

- [3] W. A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416.  
 [4] a) K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 35; b) A. L. Balch in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**, S. 1; c) A. H. Reis, Jr., in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**, S. 157; d) J. M. Williams, A. J. Schultz in *Molecular Metals* (Hrsg.: W. E. Hatfield), Plenum, New York, **1979**, S. 337–368; e) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, Orlando, FL, USA, **1987**, S. 139.  
 [5] a) T. R. Felthouse, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 73; b) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, N. Y. **1993**, S. 431. c) Eine theoretische Studie zu Verbindungen mit Mo-Mo-Vierfachbindung führte zu dem Ergebnis, daß direkte axiale M-M-Wechselwirkungen energetisch möglich sind: E. Canadell, R. Poilblanc, D. de Montauzon, E. C. de Felicio, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 623; d) M. H. Chisholm *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 665.  
 [6] a) K. R. Dunbar, S. C. Haefner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9540; b) K. R. Dunbar, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 313–357; c) K. K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 1; d) D. G. DeWitt, *ibid.* **1996**, *147*, 209.  
 [7] a) J. L. Bear, L.-M. Liu, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7195; b) P. Piriano, G. Bruno, S. L. Schiavo, F. Laschi, P. Zanella, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2205.  
 [8] a) S.-S. Chertn, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1645; b) K. R. Mann, M. J. Dipierro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3965; c) I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gray, *ibid.* **1980**, *102*, 7252.  
 [9] a) K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8247; b) K. R. Dunbar, L. E. Pence, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 182.  
 [10] L. E. Pence, Dissertation, Michigan State University, **1992**.  
 [11] Die *g*-Tensoren und Signalbreiten unterscheiden sich leicht je nach Probe. Ein repräsentatives EPR-Spektrum ergibt im festen Zustand bei 77 K  $g_{\perp} = 2.26$ ,  $g_{\parallel} = 2.02$ .  
 [12] C. A. James, D. E. Morris, S. K. Doorn, C. A. Arrington, K. R. Dunbar, G. M. Finnis, L. E. Pence, W. H. Woodruff, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *242*, 91.  
 [13] Kristalldaten von **1** bei  $(-100 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ :  $\text{RhF}_6\text{N}_4\text{C}_8\text{B}_{1.5}\text{H}_{12}$ ,  $0.32 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}^3$ , hexagonal,  $P6_322$ ,  $a = b = 12.1121(5)$ ,  $c = 17.3157(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 2199.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.800 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\mu = 1.22 \text{ mm}^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-CCD-Smart-System im Bereich  $4 < 2\theta < 54^{\circ}$  gesammelt. 11 859 gemessene, 1625 unabhängige Reflexe; davon wurden 1276 mit  $F_o^2 \geq 4\sigma(F_o^2)$  verwendet, um 98 Parameter zu  $R(wR) = 0.0479$  (0.0786) zu verfeinern,  $\text{GOF} = 1.185$ ;  $F^2$ -Verfeinerung mit SHELXTL 5.0. Eine  $\Psi$ -Scan-Absorptionskorrektur ergab als min./max. Transmissionsfaktoren 0.79/0.91. Höchster Peak in der endgültigen Differenzkarte:  $0.527 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-110“ 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 (Großbritannien) (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: techcd@chemcrs.cam.ac.uk).  
 [14] a) Für die Bandstrukturberechnungen mit dem Tight-binding-Modell wurde ein Hamilton-Operator des erweiterten Hückel-Typs verwendet: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. b) Die nichtdiagonalen  $H_{ij}$ -Werte wurden mit einer abgewandelten Wolfsberg-Helmholtz-Formel berechnet: J. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686.  
 [15] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093.  
 [16] Erste Ergebnisse stützen ein lokalisiertes System als Folge starker Elektronenkorrelation in einer Richtung. Druckenwendung (ca. 25 kbar) stellt vermutlich den metallischen Charakter wieder her (Leitfähigkeit bei Raumtemperatur =  $2 \text{ Scm}^{-1}$ ). P. Batail, K. R. Dunbar, G. Finnis, D. Jeromé, J. P. Pouget, persönliche Mitteilung.

