

trischer Einheit verfeinert werden.

2: Gitterkonstanten:  $a = 3009.5(6)$  pm,  $b = 3359.8(7)$  pm,  $c = 3151.5(6)$  pm,  $\beta = 114.48(3)^\circ$ ,  $V = 29001(10) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $I2/a$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 5.213$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; 41006 Reflexe, davon 18494 unabhängige Reflexe, 12239 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 520 Parameter (Cd, Se, P anisotrop und C isotrop verfeinert. Die Phenylringe wurden als starre Gruppe mit idealisierter Geometrie verfeinert.),  $R_1 = 0.0773$ ,  $wR_2 = 0.2310$ , Max. Restelektronendichte  $2.465$  e Å<sup>-3</sup>, Se4, Se14 und Se15, sowie einige der Phenylringe sind zweifach fehlgeordnet. Durch eine Verfeinerung der Struktur in **1a** oder **12** konnte keine Verbesserung in Bezug auf die Fehlordnung erreicht werden. Auch bei der Untersuchung verschiedener Kristalle trat jeweils diese Fehlordnung auf.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100535“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23/3 36 0 33; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [9] V. M. Goldschmidt in *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Bd. 8, *Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen* (Hrsg.: J. Dybwad), Oslo, 1927.
- [10] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 165; I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4057.
- [11] I. G. Dance, R. G. Garbutt, T. D. Bailey, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 603.
- [12] Se4, Se14, Se14' und Se15 sind zweifach fehlgeordnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur die jeweiligen Schwerpunktskoordinaten abgebildet.
- [13] E. Keller, *SCHAKAL-A FORTRAN Programm for Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg, 1992.

## Strukturelle Evolution vom Festkörper zum Molekül für BaI<sub>2</sub>: Synthese und Kristallstrukturanalyse von [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3/∞</sub>, [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)]<sub>2/∞</sub>, [BaI<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>]<sub>1/∞</sub> und [BaI<sub>2</sub>(THF)<sub>5</sub>]·THF\*\*

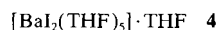
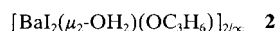
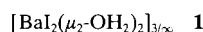
Katharina M. Fromm\*

Für Chemiker aller Sparten wird es immer wichtiger, den Bereich zwischen Festkörper und Molekül zu erforschen und zu verstehen. In den letzten Jahren ist deshalb dieses Forschungsgebiet immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Umso erstaunlicher ist die Tatsache, daß für recht einfache Substanzklassen, wie binäre Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide, kaum Vertreter aus diesem Zwischenbereich bekannt sind.<sup>[1]</sup> Es liegt sicher auch an der schwierigen Handhabbarkeit dieser Verbindungen, die ihre Untersuchung bislang weitgehend verhinderten. Hier wird am Beispiel BaI<sub>2</sub> gezeigt, daß sukzessive verschiedene Ausschnitte aus dem Festkörper, stabilisiert durch Donorliganden isoliert werden können.

[\*] Dr. K. M. Fromm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45  
D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608 2718  
E-mail: fromm@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Den Herren Prof. Dr. D. Fenske und Prof. Dr. J. Strähle danke ich für ihre freundliche Unterstützung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Bariumiodid löst sich, im Vergleich zu anderen Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden, gut in organischen N- und O-Donorlösungsmitteln. Die meist gelben Lösungen geben einen Hinweis darauf, daß die Festkörperstruktur weitgehend abgebaut wird. So lassen sich durch Solvation mit Wasser, Aceton und THF unterschiedliche BaI<sub>2</sub>-Addukte isolieren, deren struktureller Aufbau sich jeweils vom Festkörpergitter des reinen BaI<sub>2</sub> ableiten läßt. Sie zeigen einerseits zwar strukturelle Verwandtschaft, bilden jedoch unterschiedliche Aggregate, die durch Solvation von dreidimensionalen Raumnetzstrukturen, über zweidimensionale Schicht- und eindimensionale Kettenstrukturen, zu molekularen Spezies abgebaut werden. Bei der Solvation mit Wasser erhält man so die Verbindung **1**, mit Wasser und Aceton **2**. Aus THF kristallisieren die Verbindungen **3** und **4**.



