

# Die neue Photokristallographie

Philip Coppens\*

Heterometallkomplexe · Magnetische Eigenschaften ·  
Photokristallographie · Röntgenbeugung ·  
Strukturaufklärung

Lichtinduzierte Reaktionen in Festkörpern sind bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt, obschon der Begriff Photokristallographie erst 1997 geprägt wurde. Wie Schmidt in einem Aufsatz zur Photodimerisierung in fester Phase schilderte,<sup>[1]</sup> durchlief das Gebiet der lichtinduzierten Reaktionen in Festkörpern eine „heroische“ Zeit, in der keinerlei physikalische Methoden zur Charakterisierung der inneren Struktur von Kristallen zur Verfügung standen. Erst mit der Entwicklung und Verfeinerung von Röntgenbeugungsmethoden für die Bestimmung von komplexeren Strukturen konnten signifikante Fortschritte erzielt werden. Insbesondere Schmidt und Mitarbeiter begannen Anfang der 1960er Jahre, diese neuen kristallographischen Techniken einzusetzen, um Einblicke in die chemische Reaktivität in Festkörpern zu gewinnen.<sup>[2]</sup> In einer Serie von Beiträgen untersuchten sie die topochemischen Prinzipien, die die Produktbildung bei der [2+2]-Festkörperdimerisierung von Zimtsäuren und verwandten Verbindungen bestimmen. Das Konzept topochemischer Reaktionen war bereits 1923 vorgeschlagen und 1943 erneut aufgegriffen worden,<sup>[3]</sup> war aber zu dieser Zeit nicht beweisbar. In weiteren Studien, die auf die bahnbrechenden Arbeiten der Schmidt-Gruppe rasch folgten, zeigte sich z. B., dass auch bei der Vierzentrenpolymerisation von Diolefinen die Reaktivität und Produktbildung topochemischen Prinzipien unterliegt.<sup>[4]</sup>

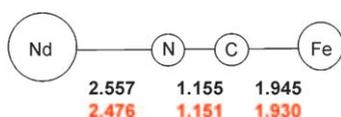
Während es in den frühen Studien fast ausgeschlossen war, dass eine Kristallstruktur die jeweilige Reaktion unbeschadet überstehen würde – außer vielleicht bei einfachen Ringschlussreaktionen –, führte die Entwicklung behutsamerer Methoden bald dazu, dass topotaktische Einkristall-Einkristall-Reaktionen immer häufiger beobachtet werden konnten. Zum Beispiel ergab sich die Möglichkeit, nur in den Ausläufer einer Absorptionsbande einzustrahlen. Das Auftauchen supramolekularer Kristalle war besonders wichtig, da photoaktive Moleküle in die Kanäle der Wirtmaterialien eingebettet werden konnten. Ein frühes Beispiel ist die Untersuchung der Photochemie aliphatischer Ketone in den Kanälen von Supramolekülen aus Desoxycholsäure und Apocholsäure.<sup>[5]</sup> An der sich anschließenden Neubelebung der Photokristallographie, vor allem im letzten Jahrzehnt, waren mehrere Entwicklungen maßgeblich beteiligt, z. B. die

enorme Verbesserung kristallographischer Methoden, die heutzutage komplexeste Kristallstrukturen ohne Weiteres lösbar machen, die Einführung von temperaturgeregelten Verfahren und vor allem die Verfügbarkeit von hochintensiven abstimmbaren Laserquellen. Man kann heute den Verlauf photochemischer Reaktionen als eine Funktion der Zeit aufzeichnen oder die Molekülbewegungen verfolgen,<sup>[6]</sup> man kann Reaktionen so steuern, dass sie stereospezifisch werden,<sup>[7]</sup> und man kann Aktivierungsenergien durch Analyse der Temperaturabhängigkeit der Reaktion messen.<sup>[8]</sup>

Mithilfe gepulster Synchrotron-Röntgenquellen, die mit gepulsten Lasern synchronisiert werden können, ist es möglich, zeitaufgelöste photokristallographische Studien von Spezies durchzuführen, die nur einige Mikrosekunden<sup>[9]</sup> oder noch kürzer existieren. In Anregungs-Abfrage-Experimenten („pump-probe“) wird die Probe mit einem Laserpuls angeregt und mit einem Röntgenpuls, der die induzierte Veränderung misst, abgefragt. Die Zeitauflösung ist nur durch die Länge des Abfragepulses begrenzt, typisch sind 70–100 ps. Außer molekularen Veränderungen kann Licht auch Phasenwechsel in Kristallen induzieren. Ein wichtiges Beispiel ist der Tetrathiafulvalen-Chloranil-Komplex, der bei Bestrahlung des Kristalls einen Übergang von einem neutralen Molekülkomplex in ein Kation-Anion-Paar und umgekehrt eingeht.<sup>[10,11]</sup>

Eine jüngste Studie von Iversen und Mitarbeitern hat nun eine neue Richtung in diesem Gebiet aufgezeigt.<sup>[12]</sup> Der untersuchte Prozess ist nicht zeitaufgelöst, da bei Temperaturen unter 50 K die lichtinduzierte Phase über mehrere Stunden stabil bleibt,<sup>[13]</sup> ist aber deshalb bemerkenswert und wichtig, weil die Reaktion mit einer ausgeprägten Änderung der physikalischen Eigenschaften des Kristalls einhergeht – in diesem Fall einem starken Anstieg der magnetischen Suszeptibilität.<sup>[13]</sup> Solche Änderungen können nun auf der atomaren Stufe verfolgt werden. Photoinduzierte magnetische Änderungen treten bei Spin-Crossover-Übergängen auf (z. B. von hohem zu niedrigem Spin), wobei die Änderung des Spinzustandes normalerweise an einem einzelnen Metallzentrum abläuft (siehe z. B. Lit. [14]). In dem heterodimetallischen Neodym-Eisen-Komplex, den Iversen und Mitarbeiter beschreiben, induziert die Bestrahlung mit UV-Licht nun eine erstaunliche Änderung in den Brückenbindungen zwischen den Metallzentren, die sich nämlich um insgesamt 0.10 Å verkürzen (Abbildung 1).<sup>[12]</sup> Die Änderung wird von einer Verkürzung sämtlicher Eisen-Ligand-Bindungen begleitet. Der letztere Befund schließt einen Anstieg der

[\*] Prof. Dr. P. Coppens  
Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo  
732 NS Complex, Buffalo, NY 14260-3000 (USA)  
E-Mail: coppens@acsu.buffalo.edu



**Abbildung 1.** Änderungen der Bindungslängen in der Fe-Nd-Brücke (in Å); schwarz: Grundzustand; rot: photoinduzierter Zustand.

Elektronendichte am Fe<sup>III</sup>-Atom durch Ligand-Metall-Ladungstransfer (LMCT) aus (ein solcher LMCT war anhand der UV- und IR-Spektren vorgeschlagen worden),<sup>[13]</sup> ebenso wie einen Wechsel des Spinzustandes des Fe-Atoms. Letzteres würde zur Besetzung antibindender Orbitale und der Verlängerung der Fe-Ligand-Bindungen führen und stünde im Widerspruch dazu, dass im Mößbauer-Spektrum kein solcher Wechsel zu beobachten ist.<sup>[13]</sup> Wahrscheinlicher ist, dass die Suszeptibilitätsänderung auf eine Änderung der magnetischen 3d-4f-Kopplung zwischen den beiden Metallzentren zurückgeht. Ergänzende theoretische Studien sollten genaueren Aufschluss über dieses faszinierende Phänomen geben.

Das photomagnetische Schalten von Kristallen ist für Anwendungen in Speicherelementen und in der Signalgebung interessant. Hierbei ist erwähnenswert, dass der photomagnetische Effekt durch die Bildung von polymerbeschichteten Nanostäben verstärkt werden kann.<sup>[15]</sup> Der Photomagnetismus in anderen Cyano-verbrückten dimetallischen Komplexen wurde mit einem Elektronentransfer zwischen den Metallzentren erklärt, z. B. in dreikernigen [Mo(CN)<sub>8</sub>Cu<sub>2</sub>]-Molekülen und Koordinationsnetzwerken.<sup>[16]</sup> Die hier beschriebenen Ergebnisse weisen in eine andere Richtung und sollten ohne Frage Anlass für photokristallographische Studien an weiteren Komplexen dieser Klasse sein.

Online veröffentlicht am 17. April 2009

- [1] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647–678.
- [2] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996–2000.
- [3] H. I. Bernstein, W. C. Quimby, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1845–1846.
- [4] M. Hasegawa, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 507–518.
- [5] R. Popovitz-Biro, C. P. Tang, H. C. Chang, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4043–4058.
- [6] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, *62*, 128–134.
- [7] M. Botoshansky, D. Braga, M. Kaftory, L. Maini, B. O. Patrick, J. R. Scheffer, K. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1141–1144.
- [8] S.-L. Zheng, C. M. L. V. Velde, M. Messerschmidt, A. Volkov, M. Gembicky, P. Coppens, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 706–713.
- [9] P. Coppens, I. I. Vorontsov, T. Graber, M. Gembicky, A. Y. Kovalevsky, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2005**, *61*, 162–172.
- [10] E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **2003**, *300*, 612–615.
- [11] L. Guerin, E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, A. Plech, M. Wulff, S.-Y. Koshihara, T. Luty, *Chem. Phys.* **2004**, *299*, 163–170.
- [12] H. Svendsen, J. Overgaard, M. Chevallier, E. Collet, B. B. Iversen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2818–2821; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2780–2783.
- [13] G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12396–12397.
- [14] S. Pillet, C. Lecomte, C. F. Sheu, Y. C. Lin, I. J. Hsu, Y. Wang, *J. Phys.: Conference Series* **2005**, *21*, 221–226.
- [15] L. Catala, C. Mathionière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 746–748.
- [16] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathoniere, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1151–1159.