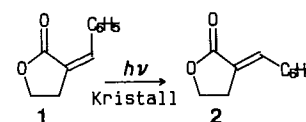
## E/Z-Isomerisierung in Kristallen – Phasenumbildung bei der Photolyse mit langwelliger Strahlung\*\*

Gerd Kaupp\* und Michael Haak

In den Kristallgittern organischer Verbindungen gibt es nur geringe Bewegungsmöglichkeiten für die Moleküle, weil sie so dicht wie möglich gepackt sind. Daher sind die wenigen bekannten (*E*)/(*Z*)-Photoisomerisierungen, bei denen innere Rotationen um ca.  $180^{\circ}$  unter Mitnahme großer Substituenten ablaufen müssen, anhand topochemischer Konzepte kaum zu verstehen<sup>[1]</sup>. Besser geeignet dürfte das Prinzip der Phasenumbildung<sup>[2]</sup> sein, das weitreichende anisotrope Molekülwanderungen mit gitterkontrollierter Bildung charakteristischer Strukturen an der Oberfläche berücksichtigt, wie bei Cycloadditionen und anderen Reaktionstypen gezeigt wurde<sup>[2]</sup>. Einstrahlung in die Endabsorption der Kristalle (tail irradiation)<sup>[3]</sup> führt zu tieferem Eindringen des Lichts und mithin zu tiefer im Kristall verankerten und daher stabilen Strukturen an der Oberfläche. Dies wurde bei der [4+4]-Photodimerisierung von 9-Chloranthracen (die nach früherer Ansicht dem topochemischen Prinzip entsprach) gezeigt<sup>[4]</sup> und heißt, daß sich bei Endabsorptionsbelichtung der Mechanismus erwartungsgemäß nicht ändert<sup>[5]</sup>.

Wir berichten jetzt über die raumgreifende (*E*)/(*Z*)-Photoisomerisierung von **1** zu **2** bei Anregung mit sehr langwelliger Strahlung, über mit Kraftmikroskopie (AFM) erfaßte Oberflächenstrukturen und über die röntgenographische Charakterisierung<sup>[6]</sup> von **1**. Die Phasenumbildung bei (*E*)/(*Z*)-Isomerisierungen im Kristall wird somit ohne Rückgriff auf „elektronisch angeregte Phantomdimere“<sup>[7,8]</sup> kristallographisch deutbar. Die wenigen bekannten photochemischen (*E*)/(*Z*)-Isomerisierungen in organischen Kristallen sind in Lit.<sup>[2]</sup> zusammengestellt. Der Reaktion von **1** zu **2** schließt sich nur bei unselektiver Belichtung ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) die Photodimerisierung an<sup>[2,4,9]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Spektren der diffusen Reflexion der Kristalle von **1** und **2** im Vergleich zu den viel kürzerwelligeren Absorptionen in Lösung. Die  $\lg(k/s)$ -Kurven der Kubelka-Munk-Funktion ( $k$  = Absorptions-,  $s$  = Streukoeffizient) entsprechen formalen Absorptionsspektren<sup>[10]</sup>. Man erkennt, daß das entstehende kristalline **2** bei 365 nm (Bandspä 6.4 nm) im Gegensatz zu **1** nicht mehr absorbiert.

Abbildung 2 zeigt den Einfluß langwelliger Strahlung (365 nm) auf die zunächst wenig raue ( $R_{\text{ms}} = 0.42 \text{ nm}$ ) (010)-Fläche von **1** (Abb. 2a). Nach 5 min verändert sich die Gestalt der Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche, jedoch ohne signifikante Rauheitszunahme. Erst nach 10 min Belichtung entstehen Krater ( $1.5\text{--}2 \mu\text{m}$  weit und  $10\text{--}20 \text{ nm}$  tief, Böschungswinkel  $1\text{--}3^{\circ}$ , Abb. 2b) mit aufgeworfenen Rändern, die besser ausgebildet sind als die in Lit.<sup>[2,4]</sup> gezeigten, weil sie tiefer im Kristall verankert sind und weil hier eine komplizierende Rückreaktion entfällt<sup>[11]</sup>. Bei fortgesetzter Belichtung (15 min) treten Umschichtungen auf. Die Krater wachsen zusammen, und es bilden sich viele neue (typische Durchmesser  $300\text{--}500 \text{ nm}$  bei



[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Ing. M. Haak  
 FB9 – Organische Chemie I – der Universität  
 Postfach 2503, D-26111 Oldenburg  
 Telefax: Int. + 441/798–3409  
 E-mail: kaupp@kaup.chemie.uni-oldenburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Boese, Essen, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse und die Freigabe der Daten zur Publikation.