Wasserfreies, weißes Bariumiodid kristallisiert, wie BaCl<sub>2</sub> und BaBr<sub>2</sub> in der PbCl<sub>2</sub>-Struktur.<sup>[2]</sup> Dabei ist das Bariumatom verzerrt trigonal prismatisch von sechs Iodatomen umgeben. Zusätzlich überdachen drei weitere Halogenliganden die Vierecksflächen des Prismas. Diese drei Iodatome liegen zusammen mit dem Bariumatom annähernd in einer Ebene, so daß am Erdalkalimetallatom in etwa  $D_{3h}$ -Symmetrie erreicht wird. Wie stark diese Struktur verzerrt ist, wird deutlich, wenn man die Barium-Iod-Abstände betrachtet, die sich in sieben kürzere (3.38–3.63 Å) und zwei deutlich längere (4.10 Å) unterteilen lassen. Die Iodatome besitzen die Koordinationszahl (KooZ) vier bzw. fünf.

BaI<sub>2</sub> ist an Luft nicht stabil, sondern zeichnet sich durch hygroskopisches Verhalten aus. Die Festkörperstruktur wird abgebaut, und es lagern sich zwei Moleküle Wasser an. Im Zuge dieses Prozesses, der Solvation von Bariumiodid, kann man die Verbindung [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3/∞</sub> **1** isolieren und strukturell charakterisieren.<sup>[3]</sup>

**1** bildet ein dreidimensionales Gitter aus, bei dem die Struktureinheit des aus Iodatomen gebildeten, trigonalen Prismas aus der Festkörperstruktur von BaI<sub>2</sub> in entzerrter Form wiederzufinden ist. Diese bariumzentrierten Iodprismen sind über Kanten miteinander verknüpft. Über zwei der Vierecksflächen erfolgt zusätzliche μ<sub>2</sub>-Verbrückung durch je zwei Sauerstoffatome. Da über die dritte Vierecksfläche keine Verbrückung stattfindet, entstehen an dieser Stelle Kavitäten im Gitter. Die Koordinationszahl der Bariumatome steigt im Vergleich mit BaI<sub>2</sub> auf zehn, während die für die Iodatome auf drei sinkt.

Aus BaI<sub>2</sub> in Aceton erhält man bei –30 °C schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung [BaI<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH<sub>2</sub>)(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)]<sub>2/∞</sub> **2**.<sup>[4]</sup> Die Darstellung kann zum einen ausgehend von **1** aus absolutem Aceton erfolgen, zum anderen aus BaI<sub>2</sub> unter Verwendung von technischem Aceton.

**2** bildet eine für Erdalkalimetallhalogenide erstmals beobachtete, zweidimensionale Schichtstruktur aus. Wie im dreidimensional unendlichen Gitter von BaI<sub>2</sub> und **1** findet sich hier ebenfalls das Strukturelement des aus Iodatomen gebildeten trigonalen Prismas wieder. Die bariumzentrierten Iodprismen werden über zwei Kanten der Dreiecksflächen sowie, senkrecht dazu, über zwei gegenüberliegende Kanten

