

Dynamische Kristalle: visuell wahrnehmbare mechanochemische Lumineszenzänderungen von Gold- und anderen Übergangsmetallkomplexen**

Alan L. Balch*

Gold · Lumineszenz · Mechanochemie · Platin · Vanadium

Der Kristallzustand wird gewöhnlich als eine statische, hoch geordnete Anordnung von Atomen, Molekülen oder Ionen betrachtet. Diese Eigenschaft führte dazu, dass die Kristallstrukturanalyse zu einem der am meisten eingesetzten und hilfreichsten Verfahren zur Bestimmung der molekularen und ionischen Struktur zahlreicher Substanzen wurde. Selbstverständlich bewegen sich Atome auch in Kristallen, doch ist diese Bewegung stark eingeschränkt. Allerdings kann die Einwirkung einer mechanischen Kraft auf Kristalle bemerkenswerte Veränderungen hervorrufen. Solche Veränderungen wurden insbesondere für einige Übergangsmetallkomplexe beobachtet. Dabei scheint jeder Fall einzigartig zu sein, und in vielen Fällen konnte keine völlig zufriedenstellende Erklärung für die Veränderungen gegeben werden, die visuell leicht festzustellen sind.

In einer neueren Veröffentlichung berichteten Ito, Sawamura et al. über reversible Lumineszenzänderungen durch einfaches Zermahlen des farblosen, blau lumineszierenden Komplexes $[(F_5C_6Au)_2(\mu-1,4-CN_2C_6H_4)]$.^[1] Abbildung 1 zeigt Aufnahmen von $[(F_5C_6Au)_2(\mu-1,4-CN_2C_6H_4)]$ -Kristallen unter verschiedenen Bedingungen. In Abbildung 1a ist die Emission einer Probe vor (links) und nach dem Zermahlen (rechts) zu sehen. Die Photos in Abbildung 1c–f demonstrieren die reversible Umwandlung der farblosen Kristalle (Abbildung 1b) von einer blau emittierenden Form ($\lambda_{max} = 415$ nm) in eine gelb/grün emittierende Form ($\lambda_{max} = 533$ nm). Die Behandlung der Probe mit Dichlormethan, nachdem durch gründliches Zermahlen die gelb/grün emittierende Form (Abbildung 1c) hergestellt worden war, lieferte die blau emittierende Form (Abbildung 1d,e). Weiteres Zermahlen dieses blau emittierenden Stoffes führte wieder zur Bildung der gelb/grün emittierenden Form (Abbildung 1f). In ihrer Veröffentlichung^[1] stellten die Autoren als anschauliche Illustration einen Videofilm zur Verfügung.

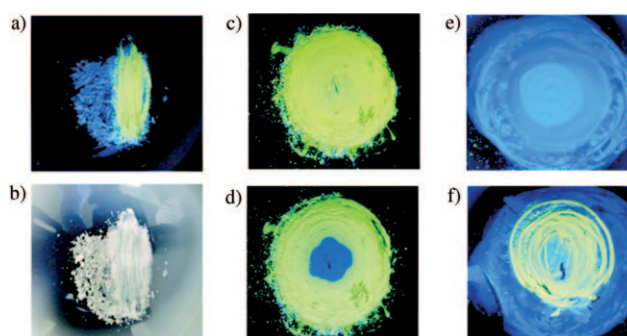
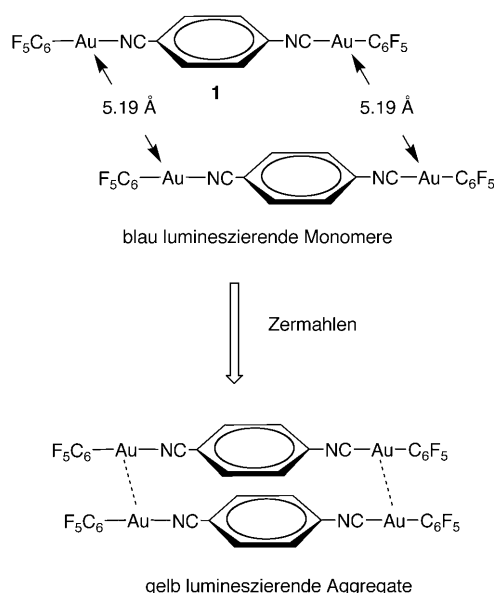