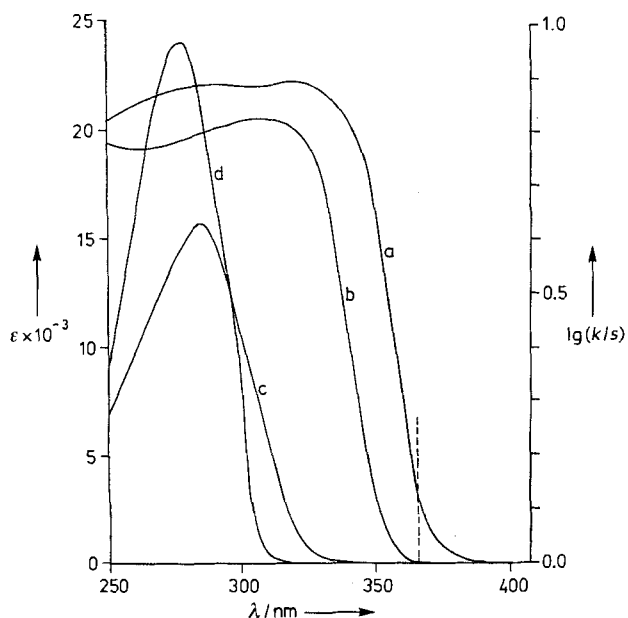


Abb. 1. Vergleich der Spektren der diffusen Reflexion von **1** und **2** im Kristall (a bzw. b;  $\lg(k/s)$ ) und der UV-Spektren in Acetonitril (c bzw. d;  $\epsilon$ ).

unveränderter Tiefe, Abb. 2c). Schrittweise Fortsetzung der Belichtung (20 min, 25 min) führt zu weiterer Verkleinerung der Krater (ungefähr Halbierung der Durchmesser), wobei einige ihre Tiefe verdoppeln. Erst nach 30 min bilden sich unvermittelt große, kantige Kristallaufwachsungen, die sich bevorzugt entlang der  $c$ -Achse (parallel zu (100)) des ursprünglichen Kristalls orientieren, so wie das auch unter präparativen Bedingungen gefunden wurde<sup>[2,4]</sup>. Abbildung 2d mit 40fach vergrößerter  $z$ -Skala zeigt das Ergebnis nach 60 min Belichtung. Die steilen, kantigen Kristallite sind bis zu  $1.5\ \mu\text{m}$  hoch, und nur wenige weichen in ihrer Orientierung von der Richtung der  $c$ -Achse ab.

Während die Kraterbildung Teil der *Phasenumbildung* ist (wenig Produkt im Eduktgitter), sind die tiefergreifenden Veränderungen der zweiten Stufe als *Phasenumwandlungen* (wenig Edukt im Produktgitter) anzusehen<sup>[12]</sup>. Die Zweistufigkeit der Gitterveränderungen wird auch auf der (001)-Fläche von **1** beobachtet. Kurze Breitbandbelichtung ergibt Vulkane und Krater („Eierpaletten“) mit Vorzugsrichtung entlang der  $b$ -Achse, in deren Richtung auch die Spaltfläche (100) läuft<sup>[4]</sup>. Langwellige Strahlung (365 nm,  $6\ \text{mW cm}^{-2}$ ; nicht abgebildet) führt zu keiner auffälligen Verbesserung dieser Phasenumbildungsstrukturen. Hier wie dort orientieren sich die abschließenden,  $\mu\text{m}$  hohen Kristallite der Phasenumwandlung (parallel zur  $b$ -Achse), fallen auf (001) aber schlanker aus als auf (010). Sie sind interessanter-