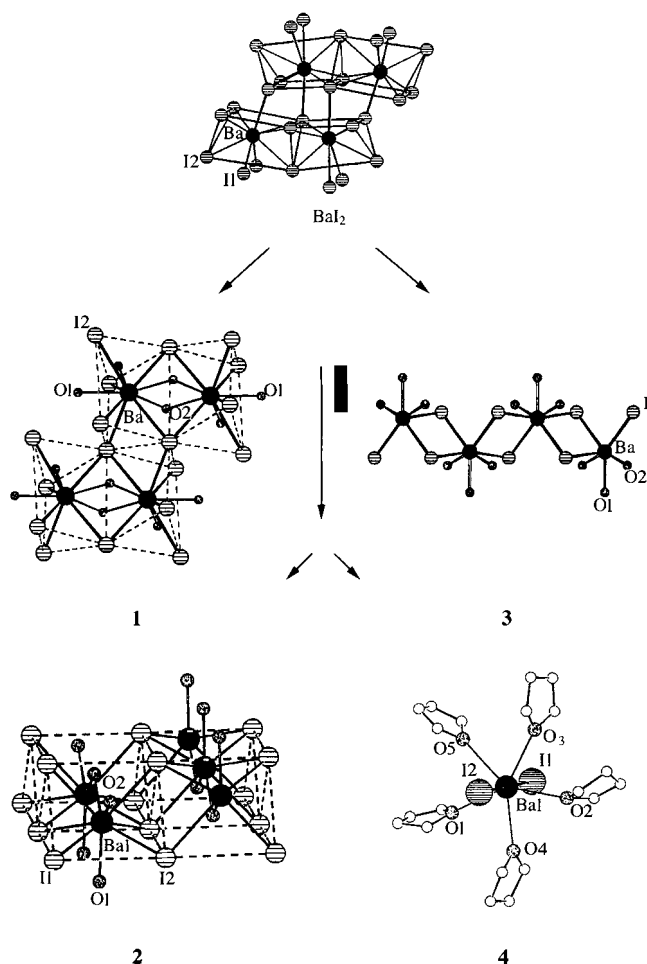


Abb. 1. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{BaI}_2$ , **1**, **2** und **3**. Molekülstruktur von **4**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1**: Ba-I 3.596, 3.715, 3.718; Ba-O 2.833, 2.894; Ba-O-Ba 104.95; **2**: Ba-O1 2.671; Ba-O2 2.868; Ba-I1 3.589, 3.635; Ba-I2 3.606, 3.667; Ba-I1-Ba 84.13, 105.12; Ba-I2-Ba 83.66, 104.12; Ba-O2-Ba 113.98; **3**: Ba-O1 2.757; Ba-O2 2.717; Ba-I 3.457, 3.524; O1-Ba-O2 70.05; Ba-I-Ba 97.28; **4**: Ba-I1 3.383; Ba-I2 3.375; Ba-O 2.696-2.738; O-Ba-O 70.87-74.30; I1-Ba-I2 178.61, I-Ba-O 86.10-93.12

einer Vierecksfläche miteinander zu einer zweidimensionalen Schichtstruktur verknüpft. In Richtung dieser Vierecksflächen erfolgt zusätzlich  $\mu_2$ -Verbrückung durch Wassermoleküle. Die Abgrenzung in die dritte Raumrichtung erfolgt über ein terminal über Sauerstoff gebundenes Acetonmolekül.

Die Barium-Iod-Abstände betragen 3.5895(7)–3.6672(9) Å, liegen also im Bereich der kurzen Ba-I-Abstände des dreidimensionalen Gitters von  $\text{BaI}_2$ . Für das Bariumatom bleibt die Koordinationszahl im Vergleich zu  $\text{BaI}_2$  gleich, wohingegen die Iodatome prinzipiell  $\mu_3$ -verbrückend vorliegen.

Die Ba-O( $\text{H}_2\text{O}$ )-Abstände der Verbindungen **1** und **2** sind mit 2.833 Å, bzw. 2.894 Å für **1** und 2.868 Å für **2** kürzer als aus vergleichbaren Strukturen bekannt (2.948 Å in  $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2(\text{OH}_2)(\text{py})]$  und 2.918 Å in  $[\{(\text{phen})_2\text{BaCl}(\text{OH}_2)_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ClBa}(\text{phen})_2\}\text{Cl}_2 \cdot \text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{[5]}$ ).

Als Vertreter eindimensionaler Strukturen kann man die Verbindung  $[\text{BaI}_2(\text{THF})_3]_{1/\infty}$  **3** isolieren.<sup>[6]</sup> Darin werden die Bariumatome jeweils über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Iodatome zu einem Strang verbunden. Die zueinander um 74.35° geneigten  $\text{BaI}_2$ -Rauten leiten sich von den Verbindungen **1** und **2** ab, in denen zwei Bariumatome durch zwei Iodatome aus den Dreiecksflächen der

Prismen verknüpft werden. In der Festkörperstruktur von  $[\text{BaI}_2]_\infty$  lassen sich ebenfalls relativ zum Bariumatom *cisoid* angeordnete  $\text{Ba}_2\text{I}_2$ -Ringe finden. Die Koordinationssphäre des Erdalkalimetallkations wird durch drei terminale, über Sauerstoff gebundene THF-Moleküle vervollständigt. Das Bariumion erreicht so die Koordinationszahl von sieben mit einer  $C_{2v}$ -Symmetrie, bei der die drei O-Atome sowie zwei der Iodliganden die annähernd äquatorialen, die anderen beiden Halogenliganden die axialen Positionen einer verzerrten pentagonalen Bipyramide besetzen.