Abbildung 1. Aufnahmen von $[(F_5C_6Au)_2(\mu-1,4-CN_2C_6H_4)]$ -Kristallen in einem Achat-Mörser unter UV-Bestrahlung mit Schwarzlicht (365 nm), sofern nicht anders angegeben (aus Lit. [1]): a) $[(F_5C_6Au)_2(\mu-1,4-CN_2C_6H_4)]$ -Pulver nach Zermahlen der rechten Hälfte mit einem Pistill, b) dieselbe Probe bei normalem Licht, c) vollständig gemahlenes Pulver, d) teilweise Umwandlung in blau lumineszierendes Pulver durch tropfenweise Zugabe von Dichlormethan in die Mitte des Pulvers, e) Pulver nach Behandlung mit Dichlormethan, f) erneutes Auftreten der gelben Emission durch Reiben des Pulvers mit einem Pistill.

Die Kristallstrukturanalyse der blau emittierenden Form ergab große Abstände zwischen den Molekülen, wobei der kleinste Abstand zwischen benachbarten Goldzentren 5.19 Å beträgt (Schema 1). Die Autoren führten die blaue Lumineszenz dieser Form auf Phosphoreszenz eines Intraligand- $\pi-\pi^*$ -Anregungszustands zurück. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Komplexes vor dem Zermahlen stimmt mit den Beugungsdaten des Einkristalls überein. Das Zermahlen der Probe führt zu einer Verbreiterung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm und zu einer Verringerung ihrer Intensität, was die Bildung eines amorphen Stoffes anzeigt. Die Autoren bieten als Erklärung an, dass sich in diesem amorphen Stoff die Gold(I)-Ionen ausreichend nahe für aurophile Wechselwirkungen kommen.^[2] Solche aurophilen Wechselwirkungen sind schwache Bindungen durch Anziehungskräfte, die aus dem Zusammenspiel von relativistischen und Korrelations-effekten resultieren.^[3] Es wurde daher angenommen, dass die auftretende Emission durch benachbarte Gold(I)-Ionen in der amorphen Phase entsteht. Es gibt bereits zahlreiche Beispiele für durch variierende aurophile Wechselwirkungen hervorgerufene Lumineszenzänderungen.^[4,5] Einzelne Polymorphe von zweifach koordinierten Gold(I)-Komplexen

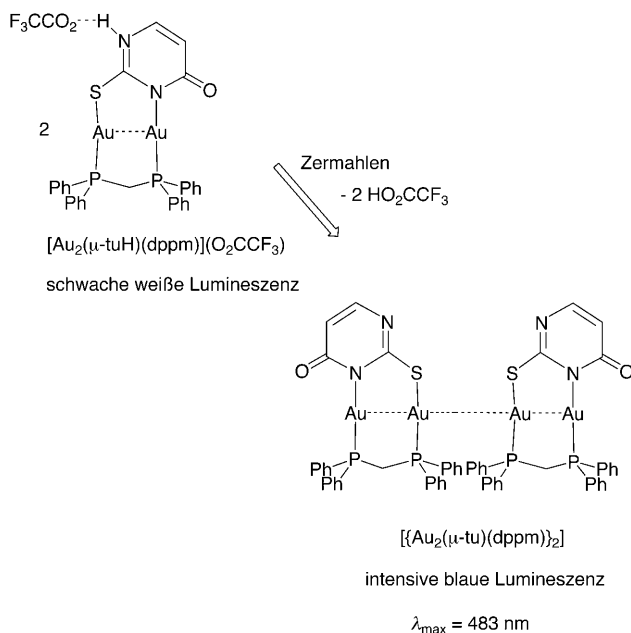
[*] Prof. A. L. Balch
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-2820
E-Mail: albalch@ucdavis.edu
Homepage: <http://www-chem.ucdavis.edu/people/balch.shtml>
[**] Mein Dank gilt Prof. V. Catalano und Prof. R. Eisenberg für sehr hilfreiche Diskussionen.