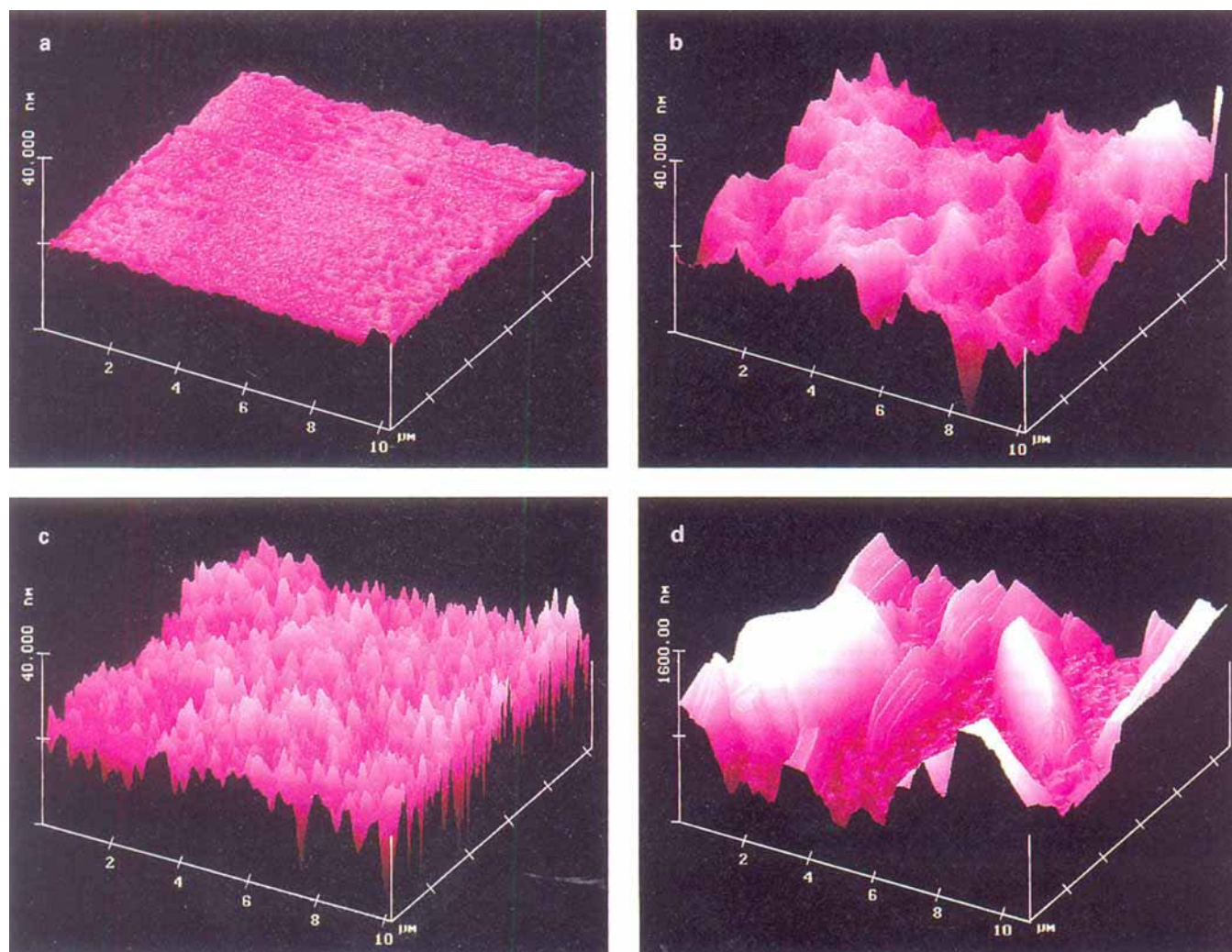


Abb. 2. Kontakt-AFM-Oberflächen von **1** (aus Ether/ $n$ -Hexan) auf (010): a) Ausgangsfläche; b) nach 10 min Belichtung ( $365\ \text{nm}$ ,  $6.0\ \text{mW cm}^{-2}$ , Bandpaß  $6.4\ \text{nm}$ ); c) nach 15 min Belichtung; d) nach 60 min Belichtung;  $z$ -Achse 40fach vergrößert gegenüber Abb. 2a–c. Die Meßrichtung ist immer von links nach rechts in  $x$ -Richtung. Die kristallographische  $c$ -Achse von **1** ist parallel zur  $y$ -Achse.



weise auch nicht mehr tief im Untergrund verankert, sondern können abbrechen und sich aus der Vorzugsrichtung wegdrehen. So wurde wiederholt beobachtet, daß ein  $\mu\text{m}$  hoher Kristallit zwischen zwei aufeinanderfolgenden AFM-Messungen seine Orientierung relativ zu allen anderen veränderte. Insgesamt wachsen diese großen Kristallite parallel zur Stirnfläche (100) epitaktisch um den ganzen Kristall herum, trotz der vorausgegangenen Phasenumbildungen.