Ein ähnliches, ebenfalls eindimensional unendliches Gitter liegt in der Verbindung  $[\text{BaI}_2(\text{bipy})_2]_{1/\infty}$  vor.<sup>[7]</sup> Ihre Struktur basiert ebenfalls auf den über Bariumatome eckenverknüpften  $\text{Ba}_2\text{I}_2$ -Rauten. Die Ba-I-Abstände liegen für beide Addukte in der gleichen Größenordnung. Im Vergleich zu **3** wurden formal die drei THF-Donorliganden durch zwei zweizählige N-Donorliganden substituiert. Durch den Chelateffekt beobachtet man deshalb eine thermodynamisch größere Stabilität als bei **3**. Die Verbindung  $[\text{BaI}_2(\text{bipy})_2]_{1/\infty}$  läßt sich gut an Raumtemperatur handhaben, während **3** unter Abgabe von THF-Molekülen zerfällt.

Um die Palette der auf  $\text{BaI}_2$  basierenden Verbindungen zu vervollständigen, konnte neben den drei-, zwei- und eindimensionalen Verbindungen **1**, **2** und **3** auch das nulldimensionale THF-Addukt  $[\text{BaI}_2(\text{THF})_5] \cdot \text{THF}$  **4** isoliert und röntgenographisch untersucht werden.<sup>[8]</sup> In ihm liegt molekulares  $\text{BaI}_2$  vor, stabilisiert durch fünf (**4**) (Abb. 1, **4**) THF-Moleküle. Das Ba-Atom ist dabei annähernd linear von zwei Halogenliganden umgeben, während molekulares Bariumiodid in der Gasphase Winkel zwischen 102° und 105° am Barium aufweist.<sup>[9]</sup> Die THF-Donorliganden vervollständigen die Koordinationssphäre zu einer pentagonalen Bipyramide und nehmen hierbei die äquatorialen Positionen ein. Die Koordinationszahl für Barium beträgt sieben, für Iod eins.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Koordinationszahl an Iod durch die Anzahl und Art des O-Donorliganden beeinflusst wird. So erfolgt der Übergang von der  $\text{BaI}_2$ -Struktur zu **1**, bzw. **2**, durch Absenken der Koordinationszahl am Iod von vier bzw. fünf für  $\text{BaI}_2$  auf drei für **1** und **2**. Es resultiert eine Entzerrung der trigonalen Prismen. Ähnliches wird für Verbindung **2** beobachtet. Der Aggregationsabbruch der Festkörperstruktur von  $[\text{BaI}_2]_\infty$  erfolgt offenbar über die jeweils längsten Ba-I-Abstände. Formell findet Substitution der das Prisma überkappenden Iodatome durch O-Donorliganden statt. Die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Gitter entfällt zugunsten der Ausbildung von Schichten, die durch terminal gebundene O-Donorliganden abgeschirmt werden. Für alle Halogenatome beträgt die Koordinationszahl drei. Unter Verlust einer weiteren Dimension sinkt diese in **3** auf KooZ=2, und man beobachtet eindimensionale Stränge. Vervollständigt wird diese Reihe durch Vertreter mit der nulldimensionalen Struktur, molekularem  $\text{BaI}_2$  stabilisiert durch Donorliganden, **4**. Insbesondere der kürzer werdende Ba-I-Abstand ist ein Maß für die abnehmende Verbrückung (Tabelle 1) und zeugt vom kovalenten Charakter der Ba-I-Bindung.

Tabelle 1. Wichtige Strukturparameter für die Verbindungen **1**–**4**; Bindungslängen in Å.