Schema 1. Die Lumineszenzänderung von $[(F_5C_6Au)_2(\mu-1,4-CN_2C_6H_4)]$ begleitende Strukturänderungen.

(zum Beispiel $[Au(CNC_6H_{11})_2](PF_6)_6$,^[6] solvolumineszierendes $[Au_3(MeOC=NMe)_3]$ ^[7,8] und $Zn[{\{Au(CN)_2\}}_2]$ ^[9]) zeigen charakteristische Emissionseigenschaften, die durch die Selbstassoziation der Gold-Ionen zustande kommen, und weisen $Au\cdots Au$ -Abstände im Bereich von 2.9 bis 3.5 Å auf.

Es gab auch Berichte über weitere ähnliche, aber dennoch unverwechselbare mechanisch verursachte Lumineszenzänderungen. Lee und Eisenberg beobachteten beim Thiouracil-(tuH)-Komplex $[Au_2(\mu-tuH)(dppm)](O_2CCF_3)$ (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan) gleichfalls eine deutliche druckinduzierte Lumineszenzänderung (Schema 2).^[10] Dieser

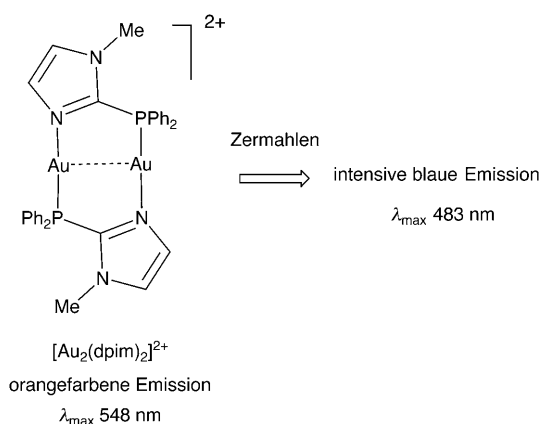


Schema 2. Die Lumineszenzänderung von $[Au_2(\mu-tuH)(dppm)](O_2CCF_3)$ begleitende Strukturänderungen.

Thiouracilkomplex enthält eine doppelt überbrückte Au_2 -Einheit mit einem kleinen $Au\cdots Au$ -Abstand von 2.8797(4) Å. Die zweikernigen Einheiten sind nach dem Kopf-Schwanz-Prinzip angeordnet und bilden helicale Ketten durch zusätzliche $Au\cdots Au$ -Wechselwirkungen, wobei zwischen den Dimeren ein $Au\cdots Au$ -Abstand von 3.3321(5) Å besteht. Die kristalline Form dieses farblosen Komplexes zeigt eine schwache weiße Lumineszenz, doch nach dem Zermahlen wird eine intensiv blaue Lumineszenz beobachtet. Bei dieser Umwandlung traten Säuredämpfe auf. Der intensiv blau emittierende Komplex $[{\{Au_2(\mu-tu)(dppm)\}}_2]$ wurde durch Behandlung von $[Au_2(\mu-tuH)(dppm)](O_2CCF_3)$ mit einer geeigneten Base hergestellt. In dieser Form sind zwei zweikernige Komplexe Kopf-Kopf-angeordnet und weisen einen kurzen $Au\cdots Au$ -Abstand von 2.9235(4) Å auf. Auch Erhitzen bewirkt das Freisetzen von Säure aus $[Au_2(\mu-tuH)(dppm)](O_2CCF_3)$ und das Bilden der blau emittierenden Form. Daher könnte der Grund für das Verdrängen der Säure beim Zermahlen auch eine lokale Erwärmung sein. Daneben sind mehrere Fälle bekannt, in denen gasförmiger Chlorwasserstoff von kristallinen Kupferkomplexen unter deutlicher Farbänderung reversibel aufgenommen und freigesetzt wird.^[11,12]

Eisenberg et al. untersuchten auch die Lumineszenzeigenschaften einiger Analoga von $[Au_2(\mu-tuH)(dppm)](O_2CCF_3)$, in denen unterschiedlich substituierte Benzimidazolthiolat-Liganden den tuH-Liganden ersetzten.^[13] Diese Komplexe setzten beim Zermahlen keine Säuredämpfe frei, doch bewirkte das Zermahlen eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu höheren Energien (z.B. von 484 zu 459 nm). Die Ursache dieser Änderungen ist noch unbekannt.

Catalano und Horner berichteten, dass der farblose, zweikernige Gold(I)-Komplex $[Au_2(dpim)_2](ClO_4)_2 \cdot 2MeCN$ (dpim = 2-(Diphenylphosphanyl)-1-methylimidazol) nach seiner Herstellung zunächst eine orangefarbene Emission (λ_{\max} 548 nm, λ_{ex} 336 nm) zeigte.^[14] Nach dem Zermahlen des Stoffes trat eine blaue Emission (λ_{\max} 483 nm, λ_{ex} 368 nm) von größerer Intensität als die der orangefarbenen Emission auf (Schema 3). Beim Umkristallisieren der orange emittierenden Kristalle wurden nur blau emittierende Kristalle erhalten. Daraus schlossen die Autoren, dass eine Verunreinigung in der Synthese für die Bildung der orange emittierenden

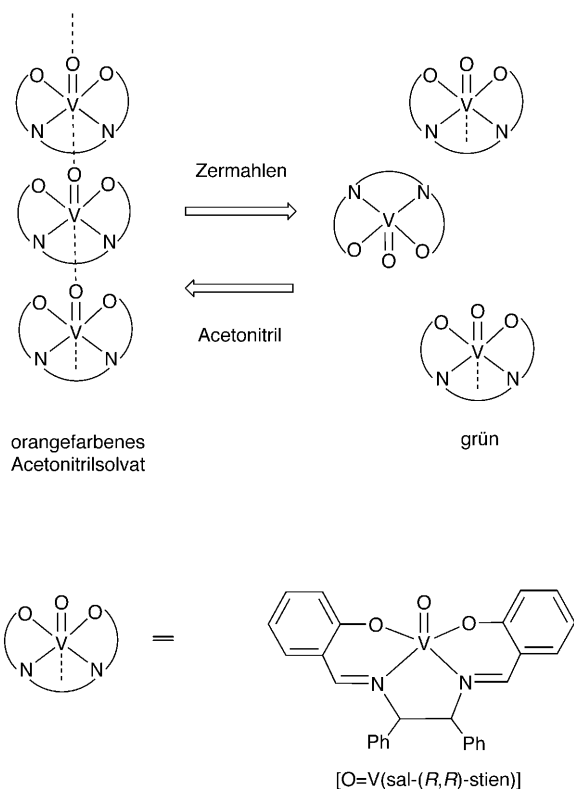


Schema 3. Lumineszenzänderung von $[Au_2(dpim)_2](ClO_4)_2 \cdot 2MeCN$.

Kristalle verantwortlich war, doch der Mechanismus, der durch Zermahlen zur veränderten Lumineszenz führt, ist weiterhin ein Rätsel.

Fackler et al. wiederum beobachteten, dass farblose Kristalle von $[(\text{tpa})_2\text{Au}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (wobei tpa das einzählige Phosphan 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan ist) ohne Zerstoßen nicht lumineszierten.^[15] Durch Zerstoßen erhielten sie eine Probe, die je nach der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts blau (λ_{max} 420 nm, λ_{ex} 320 nm) oder grün (λ_{max} 500 nm, λ_{ex} 380 nm) lumineszierte. In diesem Salz liegen lineare Ketten aus sich abwechselnden Kationen und Anionen vor, zwischen denen aurophile Wechselwirkungen bestehen, wobei der Au...Au-Abstand 3,457(1) Å beträgt. Die röntgenpulverdiffraktometrischen Daten der zerstoßenen Probe unterschieden sich nicht von denen der ursprünglichen Kristalle. Die Autoren führten die Lumineszenz auf die Erzeugung von Oberflächenladungen oder Defektstellen im zerriebenen Pulver zurück.