Wir möchten betonen, daß auch die Phasenumwandlung zu den  $1.5\ \mu\text{m}$  hohen Kristalliten ohne (nano)flüssige Phase verläuft, denn sonst würden sich charakteristische Instabilitäten der Kontakt-AFM-Bilder ergeben<sup>[2, 4, 13]</sup>. Die tiefste eutektische Temperatur von  $67^\circ\text{C}$  liegt deutlich oberhalb der Photolysetemperatur<sup>[14]</sup>. Damit die (E)/(Z)-Photoisomerisierung gelingen kann, muß in jeder Kristallschicht neu ein Phasenumbildungsmechanismus zur Verfügung stehen. Dieser kann mit Hilfe von Packungsdiagrammen aus den Röntgenstrukturdaten<sup>[6]</sup> abgeleitet oder begründet werden. Das Molekül **1** hat die normale geschraubte Geometrie: Seine Doppelbindung ist um  $4.6^\circ$  verdreht, die Phenylgruppe um  $35.6^\circ$  verdreht. Die übrigen Abstände und Bindungswinkel liegen im normalen Bereich. Die Moleküle **1** bilden ein monoklines Kristallgitter ( $P2_1/c$ ) mit komplizierter Packung: Es gibt ziemlich stumpf ( $77^\circ$ ) zueinander stehende Bänder gleichsinnig orientierter Moleküle mit abwechselnder Ausrichtung der Bänder. Die Bildung eines (wenig überzeugenden) „Phantomdimers“<sup>[7, 8]</sup> ist nicht möglich. In Abbildung 3 ist der Blick auf die (001)-Fläche stereoskopisch modelliert. Das zentrale Molekül mit der violett hervorgehobenen Doppelbindung zeigt, wie die (Z)  $\rightarrow$  (E)-Isomerisierung nach der Belichtung durch innere Rotation abläuft. So kann (in Abb. 3a) die Phenylgruppe bis zu  $45^\circ$  (Gegenuhrzeigersinn), der Lactonrest bis zu  $-45^\circ$  (Uhrzeigersinn) bei festgehaltenem Restgitter rotieren, ohne daß übermäßige van-der-Waals-Behinderungen auftreten (niemals unter 76% der Standardradien, wie eine Modellierung in  $5^\circ$ -Abständen mit dem Programm SCHAKAL ergab). Abbildung 3b zeigt diesen Rotationszustand als Modell des Übergangszustands. Man erkennt, daß das zentrale Molekül im festgehaltenen Gitter nach links ausweichen kann, um die Rotationsbewegungen bis zum planaren **2** fortzusetzen (insgesamt  $184.6^\circ$ ). Dabei wird auch noch die Phenylgruppe um  $-35.6^\circ$  eingedreht (Abb. 3c).

Die Moleküle **2** müssen sich nach ihrer Bildung supramolekular mit dem Grundgitter arrangieren. Sie können sich in die senkrecht zur Zeichenebene stehenden, gewellten Ebenen zwischen den Gittermolekülen drängen und den weitreichenden Molekültransport zunächst bis zu 50 nm einleiten. Auf (010) entstehen dabei flache Krater mit Wällen, während auf (001) die Spaltfläche nachempfunden wird (ausgerichtete Vulkane und Krater<sup>[4]</sup>; nicht abgebildet). Damit ist für **1** die Verfügbarkeit des notwendigen Phasenumbildungsmechanismus deutlich gemacht. Es geht nicht einfach das Kristallgitter von **1** kontinuierlich in das von **2** ( $P2_1/n$ )<sup>[15]</sup> über. Vielmehr bildet sich das Gitter von **2** (Phasenumwandlung) auf beiden Flächen diskontinuierlich erst nach der sich entwickelnden Phasenumbildung mit Molekülwanderungen, wenn die Produktkonzentration so weit angewachsen ist, daß das alte Grundgitter energetisch nicht mehr gehalten werden kann. Interessanterweise geht das genauso diskontinuierlich, wenn die Reaktionszone mit starkem Absorptionsgradienten ( $\lambda > 300\ \text{nm}$ )<sup>[2]</sup> oder nur mit dem tiefer in den Kristall eindringenden 365-nm-Licht<sup>[16]</sup> erzeugt wurde. In beiden Fällen ist der Einfluß des ursprünglichen Kristallgitters noch vorhanden, wie die Kanten überwiegend parallel zur ursprünglichen (100)-Spaltfläche belegen.

