotationsspektroskopie · Strukturaufklärung · Wasser-Fluor-Addukt

- [1] H. Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, Paris, 1900, S. 129–132.
- [2] G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 246–249.
- [3] E. H. Appelman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 113–117.
- [4] A. C. Legon in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, 1992, Kapitel 9, S. 289.
- [5] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1915–1921.
- [6] D. R. Miller in *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, 1988, Kapitel 2, S. 14, zit. Lit.
- [7] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4517–4524.
- [8] A. J. Fillery-Travis, A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Proc. R. Soc. London A* **1984**, *396*, 405–423, zit. Lit.
- [9] A. I. Jaman, A. C. Legon, *J. Mol. Struct.* **1986**, *145*, 261–276, zit. Lit.
- [10] A. C. Legon, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1988**, *86*, 269–270.
- [11] J. W. Bevan, Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, *372*, 441–451.
- [12] D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479.
- [13] Aus Δ_f (M. R. Keenan, L. W. Buxton, E. J. Campbell, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2133–2137) berechnet.
- [14] Aus Δ_f (G. Cazzoli, P. G. Favero, D. G. Lister, A. C. Legon, D. J. Millen, Z. Kisiel, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *217*, 543–549) berechnet.

Selbstorganisation von Fumarsäure und einem cyclischen Bisamidin zu ein- und zweidimensionalen molekularen Netzwerken durch Nutzung von Wasserstoffbrücken und Coulomb-Wechselwirkungen**

Olivier Félix, Mir Wais Hosseini*, André De Cian und Jean Fischer

Aus Molekülen bestehende Feststoffe sind durch die chemische Natur ihrer molekularen Komponenten und deren Wechselwirkungen im Kristall definiert. Während sich die Molekülchemie mit dem Design und der Synthese der Moleküle be-

* Prof. Dr. M. W. Hosseini, O. Félix
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 8841 6266
E-mail: hosseini@chimie.u-strasbg.fr

Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

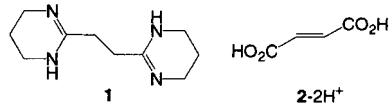
** Molecular Tectonics, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom CNRS und dem Institut Universitaire de France (IUF) unterstützt. – 2. Mitteilung: [9c].

beschäftigt, ist deren Zusammenlagerung zu Addukten, Verbänden etc. Thema der supramolekularen Chemie.^[1, 2] Hinsichtlich der Herstellung von Strukturen und der Einstellung von Eigenschaften sind in der Molekülchemie gewaltige Fortschritte erzielt worden, dagegen ist das Design und die gezielte Herstellung von Festkörpern noch immer eine große Herausforderung.^[3] Verwendet man Konzepte der Molekülchemie und der supramolekularen Chemie könnten genau geplante und kontrollierbare Feststoffsynthesen durch Selbstorganisation^[4] strukturell definierter und energetisch geeigneter Tektone^[5] ins Auge gefaßt werden. Im Prinzip können alle Arten schwacher Wechselwirkungen zur gezielten Herstellung von aus Molekülen bestehenden Feststoffen verwendet werden. Obwohl vor kurzem ein strukturell charakterisiertes α -Netzwerk beschrieben worden ist,^[6] dessen Zusammenhalt auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, liegen in den meisten bekannten Festkörpern Wasserstoffbrücken vor.^[7] In den meisten Fällen sind dabei die Wasserstoffbrücken nichtionisch. Da eindimensionale molekulare Cokristalle recht gut bekannt sind^[1, 8, 9b] werden derzeit Synthesen von zweidimensionalen β -^[9c, 10] und dreidimensionalen γ -Netzwerken^[5, 11] intensiv untersucht.

Beim Kristall-Engineering organischer Verbindungen verwendeten wir simultan gerichtete Wasserstoffbrücken und weniger gerichtete elektrostatische Wechselwirkungen zwischen komplementären Einheiten. Unser erster Versuch zielt darauf ab, aus zentrosymmetrischen, dikationischen molekularen Tektonen^[9a] wie **1**– $2H^+$ und dianionischen Verbindungen wie Isophthalat- und Terephthalatdianionen α -Netzwerke aufzubauen (Abb. 1).^[9b] Beim Übergang von α - zu β -Netzwerken müssen einzelne Stangen oder Bänder miteinander verbunden werden. Dies könnte mit einem Zweikomponentensystem dadurch erreicht werden, daß die Strukturen der Baueinheiten um eine Dimension erweitert werden, etwa durch Verwendung sp^3 -hybridisierter Zentren anstelle von sp^2 -hybridisierten (Phosphat statt Carboxylatgruppen).^[9c] Auch könnte die Zahl der Komponenten erhöht werden. Die Mehrzahl der bisher beschriebenen Systeme bestehen aus Zweikomponenten-Cokristallen. Wir beschreiben hier die Bildung eines α -Netzwerkes (unter Verwendung eines Zweikomponentensystems) und dessen Ausdehnung auf ein β -Netzwerk durch Verbinden der α -Netzwerke mit einer dritten Komponente (Abb. 1c).