Bei allen bisher aufgeführten Beispielen handelt es sich um Gold(I)-Komplexe, in denen die niedrige Koordinationszahl von Gold eine große Nähe der Komplexe ermöglicht, was ein wesentlicher Faktor für die Erzeugung und Änderung der Lumineszenz ist. Daneben haben die Gruppen von Kojima, Tsuchimoto und Ohba aber auch ähnliche mechanisch bewirkte Änderungen der Farbe, anstelle der Lumineszenz, bei einigen Vanadylkomplexen von Schiff-Basen beobachtet.^[16–19] Schema 4 zeigt einen der untersuchten Komplexe ($\text{H}_2\text{sal-(R,R)-stien} = N,N'$ -Disalicyliden-(R,R)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin) und Abbildung 2 entsprechende Aufnahmen der Kristalle. Die orangefarbenen Kristalle des Solvats



Schema 4. Mechanochromie von Vanadylkomplexen.

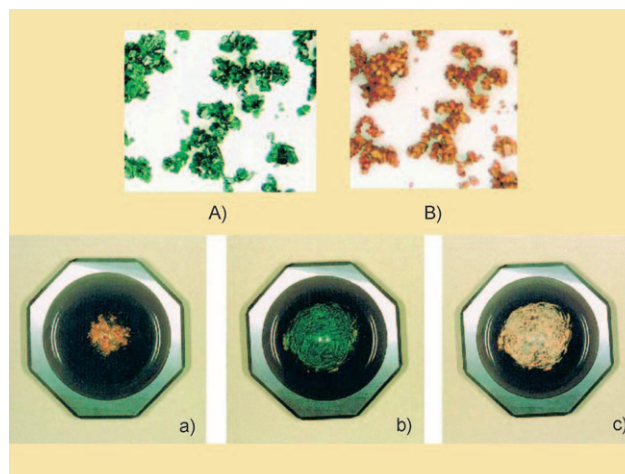


Abbildung 2. Oben: A) grüne Kristalle von $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$; B) orangefarbene Kristalle von $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Unten: Aufnahmen, die die Farbänderung von $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]$ zeigen: a) orangefarbene Kristalle von $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$; b) grünes Produkt, das durch Zermahlen von $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ in einem Mörser erhalten wurde; c) die regenerierte orangefarbene Form, die durch Benetzen des grünen Produkts mit Acetonitril erhalten wurde. (Aus Lit. [16].)

$[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (Abbildung 2 B) enthalten Ketten aus Vanadylkomplex-Molekülen, die durch schwache Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms einer $\text{V}=\text{O}$ -Gruppe mit dem Vanadiumion des benachbarten Moleküls zusammengehalten werden (Schema 4). Das Zermahlen dieser orangefarbenen Kristalle führt zu ihrer Umwandlung in eine grüne Form (Abbildung 2 a,b). Grüne Kristalle des Solvats $[\text{O}=\text{V}(\text{sal-(R,R)-stien})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (Abbildung 2 B) wurden durch Kristallisation aus Methanol erhalten und enthalten isolierte Komplexe, die keine $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}\cdots$ -Wechselwirkungen, wie in der orangefarbenen Form, aufweisen. Somit scheint der Mahlprozess zum Aufbrechen der linearen Molekülketten zu führen, die für die orangefarbene Form des Komplexes charakteristisch sind.

Kürzlich wurde außerdem über zwei planare Platin(II)-Komplexe berichtet, die nach Zermahlen eine Lumineszenzänderung zeigen.^[20] Beispielsweise führte das Zermahlen von gelbem $[\text{Pt}(\text{5dpb})\text{Cl}]$ ($\text{5dpbH} = 1,3\text{-Di}(5\text{-methylpyrid-2-yl})\text{benzol}$) zu einer Lumineszenzänderung von Gelb zu einem intensiverem Orange, ohne dass sich das Röntgenpulverdiffraktogramm des Stoffes änderte, der auch seine gelbe Farbe bei normalem Licht behielt.