Der für **1** aus AFM- und Röntgenbeugungsmessungen abgeleitete molekulare Mechanismus nutzt supramolekulare koope-

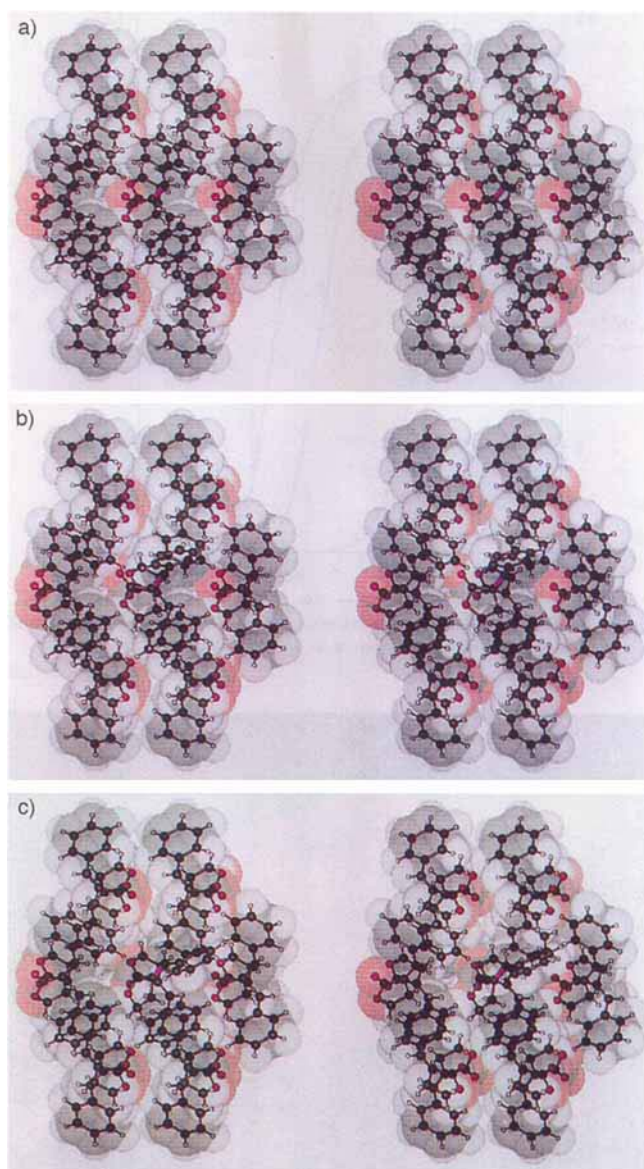


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Packung von **1** auf (001) mit obenliegender (010)-Fläche und Modellierung der isomerisierenden Teilrotationen des zentralen Moleküls mit hervorgehobener Doppelbindung bei festgehaltenem Gitter und ohne Relaxation durch Molekülwanderungen. a) Vorher, b) Übergangszustandsmodell mit Rotation des CHPh-Rests um  $45^\circ$  und des Lactonrests um  $-45^\circ$ , c) nach vollzogener Isomerisierung.

orative Effekte. Er steht damit nicht allein. Auch für die Isomerisierung von 1,2-Bis(1-naphthyl)ethen<sup>[8]</sup> wurde ein supramolekularer Phasenumbildungsmechanismus aus Röntgenbeugungsdaten hergeleitet<sup>[2]</sup>, und Entsprechendes ist für die weiteren Beispiele zu erwarten. Komplikationen durch Übergänge von nicht topotaktischen zu topotaktischen Abläufen sind in all diesen Fällen nicht zu befürchten. Ein Gutachter regte an, Einkristall-Einkristall-Umwandlung von **1** durch Belichtung bei sehr geringer Intensität (über Monate) dicht an Gleichgewichtsbedingungen bezüglich der Kristallumwandlungen zu erreichen. Entsprechende Versuche mit Tageslicht hinter Pyrexfiltern (siehe Abb. 1) in Inertgasatmosphäre wurden begonnen.

(E)/(Z)-Isomerisierungen im Kristall sind ungewöhnlich raumgreifende und daher besonders eindringliche Beispiele für das neue Verständnis organischer Festkörperreaktionen. Das verleiht den Modellsystemen grundlegende Bedeutung für alle

Arten mehr oder weniger Raum beanspruchender Kristallreaktionen und regt entgegen bisheriger Vorbehalte ihre Durchführung und praktische Verwertung an.