	$\text{BaI}_2$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Dimensionalität	3	3	2	1	0
KooZ für I	4, 5	3	3	2	1
KooZ für Ba	9	10	9	7	7
Ba-I	3.38-3.63, 4.10	3.5960–3.7182	3.5895–3.6671	3.4565, 3.5241	3.374, 3.3822
Ba-O	-	2.833-2.894	2.671, 2.868	2.717, 2.757	2.696-2.741

Die Verwandtschaft der Verbindungen **1** bis **4** mit dem Festkörper  $\text{BaI}_2$  ist eindeutig gezeigt. Man kann so eine Art strukturellen Stammbaum aufstellen, aus dem sich der Einfluß der Donorliganden bezüglich deren Anzahl und Größe ablesen läßt (siehe Abb. 1). Ziel kommender Untersuchungen ist es, diesen Stammbaum durch Verwendung anderer Ligandensysteme zu erweitern und auf andere Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide zu übertragen. Des weiteren stellt sich die Frage, ob die neuen Strukturen untereinander kombinierbar sind und einen Zugang zu neuen Gittern darstellen.

### Experimentelles

**1:** Wasserfreies Bariumiodid zersetzt sich an Luft unter Reaktion mit Wasser zu farblosen Kristallen der Verbindung **1**.

**2:** Man löst 0.5 g (1.17 mmol)  $\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2$  in 30 mL getrocknetem und frisch destilliertem Aceton. Aus der gelben Lösung lassen sich nach 48 h bei  $-30^\circ\text{C}$  hellgelbe Quader isolieren, die mittels Kristallstrukturanalyse als **2** identifiziert werden konnten. Die Kristalle zersetzen sich oberhalb von  $-10^\circ\text{C}$ . An Luft geben sie unter Zerfall Lösungsmittelmoleküle ab.

Ein weiterer Syntheseweg besteht in der Umsetzung von trockenem  $\text{BaI}_2$  mit technischem Aceton. Aus dieser Lösung läßt sich ebenfalls das gewünschte Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  isolieren.

**3:** 0.5 g (1.28 mmol)  $\text{BaI}_2$  (im Hochvakuum bei  $500^\circ\text{C}$  getrocknet) werden in 50 mL frischdestilliertem THF unter Inertgas gelöst. Die gelbe Lösung wird auf ca. die Hälfte des Volumens eingedampft und mit 10 mL Diethylether überschichtet. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisieren hellgelbe, quaderförmige Kristalle von **3**. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur und an Luft extrem empfindlich und zersetzt sich unter Abgabe von Lösungsmittelmolekülen.

**4:** 0.4 g (1 mmol) trockenes (siehe **3**)  $\text{BaI}_2$  werden in 30 mL frisch destilliertem THF unter Inertgas durch Erhitzen gelöst. Um hellgelbe, rautenförmige Kristalle von **4** zu erhalten, bedarf es der Lagerung bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die Kristalle müssen auch bei dieser niedrigen Temperatur gehandhabt werden.

Eingegangen am 6. Mai 1997 [Z10417]

**Stichwörter:** Barium • Festkörperstrukturen • Iod • Ligandeneffekte

- SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] anisotrop verfeinert werden. Dabei wurde eine Fehlordnung der Methylgruppe des Acetonmoleküls aufgelöst, das C-Atom nicht anisotrop verfeinert. Auf eine Berechnung der H-Lagen wurde daher verzichtet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380094 angefordert werden.
- [5] a) D. L. Kepert, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 117; b) D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *ibid.* **1996**, *49*, 47
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $[\text{BaI}_2(\text{THF})_3]_{1/3\infty}$ ,  $M = 607.45 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 13.451(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.603(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.426(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.38(3)^\circ$ ,  $V = 1897.9(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.098 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1096$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 5.030 \text{ mm}^{-1}$ , Reflexe 2228, davon 2079 unabh. und 2001 beob. ( $> 2\sigma$ ), Parameter 110, GOF = 1.061,  $R1 = 0.0840$ ,  $wR2 = 0.2494$  (gegen  $|F^2|$ ). **3** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Delft im Stickstoffstrom bei  $-70^\circ\text{C}$  vermessen. Die Struktur konnte mit Hilfe der Programme SHELXS86[10] und SHELXL93[11] gelöst und verfeinert werden. Dabei wurde für ein THF-Molekül eine Fehlordnung der C-Atome durch Einführung von Split-Positionen berücksichtigt und auf eine anisotrope Verfeinerung verzichtet. Auf eine Berechnung der zugehörigen H-Atomlagen wurde verzichtet. Die H-Atomlagen der anderen THF-Gruppe wurden berechnet. Daraus und aus der Zersetzung des Kristalls während der Messung resultiert auch der für diese Schweratomstruktur recht hohe R-Wert von  $R1 = 0.0840$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404952 angefordert werden.
- [7] B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 99.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4**:  $[\text{BaI}_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$ ,  $M = 1675.61 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.469(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.323(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 27.664(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.04(2)^\circ$ ,  $V = 3487.8(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.515 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 1528$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 2.934 \text{ mm}^{-1}$ , Reflexe 7118, davon 6119 unabh. und 6101 beob. ( $> 2\sigma$ ), Parameter 259, GOF = 1.189,  $R1 = 0.0585$ ,  $wR2 = 0.1307$  (gegen  $|F^2|$ ), PSI-Scan. **4** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE bei  $-70^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] verfeinert werden. Die H-Atome der an Barium gebundenen THF-Moleküle wurden ideal berechnet. Für zwei weitere Moleküle THF in der Zelle konnten Fehlordnungen aufgelöst und zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von jeweils  $\frac{1}{2}$  verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407359 angefordert werden.
- [9] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [11] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, im Druck.

