

Molekülkristalle in Bewegung: von topotaktischen Photoreaktionen zu molekularen Maschinen**

Miguel A. Garcia-Garibay*

Kristall-Engineering · Materialwissenschaften ·
Molekulare Maschinen · Phasenübergänge ·
Photochemie

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Molekülkristallen können auf ihre molekularen und makroskopischen Eigenschaften zurückgeführt werden.^[1,2] Die Beschaffenheit ihrer Komponenten und ihre Packungsmuster sind ebenso von Bedeutung wie die Symmetrie des Ensembles und die Messrichtung (ihre Anisotropie). Aus diesem Grund sind photoreaktive Molekülkristalle aus materialwissenschaftlicher Sicht hochinteressant. Zusammensetzung und Struktur von Molekülkristallen bilden sich mit fortschreitender Reaktion heraus, und ihre physikalischen und Materialeigenschaften entwickeln sich in einer vorbestimmten und häufig steuerbaren Weise. Es wurde vorgeschlagen, dass sich die Eigenschaften amphidynamischer Kristalle,^[3] die mit statischen und mobilen, auf externe Felder reagierenden Komponenten ausgerüstet sind, modulieren lassen. Die Verbindung von anisotropen physikalischen Eigenschaften, steuerbaren chemischen Prozessen, induzierbarem dynamischem Verhalten und kollektiven Phänomenen bietet somit zahlreiche Möglichkeiten und Herausforderungen für die Entwicklung kristalliner molekularer Maschinen.

Eine Verwendung photoresponsiver Molekülkristalle als funktionelle Materialien setzt ein Verständnis und die mögliche Steuerung ihrer chemischen Reaktivität voraus. Bisweilen findet sich die Aussage, Reaktionen in Kristallen seien verboten, jedoch ist diese Annahme leicht anzufechten. Tatsächlich haben hunderte von Befunden über reaktive Kristalle,^[4] die zum Teil mehr als 160 Jahre zurückreichen,^[5] zu bemerkenswerten Erkenntnissen über die Reaktivität in fester Phase^[6] und zum Kristalldesign^[7] geführt. Während man sich einig ist, dass Reaktionen in Kristallen hoch selektiv sein können, ist nur wenig darüber bekannt, wie sich die Bildung der Produkte auf das fein ausgewogene Gleichgewicht der ursprünglichen Gitterarchitektur auswirkt.

Seit den ersten dokumentierten Beispielen^[5,8] wurde mehrfach gezeigt, dass photoreaktive Kristalle mit fortschreitender Reaktion kollabieren und abgebaut werden

können. In einer bahnbrechenden Studie bestimmten McBride und Mitarbeiter, dass die lokale mechanische Spannung, die mit der Decarboxylierung von Diacylperoxiden in Kristallen einhergeht, Werte von 40 bis 60 kbar erreicht. Dies kommt dem Druck nahe, der für die Umwandlung von Graphit in Diamant benötigt wird.^[9] Die Größe der lokalen mechanischen Spannung hängt davon ab, inwieweit sich die Strukturen der Reaktant- und Produktmoleküle unterscheiden, allerdings ist über die Details des Relaxationsmechanismus wenig bekannt. In manchen Fällen ist der Strukturunterschied zwischen Reaktant- und Produktmolekülen so klein, dass die dreidimensionale Anordnung beibehalten bleibt und sich die Elementarzellen nur geringfügig an die neuen Gegebenheiten anpassen (Abbildung 1). Diese Reaktionen bezeichnet man als Einkristall-Einkristall-Umwandlungen oder topotaktische Reaktionen. Andere Reaktionen verursachen Änderungen der Molekülstruktur, die ausreichen, um die ursprüngliche Kristallstruktur kollabieren zu lassen.^[10] Änderungen, die oberhalb der eutektischen Temperatur im Zweiphasendiagramm des Reaktanten und des Produkts stattfinden, führen zu einem Schmelzen des Kristalls, während bei Temperaturen darunter rekonstruktive Phasenübergänge auftreten.^[11] Dies äußert sich darin, dass die Einkristalle opak werden, sobald produktreiche Domänen relativ kleiner Größe auftreten und dann das Licht

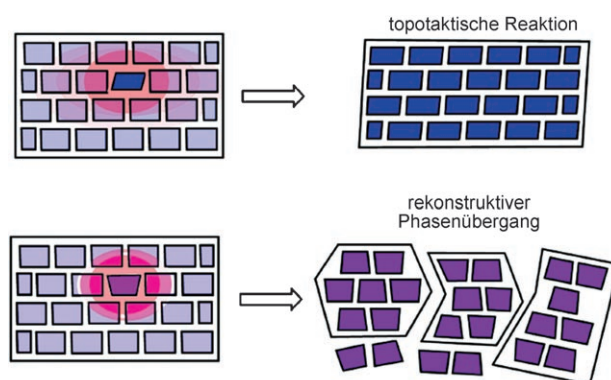


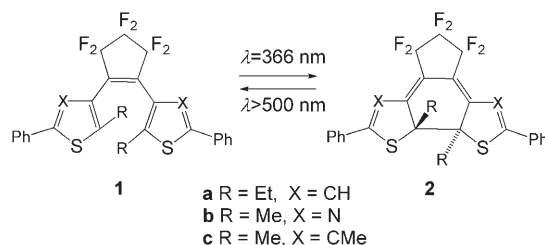
Abbildung 1. Darstellung einer a) topotaktischen Reaktion (Einkristall-Einkristall-Umwandlung) und b) einer rekonstruktiven Festkörperreaktion. Die Art der mechanischen Veränderung wird durch unterschiedliche Mechanismen für die Freisetzung der lokalen mechanischen Spannung im Kristallgitter des Reaktanten bestimmt.

[*] Prof. M. A. Garcia-Garibay
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
405 Hilgard Ave, Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-825-0767
E-Mail: mgg@chem.ucla.edu

[**] Der National Science Foundation (DMR0605688 und CHE0551938) wird für die finanzielle Unterstützung gedankt.

streuen. Durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden Phänomene wie Kristallzerfälle, Phasenumbildungen und Phasenumwandlungen beobachtet.^[10] In manchen Fällen entsteht das Produkt als amorphe Phase.^[11]

In einer kürzlichen Veröffentlichung berichteten Irie und Mitarbeiter, dass Strukturänderungen im Zuge photochemischer Kristall-Kristall-Umwandlungen zu nützlichen mechanochemischen Bewegungen auf der Mikrometerskala führen können (Schema 1).^[12] Es wurden folgende Beobachtungen



Schema 1. Photomechanische Diarylethene **1a–c** und ihre reversible Umwandlung in Tetraene **2a–c**.

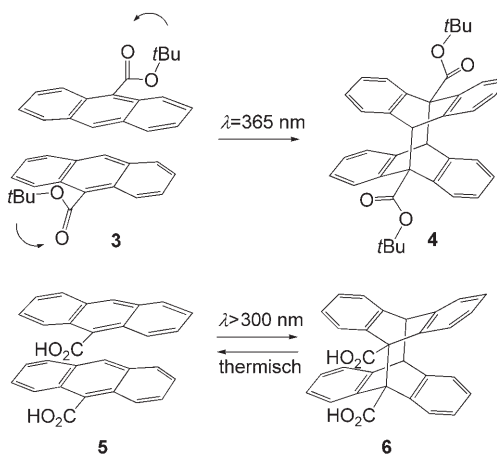
gemacht: a) kleine einkristalline Mikroplättchen (ca. 10–100 μm) von photochromem Diarylethen **1a**, die bei Bestrahlung mit UV-Licht von der Quadrat- in die Parallelogrammform übergehen; b) kleine rechteckige Prismen von **1b**, die sich entlang ihrer längsten Achse um bis zu 7 % ausdehnen; c) stabförmige Kristalle ($225 \times 5 \times 6.5 \mu\text{m}^3$) von **1b**, die sich in Richtung der Lichtquelle biegen, wenn ein Ende des Stabes an einer Glasoberfläche fixiert wird. Bereits vor diesen Studien hatten Irie et al. durch AFM-Messungen an relativ großen Kristall-exemplaren (ca. $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) der Verbindung **1c** die Änderungen in der Oberflächenmorphologie untersucht.^[13]

Die Ringschlussreaktion von **1** verursacht eine Änderung der elektronischen Struktur, die in einer dunkelblauen bis purpurnen Farbe des Produkts **2** resultiert. Die insgesamt auftretende Strukturänderung ist genügend klein, sodass eine topochemische Reaktion stattfinden kann, wenn die Arylgruppen des Produkts die erforderliche antiparallele Konformation einnehmen. Experimente mit **1c** haben gezeigt, dass auf der (100)-Oberfläche des Kristalls 1 nm hohe Stufen gebildet werden, wenn mit Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt wird, und dass diese Stufen bei Bestrahlung mit Licht von über 500 nm Wellenlänge wieder verschwinden. Es wurde nachgewiesen, dass an der Bildung einer 1-nm-Stufe Moleküle bis zu einer Tiefe von 600 Moleküllagen beteiligt sein müssen.^[13] Eine entscheidende Beobachtung war, dass die Stufenbildung bei **1c** eine Induktionsphase hat, was offenbar bedeutet, dass die Umbildung des Kristallgitters eine kritische Konzentration an umgesetzten Molekülen benötigt, bevor eine kollektive Umordnung stattfinden kann.

Aus der Volumen- und Konzentrationsabhängigkeit der Stufenbildung an der Oberfläche von **1c** sowie aus den Ergebnissen kürzlicher Studien, die darauf hindeuten, dass topotaktische Reaktionen am ehesten bei nanokristallinen Kristall-exemplaren auftreten,^[14,15] kann geschlossen werden, dass das neuartige Verhalten von **1a** und **1b** Eigenschaften

widerspiegelt, die für kleinere Kristallgrößen charakteristisch sind. Entscheidende Beobachtungen an **1a** und **1b** sind: a) photomechanische Reversibilität, b) eine Induktionsphase vor Einsetzen des Morphologiewechsels, c) ein photostationärer Zustand, in dem bis zu 70 % des cyclisierten Isomers **2** vorliegen. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Änderungen der Kristallabmessungen ohne Hysterese verlaufen. Die physikalischen Eigenschaften, die sich mit der Zusammensetzung und dem Wechsel der Kristallstruktur ändern, können durch optische (Ordnungsparameter und Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max}) und thermische Messungen (Schmelzpunkt) verfolgt werden. Die Messung dieser Eigenschaften bestätigte auch, dass die kleineren photomechanisch responsiven Kristalle die gleiche Morphologie wie gut charakterisierte makroskopische Kristalle haben. Eine bemerkenswerte Beobachtung war, dass sich stabförmige Kristalle von **1b**, die mit einem Ende an einer Glasoberfläche befestigt waren, in Richtung der Lichtquelle oder von dieser weg bogen, wenn man UV-Licht bzw. sichtbares Licht einstrahlte. Dieses Verhalten wurde einem Gradienten im Photoisomerisationsgrad zugeschrieben, der bewirkt, dass der bestrahlte Teil des Kristalls schrumpft und sich verbiegt. In einem sehr anschaulichen Experiment brachten Irie et al. ein Gold-Mikropartikel, das etwa 90-mal schwerer als der Einkristall war, am beweglichen Ende des Nanostabes an. Bestrahlung des photochromen Stabes führt zu einer Auslenkung der Beladung um bis zu 30 μm , und der Vorgang konnte bei gleichbleibender Auslenkung in 80 Zyklen wiederholt werden.^[12]

Ähnliche Effekte wurden von Bardeen et al. für Nanostäbe von 200 nm Durchmesser bestehend aus 9-*tert*-Butylanthracencarboxylat (**3**)^[15] und 9-Anthracencarbonsäure (**5**)^[16] beschrieben (Schema 2). Beide Proben wurden durch Solvenstemperung in Al_2O_3 -Templaten hergestellt.^[17] Es wurde gezeigt, dass sich Kristalle von **3** in einer Einkristall-Einkristall-Umwandlung unter Bildung von **4** irreversibel um bis zu 15 % entlang ihrer langen Achse ausdehnen. Isomorphe mikrometergroße Kristall-exemplare von **3** fragmentierten dagegen bei Lichteinstrahlung, was belegt, dass die Relaxationsprozesse in diesem Kristall tatsächlich größenabhängig sind. Frisch gebildete und rekristallisierte Proben des Pho-



Schema 2. Photoresponsive Anthracencarboxylate.

todimers **4** waren identisch, wodurch bestätigt wurde, dass die chemische Reaktion in Kristallen von **3** einen rekonstruktiven Phasenübergang bewirkt.^[11] In einer neueren Studie führte die Bestrahlung der Anthracencarbonsäure **5** mit UV-Licht zur Bildung des thermisch instabilen *syn*-[4+4]-Photodimers **6**, das sich spontan wieder in die Ausgangsverbindung zurückverwandeln kann.^[16] 60 µm lange Nanostäbe von **6**, die in einer Lösung aus Phosphorsäure und Wasser suspendiert waren, wurden kurz mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt, woraufhin ein Verbiegen der Nanostäbe beobachtet wurde. Nach Abschalten der Bestrahlung bogen sich die Nanostäbe wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. Durch Messung der Anthracenemission wurde festgestellt, dass die thermische Rückbildung in einem Zeitraum von wenigen Minuten verlief. Durch Verkürzung der Rückbildungszeiten könnte es gelingen, das Bewegungsverhalten eines künstlichen Flagellums nachzubilden.

Die hier beschriebenen experimentellen Beobachtungen belegen, dass topotaktische Reaktionen in der Lage sind, die lokale mechanische Spannung, die an spezifischen Reaktionszentren entsteht, über den gesamten Kristall zu verteilen. Art und Verlauf dieser Relaxationsprozesse könnten von der Größe wie auch den mikro- oder nanorheologischen Eigenschaften des Ensembles abhängen.^[13,16] Dies wäre in Einklang mit einem Stoffzustand, der einem Übergang zwischen diskreten supramolekularen Aggregaten und makroskopischen Kristallen entspräche. Die unabhängigen Berichte der Arbeitsgruppen von Irie und Bardeen zeigen vielversprechende Möglichkeiten in den Bereichen funktioneller Materialien und künstlicher molekularer Maschinen auf.

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2007

- [1] G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, **1985**.
- [2] M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, 295, 2410.
- [3] a) S. D. Karlen, M. A. Garcia-Garibay, *Top. Curr. Chem.* **2006**, 262, 179; b) T.-A. V. Khuong, J. E. Nuñez, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 413.
- [4] V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 433.
- [5] H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1193.
- [6] C. J. Mortko, M. A. Garcia-Garibay, *Top. Stereochem.* **2006**, 25, 205.
- [7] G. S. Papaefstathiou, Z. Zhong, L. Geng, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9158.
- [8] H. Trommsdorff, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, 11.
- [9] J. M. McBride, B. E. Segmüller, M. D. Hollingsworth, D. E. Mills, B. A. Weber, *Science* **1986**, 234, 830.
- [10] G. Kaupp, *CrystEngComm* **2003**, 5, 117.
- [11] A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay in *Organic and Inorganic Photochemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. Schanze), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 195–248.
- [12] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, 446, 778.
- [13] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, 291, 1769.
- [14] a) S. Takahashi, H. Miura, H. Kasai, H. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10944; b) D.-K. Bucar, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 32.
- [15] R. O. Al-Kaysi, A. M. Müller, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15938.
- [16] R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1276.
- [17] R. O. Al-Kaysi, C. J. Bardeen, *Chem. Commun.* **2006**, 1224.