Wir konnten bereits zeigen,^[9d] daß Amidine wie **1**^[12] interessante Tektone für das Kristall-Engineering sind. Tatsächlich weist wegen der Konjugation der Amidingruppe diprotoniertes **1**– $2H^+$ vier acide NH-Protonen auf, die vom Molekül weg zeigen und so als Donoren für vier Wasserstoffbrücken dienen können. Als komplementäres anionisches Tekton wurden die Dianionen der Fumarsäure **2**²⁻ ausgewählt, da diese zwei negative Ladungen tragen, die über vier Sauerstoffatome verteilt sind und so in Wasserstoffbrücken mindestens vier Protonen aufnehmen könnten (Abb. 1a, b).

Mischt man die freie Base **1** mit Fumarsäure **2**– $2H^+$ in verschiedenen Verhältnissen in Wasser/Ethanol-Lösungen, so entstehen zwei Typen von Cokristallen. Wie vorhergesagt und bereits für 1/1-Cokristalle aus **1** und Terephthal- und Isophthaltsäure beschrieben,^[9b] wurden unendliche, lineare Ketten (eindimensionale α -Netzwerke) erhalten, die ausschließlich aus dem Dikation **1**– $2H^+$ und dem Dianion **2**²⁻ bestehen, die im Feststoff über starke Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind (Abb. 2b).^[13a] Die Untersuchung des Elementarzellenhaltes ergab folgendes: a) Wegen der *trans*-Konformation der



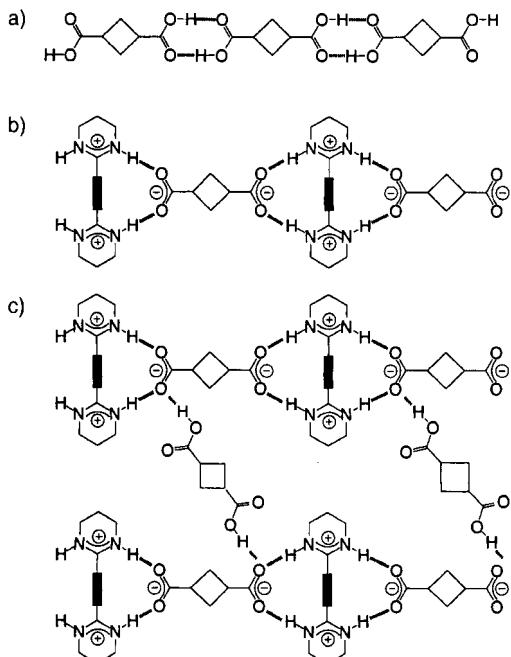


Abb. 1. a) Schematische Darstellung eines α -Netzwerkes mit intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Dicarbonsäuren sowie b) zwischen Dicarbonsäuredianionen und organischen Dikationen. c) Schematische Darstellung eines β -Netzwerkes aus miteinander verbundenen α -Netzwerken. Die Quadrate stellen Abstandshalter (Spacer) dar.