## Rheniumkomplexe mit photochemisch variierbarem Anthracenteil: ein molekularer Schalter\*\*

Andreas Beyeler, Peter Belser\* und Luisa De Cola

Supramolekulare Systeme zeichnen sich gegenüber einfachen Verbindungen dadurch aus, daß sie komplexere Funktionen ausüben können. Als molekulare Vorrichtungen (molecular devices) können sie, je nach Art des Systems, auch eine praktische Anwendung finden. Zu einer besonders interessanten Gruppe gehören hier die molekularen Schalter, die sich im Bereich der Datenverarbeitung als Speicherelemente anbieten.<sup>[1,2]</sup> Bei der Betrachtung eines einfachen Ja/

[\*] Prof. Dr. P. Belser, Dr. A. Beyeler  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)  
Telefax: Int. + 26/3009738  
E-mail: Peter.Belser@unifr.ch

Dr. L. De Cola  
Dipartimento di Chimica, Università di Bologna  
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

- [1] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 11, 1345; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; c) C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; d) S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 741; e) W. S. Sheldrick, J. Kiefer, *ibid.* **1992**, *47*, 1079; f) K. Hyvärinen, M. Klinga, M. Leskelä, *Polyhedron* **1996**, *15*, 13, 2171; g) M. Drieß, G. Hüttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316; h) D. Hoffmann, A. Dorigo, P. v. R. Schleyer, H. Reif, D. Stalke, W. S. Sheldrick, E. Weiss, M. Geissler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 262; i) H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 105; j) C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 341 und 1925, zit. Lit.; k) A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *301*, 395; l) K. F. Tesh, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2409; m) Y. H. Kim, J. Calabrese, C. McEwen, *ibid.* **1996**, *118*, 1545.
- [2] E. B. Brackett, T. E. Brackett, R. L. Sass, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2132.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]_{3/2\infty}$ ,  $M = 427.17 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 11.042(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.574(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.622(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.17(2)^\circ$ ,  $V = 662.9(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.280 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 728$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 14.292 \text{ mm}^{-1}$ , Reflexe = 1921, davon 800 unabh. und 788 beob. ( $> 2\sigma$ ), Parameter 33, GOF = 1.272,  $R1 = 0.0352$ ,  $wR2 = 0.0866$  (gegen  $|F^2|$ ), PSI-Scan. **1** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE bei  $-70^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] komplett anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome der Wassermoleküle wurden ideal berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407360 angefordert werden.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{OC}_6\text{H}_5)]_{1/2\infty}$ ,  $M = 467.22 \text{ g mol}^{-1}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnmm$ ,  $a = 9.844(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.890(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.8100(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 989.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.083 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 784$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 9.981 \text{ mm}^{-1}$ , Reflexe 2608, davon 1326 unabh. und 1016 beob. ( $> 2\sigma$ ), Parameter 45, GOF = 1.137,  $R1 = 0.0319$ ,  $wR2 = 0.0759$  (gegen  $|F^2|$ ), PSI-Scan. **2** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Delft bei  $-70^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm