

Eine eindimensional unendliche Struktur mit zwei unterschiedlichen Rh-Rh-Abständen zeichnet den Komplex  $\{[\text{Rh}(\text{MeCN})_4]\text{[BF}_4\text{]}_{1.5}\}_{\infty}$  aus, der bei der elektrochemischen Reduktion von  $[\text{RH}_2(\text{MeCN})_{10}]\text{[BF}_4\text{]}_4$  entsteht.

Mehr über diesen neuartigen Typ von gemischvalenten 1D-Metallkomplexbahnen finden Sie auf den Folgeseiten.

## Präzedenzlose Umwandlung einer Verbindung mit Metall-Metall-Bindung in einen solvatisierten molekularen Draht \*\*

Gary M. Finniss, Enric Canadell, Charles Campana und Kim R. Dunbar\*

Eindimensionale Verbindungen haben Chemiker und Physiker schon lange gefesselt<sup>[1, 2]</sup>. Ein Hauptgrund für diese Faszination ist die Vorhersage von Little vor über 30 Jahren, daß eindimensionale (1D) Leiter Hochtemperatursupraleiter sein könnten<sup>[3]</sup>. Die größte Gruppe anorganischer 1D-Verbindungen sind quadratisch-planare d<sup>8</sup>-Komplexe, die im festen Zustand säulenförmige Stapel bilden<sup>[4]</sup>. Diese Systeme sind mit abgeschlossenen Schalen schlechte Leiter, aber ihre oxidative Dotierung zu einem gemischvalenten Zustand führt zu metallischem Verhalten, wie die teilstoxierten Tetracyanoplattinate, oft auch Krogmann-Salze<sup>[4a, c, d]</sup> genannt, zeigen. Einkernige Rh<sup>I</sup>-Verbindungen bilden bei hohen Konzentrationen in Lösung und im festen Zustand ebenfalls Oligomere, aber ihre Oxidation ergibt „dimerisierte“ Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung oder einkernige Rh<sup>II</sup>-Radikale, wenn sperrige Liganden verwendet werden<sup>[5a, b, 6]</sup>. Auch gemischvalente Rh<sup>I</sup>/Rh<sup>II</sup>-Spezies sind – allerdings selten – beschrieben worden<sup>[7]</sup>. Diese sind mit Ausnahme einiger gut charakterisierter Verbindungen<sup>[8]</sup> zweikernig.

Die reichlich verfügbaren Daten zeigen deutlich, daß die Bildung diskreter „Dimere“ mit Metall-Metall-Bindung (der Extremfall der Peierls-Verzerrung) ein Hauptthema in der Übergangsmetallchemie ist<sup>[5]</sup>. Das weckte unsere Neugier im Hinblick auf die Rolle der Liganden für die Tendenz unverbrückter zweikerniger Verbindungen, im Kristall ohne intermolekulare Metall-Metall-Wechselwirkungen vorzuliegen. Ein Grund für die Seltenheit unendlicher Ketten mit M-M-Bindungen könnte sein, daß die typischen in Koordinationsverbindungen verwendeten Liganden (z.B. Carboxylate, Halogenide, Phosphane) die direkte Annäherung der Metallatome entlang der axialen Richtung nicht erleichtern. Diese Theorie wird durch die Befunde von Peng et al. gestützt, wonach planare Diimin-Liganden kurze Oligomere stabilisieren, in denen sowohl Metall-Metall- als auch Ligand-Ligand-Wechselwirkungen vorliegen<sup>[8a]</sup>. Wir folgerten, daß es bei Vorliegen eines geeigneten Ligandensatzes möglich sein sollte, einen zweikernigen Komplex zu einer unendlichen, durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehaltenen Anordnung zu „polymerisieren“. Die unverbrückten Verbindungen [M<sub>2</sub>(MeCN)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> und [M<sub>2</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]<sup>4+</sup> mit Vierfach- (M = Mo, Tc), Dreifach- (M = Re) und Einfachbindungen (M = Rh) wurden für diese Untersuchung gewählt, weil sie nur das kleine, lineare MeCN als Ligand enthalten, dessen sterische Einflüsse minimal sind. Unser Ziel war, diese diamagnetischen Moleküle durch ein Elektron zu oxidieren oder zu reduzieren und die Strukturen der sich ergebenden Radikalspezies im Kristall aufzuklären.