Eingegangen am 23. April,  
veränderte Fassung am 6. August 1996 [Z 9065]

**Stichworte:** Festkörperreaktionen • Isomerisierungen • Kraftmikroskopie • Phasenumwandlungen

- [1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000; G. M. J. Schmidt, *ibid.* **1964**, 2014.
- [2] G. Kaupp, *Adv. Photochem.* **1995**, 19, 119; in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: J. E. D. Davies, J. A. Ripmeester), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 381.
- [3] V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K. B. Wagoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10390; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 240, 121.
- [4] G. Kaupp, J. Schmeyer, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 276, 315.
- [5] Anderslautende Angaben bei der [2+2]-Photodimerisierung von  $\alpha$ -Zimtsäure [3] konnten von uns nicht reproduziert werden: G. Kaupp, M. Haak, Vortrag auf der Incom'96, Düsseldorf, 26. März 1996; hierüber wird in Kürze ausführlich berichtet werden.
- [6]  $P2_1/c$ ;  $a = 6.241$ ,  $b = 12.303$ ,  $c = 12.113$  Å,  $\beta = 95.75^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 934$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.239$  g cm<sup>-3</sup>, 1659 gemessene Reflexe, davon 1324 beobachtet mit  $F > 4.0 \sigma(F)$ ,  $R = 0.0428$ ,  $R_w = 0.0719$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-119“ 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. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] J. Bregman, K. Osaki, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2021.
- [8] S. M. Aldoshin, M. V. Alfimov, L. O. Atovmyan, U. F. Kaminsky, V. F. Razumov, A. G. Rachinsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 108, 1.
- [9] G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, H. J. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 435.
- [10] H. G. Voelz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 688; U. Hezel, *ibid.* **1973**, 85, 334 bzw. **1973**, 12, 298.
- [11] Solange die Produktmoleküle 2 noch nicht in ihrem eigenen Kristallgitter geordnet sind, sondern in dem umgebenden von 1 vorliegen, muß bei kürzerwelliger Anregung mit ihrer Photorückreaktion gerechnet werden. Erst kristallines 2 ergibt ausschließlich die Photodimerisierung zum Cyclobutanderivat [9].
- [12] Wegen fehlender Lichtabsorption durch das kristalline Produkt 2 bei 365 nm kann dessen [2+2]-Dimer nicht gebildet werden. Belichtung (4 h) mit einem 150-W-Hanau-Hg-Hochdruckbrenner durch ein Wertheimer-UVW-55-Bandpaßfilter (Isolierung des 365-nm-Lichts bei 2.8% Anteil von 334-nm-Licht (% Transmission < 1 bei 315 nm und < 1 bei 410 nm)) in einer Pulverküvette führt bei 1 zur weitgehenden Verschiebung des diffusen Reflexionsspektrums auf die Kurve b in Abb. 1, während die Breitbandbelichtung ( $\lambda > 300$  nm) von kristallinem 2 zur Abnahme langwelliger Absorption und zum Aufbau einer Bande des Photodimers [9] bei 266 nm führt.
- [13] G. Kaupp, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, 37, 284, 581, zit. Lit. (englische Übersetzung im WWW unter <http://kaupp@kaupp.chemie.uni-oldenburg.de>); *Angew. Chem.* **1992**, 104, 606, 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 592, 595; G. Kaupp, J. Schmeyer, *ibid.* **1993**, 105, 1656 bzw. **1993**, 32, 1587.
- [14] Die Verbindungen 1 und 2 schmelzen bei 92.8 bzw. 118.2 °C. Ihre Schmelzenthalpien betragen nach der DSC-Analyse (40–150 °C; 20 K pro min)  $\Delta H_{\text{fu}} = 19.6$  bzw. 25.4 kJ mol<sup>-1</sup>. Nach dem Erstarren von 1 tritt eine neue Phase mit Schmp. 73.4 °C und  $\Delta H_{\text{fu}} = 18.7$  kJ mol<sup>-1</sup> auf, ohne daß laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse eine chemische Veränderung eingetreten ist. Das Zustandsdiagramm von 1/2 ist kompliziert: Zwischen den Eutektika bei 67 und 114 °C gibt es abhängig vom Mischungsverhältnis noch mehrere endotherme Peaks im DSC (besonders prominent bei 80 und 101 °C), die noch nicht zuverlässig gedeutet werden können. Flüssigkeiten wurden auch durch mikroskopische Betrachtung von Verreibungen aus 1 und 2 ausgeschlossen.
- [15] S. K. Kearsley, G. R. Desiraju, *Proc. R. Soc. A* **1985**, 397, 157.
- [16] Die aus Abb. 1 bei ungefähr diagonalen Lage des Chromophors mit der Lambert-Beer-Beziehung und  $\epsilon_{\text{max}} \approx 15000$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>,  $d = 1.239$  g cm<sup>-3</sup> abgeleiteten 90%-Lichteindringtiefen umfassen bei 302, 313, 334 nm weniger als 100 Doppelschichten, bei 365 nm 370 Doppelschichten.