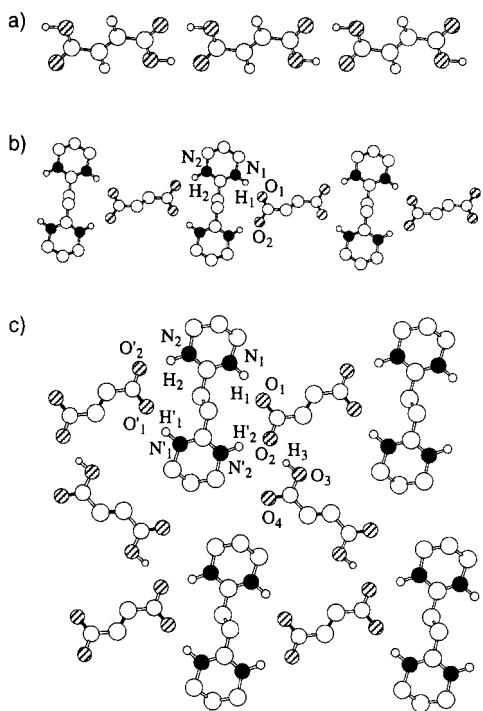


Abb. 2. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen [15] von α -Netzwerken, die a) aus Fumarsäure sowie b) aus Fumarat-Ionen 2^{2-} und den Dikationen $1\text{-}2\text{H}^+$ gebildet werden. c) Struktuerausschnitt eines β -Netzwerkes, das durch Verbinden von α -Netzwerken mit Fumarsäuregruppen $2\text{-}2\text{H}^+$ gebildet wird. Bindungslängen und -winkel siehe Text.

die Amidingruppen verbindenden Ethylenbrücken sind die N1N2C1- und die N'1N'2C'1-Ebenen nahezu parallel, aber nicht coplanar. Die beiden Carboxylatgruppen von 2^{2-} sind hingegen im wesentlichen coplanar. b) Alle vier aciden Protonen sind an **1** lokalisiert und weisen einen durchschnittlichen NH-

Abstand von ca. 1.01 Å auf. c) Die Dikationen $1\text{-}2\text{H}^+$ und die Fumaratdianionen 2^{2-} sind symmetrisch über vier starke Wasserstoffbrücken^[14] verbunden, wobei die durchschnittlichen N · · · O-Abstände ca. 2.72 Å und die NH · · · O-Abstände ca. 1.72 Å betragen. Der durchschnittliche NHO-Winkel ist 172°. Der Untersuchung des Gitters zufolge liegen die unendlichen, linearen Ketten (Abb. 2b) im Kristall diskret und ohne spezifische Wechselwirkungen vor.

Fumarsäure kann in einer α - und in einer β -Form kristallisieren.^[15] In beiden Fällen liegt ein eindimensionales α -Netzwerk aus intermolekular wasserstoffverbrückten Molekülen vor, was bei Dicarbonsäuren häufig vorkommt (Abb. 1a und 2a). Das α -Netzwerk aus $1\text{-}2\text{H}^+$ und 2^{2-} kann entweder als unendliche anionische Kette von Fumaratdianionen angesehen werden, die linear durch $2\text{-}2\text{H}^+$ -Dikationen verbunden sind, oder umgekehrt als unendliche Kette aus Dikationen $1\text{-}2\text{H}^+$, die durch 2^{2-} -Dianionen verbunden sind (Abb. 2b).