Wie diese Beispiele zeigen, gibt es zahlreiche Fälle, in denen die mechanische Behandlung von kristallinen Metallkomplexen zu bemerkenswerten Veränderungen der Lumineszenz oder Farbe der Probe führt. Im Allgemeinen werden solche spektralen Verschiebungen von irgendeiner Art struktureller Reorganisation begleitet. Als Bezeichnung für dieses Verhalten wurden Mechanochromie oder Lumineszenz-Tribochromie eingeführt; es ist ein Beispiel für Umwandlungen, die durch Anwendung von mechanischem Druck an Feststoffen bewirkt werden können. Eine neuere Übersicht behandelt einige andere Bereiche, in denen mechanische Energie zur Modifizierung kovalenter Bindungen

genutzt wird.^[21] Obgleich inzwischen mehrere Gold(I)-Komplexe mit Lumineszenz-Tribochromie bekannt sind, konnte bisher kein gemeinsamer Mechanismus nachgewiesen werden, und in einigen Fällen steht eine befriedigende Erklärung für die Lumineszenzänderungen noch aus. Die Untersuchungen von Ito, Sawamura et al.^[1] und von Lee und Eisenberg^[10] liefern die bisher am besten verstandenen Beispiele für die Lumineszenz-Tribochromie. Mechanochromie und Lumineszenz-Tribochromie sind nicht nur bei Übergangsmetallkomplexen möglich. Es sind auch einige organische Chromophore bekannt, die nach dem Zermahlen Änderungen ihrer Absorption und/oder Emission zeigen.^[22,23] Bislang wurden noch keine praktischen Anwendungen für Stoffe mit Mechanochromie vorgeschlagen. Doch ist die Nutzung der Mechanochromie zum Nachweis von Bewegung und von Veränderungen einer mechanischen Kraft denkbar.

Online veröffentlicht am 16. Februar 2009

- [1] H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044 mit einem informativen Videofilm.
- [2] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
- [3] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [4] A. L. Balch, *Struct. Bonding (Berlin)* **2007**, *123*, 1.
- [5] J. M. Forward, J. P. Fackler, Jr., Z. Assefa in *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds* (Hrsg.: D. M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr.), Plenum, New York, **1999**, S. 195.
- [6] R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1033.
- [7] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179.
- [8] R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, S. Attar, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5021.
- [9] M. J. Katz, T. Ramnial, H.-Z. Yu, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10662.
- [10] A. Y. Lee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7778.
- [11] G. Mínguez Espallargas, M. Hippler, A. J. Florence, P. Fernandes, J. van de Streek, M. Brunelli, W. I. David, K. Shankland, L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15606.
- [12] G. Mínguez Espallargas, L. Brammer, J. van de Streek, K. Shankland, A. J. Florence, H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9584.
- [13] J. Schneider, Y. A. Lee, J. Perez, W. W. Brennessel, C. Flaschenriem, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 957.
- [14] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8430.
- [15] Z. Assefa, M. A. Omary, B. G. McBurnett, A. A. Mohamed, H. H. Patterson, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6274.
- [16] M. Kojima, H. Taguchi, M. Tsuchimoto, K. Nakajima, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 183.
- [17] M. Tsuchimoto, G. Hoshina, N. Yoshioka, H. Inoue, K. Nakajima, M. Kamishima, M. Kojima, S. Ohba, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 9.
- [18] R. Kasahara, M. Tsuchimoto, S. Ohba, K. Nakajima, H. Ishida, M. Kojima, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7661.
- [19] K. Nakajima, M. Kojima, S. Azuma, R. Kasahara, M. Tsuchimoto, Y. Kubozono, H. Maeda, S. Kashino, S. Ohba, Y. Yoshikawa, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3207.
- [20] T. Abe, T. Itakura, N. Ikeda, K. Shinozaki, *Dalton Trans.* **2009**, 711.
- [21] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921.
- [22] A. R. Sheth, J. W. Lubach, E. J. Munson, F. X. Muller, D. J. W. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6641.
- [23] S. Mizukami, H. Houjou, K. Sugaya, E. Koyama, H. Tokuhisa, T. Sasaki, M. Kanesato, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 50.