## Gezielte Strukturierung von Iod mit mikroporösem SiO<sub>2</sub> \*\*

Gernot Wirnsberger, Harald P. Fritzer, Alois Popitsch, Gianpietro van de Goor und Peter Behrens\*

Maßgeschneiderte Wirtverbindungen mit abgestimmten Topologien und angepaßten Oberflächeneigenschaften sind eine wichtige Voraussetzung für die supramolekulare anorganische Wirt-Gast-Chemie<sup>[1]</sup>. Wie wir hier zeigen, lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Iodmolekülen durch deren topotaktische Insertion in ausgewählte kristalline poröse Materialien, welche für die Anordnung der Gastkomponente eine strukturdirigierende Rolle übernehmen gezielt steuern.

Da die Poren von Zeolithen vielen Ionen und Molekülen zugänglich sind, können diese Materialien in technischen Anwendungen wie der Katalyse oder Sorption eingesetzt werden und ermöglichen eine vielfältige Wirt-Gast-Chemie. In den wohldefinierten, einheitlich aufgebauten Hohlräumen der Alumosilicat-Zeolithe können anorganische Cluster mit speziellen elektronischen<sup>[2]</sup> oder magnetischen<sup>[3]</sup> Eigenschaften stabilisiert werden. Allerdings tritt bei Zeolithen als Wirtverbindungen ein inhärentes Problem auf: Der Aufbau aus [AlO<sub>4/2</sub>]<sup>-</sup> und [SiO<sub>4/2</sub>]-Tetraedern bedingt eine negative Ladung des Gerüsts, die von den eingeschlossenen Verbindungen oder von zusätzlich vorhandenen Gastkationen kompensiert werden muß. Daher werden die Eigenschaften der Gastkomponenten immer auch von ionischen Wechselwirkungen mit der Matrix oder den Gastkationen beeinflusst.

Wir verwenden zur Strukturierung der Gastkomponente<sup>[4]</sup> nicht Zeolithe, sondern Porosile<sup>[5]</sup>. Die Strukturen dieser mikroporösen Materialien sind denen der Zeolithe ähnlich; ihre Gerüste bestehen aus [SiO<sub>4/2</sub>]-Tetraedern, die allseitig über Ecken verknüpft sind, d. h. ein Porosil-Gerüst ist aus neutralem SiO<sub>2</sub> zusammengesetzt. Porosile werden unter milden solvothermischen Bedingungen hergestellt, wobei die zur Bildung einer gewünschten Struktur notwendigen organischen Moleküle in den Hohlräumen des kristallisierenden SiO<sub>2</sub>-Gerüsts eingeschlossen werden<sup>[6]</sup>. Die organischen Moleküle können nach der Synthese durch Calciniierung (Behandlung bei hoher Temperatur) oxidativ vollständig entfernt werden. Zurück bleibt eine (thermodynamisch metastabile<sup>[7]</sup>) mikroporöse SiO<sub>2</sub>-Modifikation, deren leere Hohlräume nun mit anderen Molekülen gefüllt werden können. Bei diesen Einschlußverbindungen mit Porosilen als Wirt- sowie neutralen Verbindungen als Gastkomponenten sind die Wechselwirkungen auf schwache van-der-Waals-Kräfte beschränkt. Die Hohlraumstruktur des porösen Wirtgerüsts bestimmt somit die geometrische Anordnung der Gastkomponenten und begrenzt die elektronische Wechselwirkung zwischen diesen. Insertionsverbindungen des Iods sind – weil Änderungen

[\*] Prof. Dr. P. Behrens, Dr. G. van de Goor  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. +89/5902-578  
E-mail: pbe@anorg.chemie.uni-muenchen.de

Dipl.-Ing. G. Wirnsberger, Prof. Dr. H. P. Fritzer  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Technische Universität  
A-8010 Graz (Österreich)

Dr. A. Popitsch  
Institut für Anorganische Chemie  
Karl-Franzens-Universität  
A-8010 Graz (Österreich)

[\*\*] Ein Teil dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Be 1664/1–2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. M. Schneider danken wir für Hilfe bei der Erstellung der Abbildungen.