Während für 1/1-Cokristalle aus **1** und **2** nur ein eindimensionales, aus $1\text{-}2\text{H}^+$ - und 2^{2-} -Einheiten bestehendes α -Netzwerk erhalten werden konnte, liegt einer Röntgenstrukturanalyse zu folge in 1/2-Cokristallen ein zweidimensionales β -Netzwerk vor, in dem die dikationischen Bisamidinium-Einheiten $1\text{-}2\text{H}^+$ wie im Fall der 1/1-Cokristalle über Fumaratdianionen 2^{2-} miteinander verbrückt sind, wobei die entstehenden eindimensionalen α -Netzwerke durch Wasserstoffbrücken über Fumarsäureeinheiten $2\text{-}2\text{H}^+$ miteinander verbunden sind (Abb. 1c und 2c).^[13b] Für die gleichzeitige Anwesenheit von Fumarat-Ionen 2^{2-} und Fumarsäure $2\text{-}2\text{H}^+$ sprechen zwei Sätze unterschiedlicher C-O-Abstände ($d_{\text{C}-\text{O}_1} = 1.24$ Å, $d_{\text{C}-\text{O}_2} = 1.27$ Å (CO⁻) für 2^{2-} und $d_{\text{C}-\text{O}_3} = 1.31$ Å (C-O3H3), $d_{\text{C}-\text{O}_4} = 1.21$ Å (C=O4) für $2\text{-}2\text{H}^+$). Im letztgenannten Fall kann davon ausgegangen werden, daß O4 nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt ist und die α -Netzwerke über die an O3 gebundenen Protonen H3 verbunden sind. Das bei den 1/2-Cokristallen erhaltene α -Netzwerk ähnelt dem der 1/1-Cokristalle recht stark. Sowohl die Konformationen beider Komponenten $1\text{-}2\text{H}^+$ und 2^{2-} sind jeweils gleich als auch der Typ des die Kationen und Anionen verbindenden Wasserstoffbrückennusters; dies ist allerdings bei den 1/2-Cokristallen weniger symmetrisch als bei den 1/1-Cokristallen, in denen die N-O-Abstände nahezu gleich sind, wohingegen in den 1/2-Cokristallen ein recht kurzer ($d_{\text{N}_1-\text{O}_1} = 2.76$ Å) und ein längerer N-O-Abstand ($d_{\text{N}'_2-\text{O}_2} = 2.86$ Å) auftreten. Der N1H1O1-Winkel (159.7°) und der N'2H'2O2-Winkel (175.3°) unterscheiden sich im 1/2-Cokristall deutlich. Die α -Netzwerke sind über Fumarat-Ionen 2^{2-} und Fumarsäure $2\text{-}2\text{H}^+$ durch starke Wasserstoffbrücken unter Beteiligung von H3 zum β -Netzwerk verbunden ($d_{\text{O}_2-\text{O}_3} = 2.54$ Å, $d_{\text{O}_2-\text{H}_3} = 1.60$ Å; O2H3O3-Winkel: 162°). Die N'2O2O3-Winkel von 113.2° und die H'2O2H3-Winkel von 108.5° weisen auf eine nahezu perfekte Anordnung der Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren hin. Das so erhaltene β -Netzwerk kann auf zweierlei Weise beschrieben werden: Entweder liegen aus $1\text{-}2\text{H}^+$ - und 2^{2-} -Einheiten bestehende, durch Fumarsäuremoleküle $2\text{-}2\text{H}^+$ verknüpfte α -Netzwerke vor oder α -Netzwerke, die aus wasserstoffbrücken gebundenen Fumarat-Ionen 2^{2-} und Fumarsäuremolekülen $2\text{-}2\text{H}^+$ bestehen, die über dikationische $2\text{-}2\text{H}^+$ -Einheiten verbunden sind (Abb. 2c).

Folgende Punkte können zusammenfassend hervorgehoben werden: 1) Die Verbindung $1\text{-}2\text{H}^+$, die als dikationische Baueinheit als Donor für vier Wasserstoffbrücken dienen kann, ist gut zur Bildung von Wasserstoffbrücken zu zwei Dicarboxylationen geeignet. 2) Unter Verwendung von elektrostatischen Wechselwirkungen und kontrollierbar gerichteten Wasserstoffbrücken lassen sich positiv und negativ geladene Baueinheiten im Feststoff zu einem α -Netzwerk mit vorhersagbarer Struktur zusam-

menlagern. 3) Durch Variieren des Verhältnisses der beiden Komponenten lassen sich β -Netzwerke oder Schichtstrukturen aus miteinander verbundenen α -Netzwerken herstellen.

Eingegangen am 12. Juli 1996 [Z 9327]

Stichworte: Amidine · Fumarsäure · Kristall-Engineering · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311; *Crystallography of Supramolecular Compounds* (Hrsg.: G. Tsoucaris, J. L. Atwood, J. Lipkowski), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, 1996.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [4] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229; J. F. Stoddart, D. Philp, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155.
- [5] a) M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- [6] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1401.
- [7] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357, zit. Lit.
- [8] M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1719; E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1251; K. E. Schieber, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018.
- [9] a) G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 9; b) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2135; c) M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1405.
- [10] F. Garcia-Tollado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9265; Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauther, *ibid.* **1993**, *115*, 5991; M. Masuda, T. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1057; M. D. Hollingsworth, J. C. Santarsiero, H. Oumar-Mahamat, J. C. Nichols, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 23; S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2097.
- [11] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747; M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324.
- [12] P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 497.
- [13] a) Strukturanalyse des $1\text{-}2\text{H}^+ \cdot 2^2\text{-Systems}$: Kristalle durch Umkristallisieren aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$ -Mischungen. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, $M_r = 310.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.477(3)$, $b = 5.516(2)$, $c = 13.574(4)$ Å, $\beta = 111.41(2)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.411$ g cm $^{-3}$, $\text{CuK}\alpha$, Graphitmonochromator. $R(F) = 0.046$ mit 783 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$; b) Strukturanalyse des $1\text{-}2\text{H}^+ \cdot 2^2\text{-}2\text{H}^+$ -Systems: Kristalle durch Umkristallisieren aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $M_r = 426.4$, triklin, Raumgruppe $P-1$, $a = 9.049(2)$, $b = 11.176(3)$, $c = 5.251(2)$ Å, $\alpha = 93.19(2)$, $\beta = 105.19(2)$, $\gamma = 76.70(2)$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.420$ g cm $^{-3}$, $\text{CuK}\alpha$, Graphitmonochromator. $R(F) = 0.055$ mit 975 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$. Bei beiden Strukturen wurden die Daten bei -100 °C mit einem automatischen Philips-PW1100/16-Diffraktometer gesammelt und mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmpaket ausgewertet. Die Struktur wurde mit MULTAN gelöst. Die Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-144“ 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. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemistry.cam.ac.uk).
- [14] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320.
- [15] K. Yardley, *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 2207; L. G. Roldan, F. J. Rahl, A. R. Paterson, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 1055; A. L. Bednowitz, B. Post, *ibid.* **1966**, *21*, 566.