[\*] Prof. K. R. Dunbar, G. M. Finniss

Department of Chemistry  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)  
Telefax: Int. +517/353-1793  
E-mail: dunbar@cemvax.cem.msu.edu

Dr. E. Canadell  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Spanien)  
Dr. C. Campana  
Siemens Industrial Automation  
Madison, WI (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. Wir danken Patrick Batail von der Université de Nantes für seine Hilfe bei der Elektrokristallisation und seine moralische Unterstützung.

Wir berichten nun über die Synthese und röntgenographische Charakterisierung eines neuartigen molekularen Drahtes, der aus einer niedermolekularen Ausgangsverbindung mit Metall-Metall-Bindung hergestellt wurde, sowie über Bandstrukturberechnungen.

[Rh<sub>2</sub>(MeCN)<sub>10</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> zeigt einen irreversiblen Redoxprozeß bei  $-0.05$  V gegen Ag/AgCl, der einer Einelektronenreduktion entspricht<sup>[9, 10]</sup>. Bei der präparativen Elektrolyse bei  $-0.20$  V gegen Ag/AgCl in (Bu<sub>4</sub>N)BF<sub>4</sub>/MeCN fällt sofort ein graugrüner, mikrokristalliner Feststoff an, der ein Festkörper-EPR-Spektrum mit axialer Symmetrie liefert<sup>[11]</sup>. Das Lösen dieses Materials in reinem MeCN ohne Hilfselektrolyt ergibt eine orangefarbene Lösung, deren elektronenspektroskopische Eigenschaften denen einer Mischung aus der ursprünglichen (Rh<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-Spezies ( $\lambda_{\text{max}} = 468$  nm) und einer Rh<sup>I</sup>-Verbindung ( $\lambda_{\text{max}} = 414$  nm) ähneln<sup>[10, 12]</sup>. Langsame galvanostatische Reduktion von [Rh<sub>2</sub>(MeCN)<sub>10</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> bei schwachem Strom produziert innerhalb eines Zeitraums von drei Wochen an der Pt-Kathode in ca. 30 % Ausbeute Einkristalle von **1**<sup>[13]</sup>.

Das neue Material,  $\{\text{Rh}(\text{MeCN})_4\}(\text{BF}_4)_{1.5}\}_{\infty}$  **1**, kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P_{6}22$ , die benachbarten Rh-Rh-Abständen keine Symmetrie aufzwingt. Entsprechend gibt es zwei verschiedene Rh-Rh-Abstände in der Kette: 2.8442(8) und 2.9277(8) Å. Eine ORTEP-Darstellung des in der Elementarzelle enthaltenen Teils der Kette,  $\{\text{Rh}_6(\text{MeCN})_{24}\}^{9+}$ , zeigt Abbildung 1. Die Ladung 9+ dieses Kettenteils wurde aus der

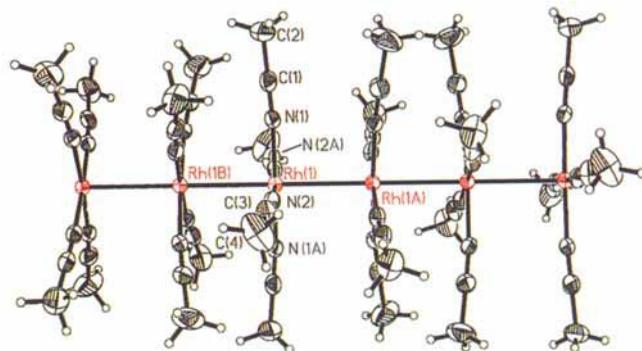


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines  $\{\text{Rh}_6(\text{MeCN})_{24}\}^{9+}$ -Segments von **1** mit ausgewählten Abständen [Å] und Winkeln [°]: Rh(1)-Rh(1A) 2.9277(8), Rh(1)-Rh(1B) 2.8442(8), Rh(1)-N(1) 1.991(4), Rh(1)-N(2) 12.985(4), N(1)-Rh(1)-N(2) 91.2(2), N(1)-Rh(1)-N(2A) 88.7(2), N(1)-Rh(1)-N(1A) 176.9(2), N(2)-Rh(1)-N(2A) 177.8(2), N(1)-Rh(1)-Rh(1A) 88.91(11), N(1)-Rh(1)-Rh(1B) 91.09(11), N(2)-Rh(1)-Rh(1A) 88.44(11), N(2)-Rh(1)-Rh(1B) 91.56(11).

Zahl der unabhängigen  $\text{BF}_4^-$ -Ionen geschlossen, die sich aus der Verfeinerung der Besetzungszahlen zu genau 9 ergab. Diese Ergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß das Material aus Rh-Atomen der gemittelten Oxidationszahl 1.5 besteht.

Ein herausragendes Merkmal der Kettengeometrie ist die Orientierung der Rh(MeCN)<sub>4</sub>-Ebenen zueinander. Zweikernige Komplexe mit M-M-Einfachbindung, einschließlich dem Ausgangsmolekül [Rh<sub>2</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]<sup>4+</sup> ( $\chi = 44.8(2)^\circ$ ), nehmen typischerweise Torsionswinkel von  $45^\circ$  an. Bei **1** sind die MeCN-Liganden an Rh(1) und Rh(1B) (kürzerer Abstand) um  $44.8^\circ$  gegeneinander verdreht, während die an Rh(1) und Rh(1A) einen Torsionswinkel von  $15.3^\circ$  einschließen. Diese Winkel addieren sich zu  $60^\circ$ , und entsprechend existiert eine  $6_2$ -Schraubenachse entlang der Kettenrichtung. Als Folge subtiler, aber nachweisbar realer sterischer Effekte, die durch kleine Unterschiede in den Torsionswinkeln verursacht werden, biegen sich die MeCN-Liganden leicht (ca.  $1^\circ$ ) von den längeren Rh-Rh-Abständen weg und zu den kürzeren hin, wie man der raum-

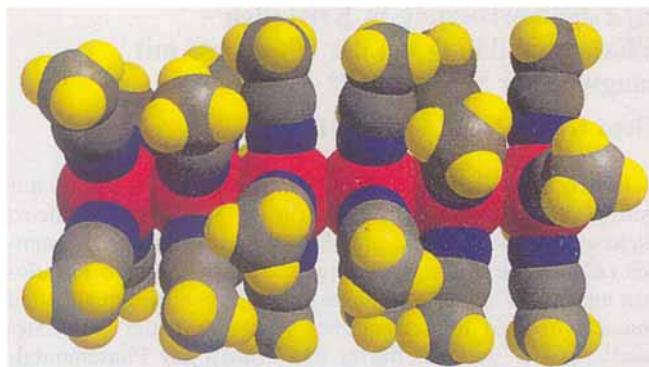


Abb. 2. Raumfüllende Darstellung des Segments  $[\text{Rh}_6(\text{MeCN})_{24}]^{9+}$ .

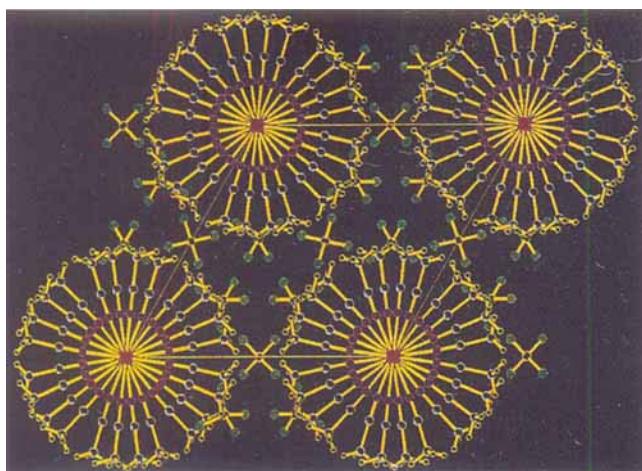


Abb. 3. Blick auf die Elementarzelle von 1 entlang der  $c$ -Achse nach unten. Die Atome sind mit folgenden Farben gekennzeichnet: rot (Rh), violett (N), grau (C), grün (F), gelb (H).

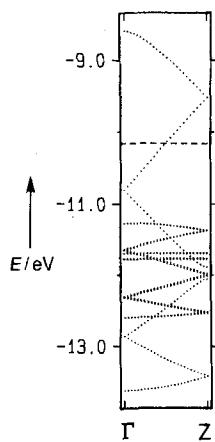


Abb. 4. Bandstruktur einer  $[\text{Rh}_6(\text{MeCN})_{24}]^{9+}$ -Kette. Die gestrichelte Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau, das sich unter der Annahme doppelt besetzter Niveaus ergibt.

genen Unterbändern dagegen gibt es keine Lücken. Unterstellt man eine Doppelbesetzung der Niveaus, dann folgt aus der Stöchiometrie, daß das zweite Unterband von oben halbgefüllt sein sollte. Folglich sollte man erwarten, daß das Material wie jedes 1D-Metall eine Metall-Isolator-Verzerrung vom Peierls-Typ

füllenden Darstellung eines Teils der Kette entnehmen kann (Abb. 2). Die Packung von 1 im Kristall entlang der  $c$ -Achse ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

Die berechnete Bandstruktur von 1 (Abb. 4) läßt erkennen, daß die Bänder aus sechsfach gefalteten Unterbändern bestehen. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, daß der Inhalt der Elementarzellen der Formel  $[\{\text{Rh}(\text{MeCN})_4\}_6]^{9+}$  entspricht<sup>[14]</sup>. Im wesentlichen existiert ein dispersives  $d_{z^2}$ -Band, das im unteren Teil des Diagramms mit einer Reihe flacherer Bänder überlappt, die sich hauptsächlich aus den  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitalen der quadratisch-planaren Rh-Einheiten zusammensetzen. Als Folge der „Dimerisierung“ besteht eine Lücke zwischen drittem und viertem Unterband (d. h. in der Mitte des  $z^2$ -Bandes); zwischen den übrigen Unterbändern dagegen gibt es keine Lücken. Unterstellt man eine Doppelbesetzung der Niveaus, dann folgt aus der Stöchiometrie, daß das zweite Unterband von oben halbgefüllt sein sollte. Folglich sollte man erwarten, daß das Material wie jedes 1D-Metall eine Metall-Isolator-Verzerrung vom Peierls-Typ

eingehen würde, was die Elementarzellengröße verdoppeln würde, wenn man versuchen würde, einen metallischen Zustand z.B. durch Druckanwendung zu erreichen. Es sei angemerkt, daß die Gesamtbreite des  $z^2$ -Bandes ziemlich groß ist. Tatsächlich ist die Dispersion der oberen drei teilgefüllten Unterbänder so groß wie die des  $z^2$ -Bandes eines Kaliumtetracyanoplatinats<sup>[15]</sup>. Die von D. Jeromé et al.<sup>[16]</sup> ermittelten ersten Ladungstransportdaten lassen vermuten, daß die elektronischen Eigenchaften der Kette am besten mit dem Bild einer Reihe von  $[\{\text{Rh}(\text{MeCN})_4\}_2]^{3+}$ -Einheiten mit zwei Elektronen in der bindenden Kombination ( $\Psi^+$ ) der beiden  $z^2$ -Orbitale und einem Elektron in der antibindenden Kombination ( $\Psi^-$ ) beschrieben werden. Die Rechnungen jedoch ergaben, daß diese  $\Psi^-$ -Niveaus entlang der Kette ziemlich stark wechselwirken, so daß es nicht unvernünftig ist vorherzusagen, daß ein metallischer Zustand der Kette stabilisiert werden könnte. Wenn dem so ist, wäre es interessant, den Einfluß der Methylgruppen auf die mögliche Peierls-Verzerrung zu beobachten. Wegen der Verzahnung der Gruppen benachbarter Monomerbausteine könnten die Methylgruppen einen wichtigen „elastischen Energiebeitrag“ für die Verzerrung liefern. Daher wäre ein systematischer Ersatz dieser Methylgruppen sehr interessant. Dies gilt auch im Hinblick auf die Synthese von Materialien mit unterschiedlichen Anionenzahlen oder „Dotierungs“niveaus.

$[\{\text{Rh}(\text{MeCN})_4\}(\text{BF}_4)_{1.5}]_\infty$  1 ist in mancherlei Hinsicht neuartig. Es ist die erste gemischtvalente 1D-Verbindung von Rhodium und das einzige Beispiel einer unendlichen Kette mit Metall-Metall-Bindungen, die aus einer zweikernigen Ausgangsstanz erhalten wurde. Darüber hinaus sind die Liganden neutrale Donoren, was zu einer positiv geladenen Kette führt, anders als bei den Tetracyanoplatinaten, die anionisch sind. Das Wichtigste ist, daß das neue Material die seltene Gelegenheit bietet, die Theorien zur Eindimensionalität auf eine Metallatomkette anzuwenden, die sich deutlich von den teilstoxierten Cyanoplatinaten unterscheidet. Anders als bei den Systemen auf Cyanidbasis sind hier vielfältige Ligandenvariationen vorstellbar, indem Nitrile mit viel längeren oder sperrigeren aliphatischen Substituenten eingesetzt werden. Solche Veränderungen würden zu einer Vergrößerung der isolierenden organischen „Hülle“ um das Metallatomrückgrat führen und könnten Flüssigkristallinität zur Folge haben, wenn zum Beispiel *n*-Octylgruppen verwendet würden. Aus den Einflüssen dieser chemischen Änderungen auf die Strukturen und Transporteigenschaften sollte viel für das Verständnis dieser neuen Klasse gemischtvalenter Materialien zu gewinnen sein.

#### Experimentelles

MeCN-Lösungen von  $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}](\text{BF}_4)_4$  (0.030 g, 0.031 mmol) und  $[(n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4$  (0.103 g, 0.311 mmol) wurden in eine mit Fritten versehene Zweikammerzelle gefüllt. Pt-Elektroden wurden eingesetzt, und anschließend wurde ein Strom von  $2.0 \mu\text{A}$  angelegt. Nach drei Wochen wurden bronzefarbene Nadeln von der Kathode isoliert (ca. 0.007 g, 28.3%). Eine Reaktion in größerem Maßstab mit 200 mg der Ausgangsverbindung gelang ebenfalls.

Ein eingegangen am 17. Mai 1996 [Z 9127]

**Stichworte:** Gemischtvalente Verbindungen · Molekulare Drähte · Rhodiumverbindungen

[1] a) T. J. Marks, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 594; b) I. D. Brown, W. R. Daters, R. J. Gillespie in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, 1982, S. 1.

[2] a) P. Delhaas, S. Flandrois, J. Amiell, G. Keryer, E. Toreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, 313, 467; b) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, Orlando, FL, USA, 1987, S. 8.

- [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. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2205.  
 [8] a) S.-S. Chern, 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. Finniss, 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,  $P\bar{6}22$ ,  $a = b = 12.1121(5)$ ,  $c = 17.3157(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 2199.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{wcr.}} = 1.800 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -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  $F_0^2 \geq 4\sigma(F_0)$  verwendet, um 98 Parameter zu  $R(\text{wR}) = 0.0479(0.0786)$  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 Strukturfaktoren) 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 1 EZ (Großbritannien) (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: [ched@chemcrys.cam.ac.uk](mailto:ched@chemcrys.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. Druckanwendung (ca. 25 kbar) stellt vermutlich den metallischen Charakter wieder her (Leitfähigkeit bei Raumtemperatur =  $2 \text{ S cm}^{-1}$ ). P. Batail, K. R. Dunbar, G. Finniss, D. Jeromé, J. P. Pouget, persönliche Mitteilung.

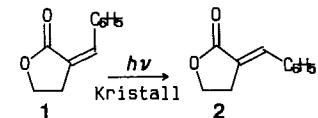
## E/Z-Isomerisierung in Kristallen – Phasenumbildung bei der Photolyse mit langwelliger Strahlung \*\*

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 kürzerwelligen Absorptionen in Lösung. Die  $\lg(k/s)$ -Kurven der Kubelka-Munk-Funktion ( $k = \text{Absorptions-}$ ,  $s = \text{Streukoeffizient}$ ) entsprechen formalen Absorptionspektren<sup>[10]</sup>. Man erkennt, daß das entstehende kristalline **2** bei 365 nm (Bandspalt 6.4 nm) im Gegensatz zu **1** nicht mehr absorbiert.

Abbildung 2 zeigt den Einfluß langwelliger Strahlung (365 nm) auf die zunächst wenig rauhe ( $R_{\text{ms}} = 0.42 \text{ nm}$ ) (010)-Fläche von **1** (Abb. 2a). Nach 5 min verändert sich die Gestalt der Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche, jedoch ohne signifikante Rauhigkeitszunahme. Erst nach 10 min Belichtung entstehen Krater (1.5–2  $\mu\text{m}$  weit und 10–20 nm tief, Böschungswinkel  $1–3^\circ$ , 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 300–500 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](mailto: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.