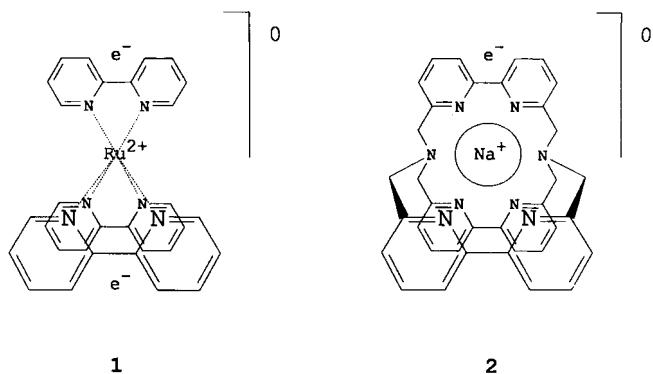
Kristallines $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$: ein Expandierte Atom oder ein neues Elektrid?**

Eduardo E. Pérez-Cordero, Charles Campana und Luis Echegoyen*

Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Synthese und chemische Charakterisierung von Einkristallen der elektroneutralen Komplexe $[\text{M}(\text{bpy})_3]^0$, bpy = 2,2'-Bipyridin, M = Fe, Ru, Os^[1] – als Pulver waren diese Materialien schon früher beschrieben worden.^[2] Hier stellen wir nun die erste röntgenographische Charakterisierung eines dieser reduzierten Komplexe, und zwar des Rutheniumkomplexes, vor. Über die Transport- und magnetischen Eigenschaften dieses kristallinen Materials haben wir schon berichtet.^[3]

Die Verbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^0$ **1** ist dem ersten kristallinen Cryptatium, das 1991 beschrieben wurde,^[4] prinzipiell ähnlich. In dieser neutralen Spezies **2** vom Typ „Expandierte Atom“,



die über reduktive Elektrokristallisation des Natriumtris(bipyridyl)-Cryptats erhalten wurde, ist laut Kristallstrukturanalyse die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons hauptsächlich an nur einer der bpy-Untereinheiten lokalisiert. Diese Beobachtung stimmt mit MO-Berechnungen für bpy überein, die zeigen, daß das LUMO im Bereich der 2,2'-Bindung bindend ist und somit dessen Besetzung durch ein zugefügtes Elektron zu einem Einebnen der bpy-Untereinheit führen müßte.^[5] Beide Verbindungen können zumindest prinzipiell mit endohedralem Fulerenkomplex verglichen werden: In allen drei Fällen sind Metallkationen im Innern eines Hohlraums lokalisiert und von organischen Liganden umgeben, die wirkungsvoll die negative Ladung delokalisieren, die für eine insgesamt elektroneutrale Spezies vorhanden sein muß.^[6]

Sowohl $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ als auch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ wurden erst vor relativ kurzer Zeit kristallographisch charakterisiert.^[7a] Es handelte sich um den ersten Bericht über den Ru^{3+} -Komplex, während der Ru^{2+} -Komplex schon früher beschrieben

[*] Prof. L. Echegoyen, E. E. Pérez-Cordero
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Telefax: Int. + 305/284-4571
E-mail: lechegoyen@umiami.edu

Dr. C. Campana
Siemens Industrial Automation, Inc.
6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719 (USA)

[**] Wir danken der National Science Foundation (DMR-9119986 und CHE-9313018) und dem Petroleum Research Fund (PRF-27827-AC1) für die großzügige Unterstützung sowie Prof. H. B. Bürgi (Laboratorium für Kristallographie der Universität Bern) für seine Hilfe bei der Verbesserung dieser Arbeit.