

**Ordnungsphänomene und Phasenübergänge
in einer Spin-Crossover-Verbindung:
[Fe(2-pic)₃]Cl₂·EtOH durchläuft eine
geordnete Zwischenphase****

*Dmitry Chernyshov, Marc Hostettler, Karl W. Törnroos
und Hans-Beat Bürgi**

Viele Eigenschaften von festen Materialien können anhand der Kristallstrukturen erklärt werden, und Änderungen der Eigenschaften sind häufig von Phasenübergängen begleitet. In dieser Arbeit versuchen wir zu zeigen, dass für ein tieferes Verständnis der verschiedenen Phasen von Spin-Crossover-Verbindungen mehrere Strukturbestimmungen als Funktion externer Parameter notwendig sind und das übliche Protokoll „eine Phase – eine Kristallstrukturanalyse“ nicht genügt.

Der Spinzustand etlicher Koordinationsverbindungen der ersten Übergangsmetallreihe kann mithilfe einer externen Störung, z. B. einer Änderung der Temperatur, des Druckes oder durch Lichteinfluss, zwischen einem High-Spin(HS)- und einem Low-Spin(LS)-Zustand geschaltet werden. Die charakteristischen Eigenschaften der bi- oder multistabilen Verbindungen, wie Übergangstemperaturen, Hysterese, Thermo- und Photochromie, Photomagnetismus sowie thermodynamische und kinetische Kenngrößen, hängen vom Zusammenspiel der Ligandenfeldstärke mit den Wechselwirkungen zwischen Metallkomplex, Gegenionen und Solvatomolekülen in der Kristallpackung ab. Die Eigenschaften von Spin-Crossover-Verbindungen, besonders von Eisen(II)-Komplexen, sind während der letzten Jahrzehnte eingehend untersucht worden. Viele Veröffentlichungen erwähnen das – bis heute kaum realisierte – Potenzial solcher Verbindungen für Anwendungen in der Nanotechnik, z. B. in der Informa-

[*] Prof. H.-B. Bürgi, Dr. D. Chernyshov, Dr. M. Hostettler,
Prof. K. W. Törnroos[†]
Laboratorium für Kristallographie der Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3996
E-mail: hans-beat.buergi@krist.unibe.ch

[[†]] permanente Anschrift:
Department of Chemistry, University of Bergen
Bergen (Norwegen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken den Kollegen der Swiss Norwegian Beam Lines (SNBL) an der European Synchrotron Research Facility (ESRF), Grenoble, für ihre Unterstützung, Dr. A. Linden, Universität Zürich, und Dr. T. Weber, ETHZ, für ihre Hilfe bei den ersten Experimenten sowie den Professoren A. Hauser, Universität Genf, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, P. Tolédano, Université de Picardie, und V. Dmitriev, SNBL, für hilfreiche Ratschläge und Diskussionen. Die Universitäten Bern und Bergen ermöglichten einen Forschungsaufenthalt für K.W.T.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

tionsspeicherung, als Sensoren oder als molekulare Schalter.^[1–4]

In gewissen oktaedrischen d^6 -Eisen(II)-Komplexen sind die Energien des LS- und des HS-Zustands annähernd gleich (LS: $S=0$, $t_{2g}^6 e_g^0$; HS: $S=2$, $t_{2g}^4 e_g^2$). Spin-Crossover wird durch eine Übergangskurve charakterisiert, welche die relativen Konzentrationen der Spinzustände als Funktion der Temperatur wiedergibt. Die zwei wichtigsten Typen solcher Kurven zeigen entweder eine einzelne kontinuierliche oder diskontinuierliche Stufe oder zwei solche Stufen. Die drei Plateaus eines zweistufigen Übergangs gehören zu einer HS-Phase, einer Zwischenphase (ZP) und einer LS-Phase, die bei zunehmend tieferen Temperaturen auftreten. Die ZP im Temperaturbereich $T_1 > T_2$ enthält gewöhnlich gleiche Populationen an HS- und LS-Molekülen.

Einige einkernige Komplexe mit zweistufigem Spin-Crossover wurden mittels Röntgenbeugung untersucht: Bei der Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}\{5\text{-NO}_2\text{-sal-N}(1,4,7,10)\}]$ tritt eine ZP mit zwei verschiedenen Eisenkomplexen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle auf, während die HS-Phase nur eine Sorte von Komplex aufweist (der Ligand ist sechszähnig und wird durch Schiff-Base-Kondensation von 5- NO_2 -Salicylaldehyd mit 1,4,7,10-Tetraazadecan erhalten).^[5] Die Kristallstruktur der HS-Phase von $[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ bei Raumtemperatur zeigt eine einzige Eisenlage. Beim Abkühlen tritt ein Phasenübergang zu einer ZP auf, in welcher ein 1:1-Gemisch von HS- und LS-Komplexen auf je verschiedene Lagen verteilt ist.^[6] Bei $[\text{Fe}^{\text{II}}\{4,4'\text{-bis}(1,2,4\text{-triazol})\}_3](\text{ClO}_4)_2$ treten bei jeder Temperatur zwei unabhängige Eisenlagen auf. Im Bereich des Plateaus der Übergangskurve ist die eine Lage hauptsächlich mit HS-, die andere hauptsächlich mit LS-Komplexen besetzt.^[7] Eine geordnete ZP wurde auch für einige zweikernige Komplexe mit Plateau in der Übergangskurve vorgeschlagen.^[1,8,9] Die vorhandenen theoretischen Modelle erklären das magnetische Verhalten von Verbindungen mit zweistufiger Übergangskurve anhand von Ising- oder Gorski-Bragg-Williams-Modellen für binäre Systeme.^[10–12] Beide Modelle für die ZP setzen zwei verschiedene Eisengitter voraus, von denen das eine hauptsächlich mit HS-, das andere mit LS-Molekülen besetzt ist.

Die Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}$ (**1**, pic = Picolylamin) wurde während der letzten zwanzig Jahre eingehend untersucht und gilt als prototypisches Beispiel für einen zweistufigen Übergang ohne Auftreten einer geordneten ZP.^[2,3] Optische^[13] und magnetische Daten^[14] sowie kristallographische Zellkonstanten^[15] wurden von 108 bis 290 K gemessen und zeigen zwischen $T_1=122$ und $T_2=114$ K ein Plateau (Abbildung 1a). Vollständige Kristallstrukturanalysen wurden bei 298, 150 und 90 K^[16] sowie bei 227, 199, 171, 148 und 115 K durchgeführt.^[17] In allen Untersuchungen, diejenige bei 115 K eingeschlossen, wurde nur eine kristallographische Eisenlage und keine Änderung der Kristallsymmetrie gefunden. Die theoretische Interpretation dieser Beobachtungen geht von einem Modell vom Ising-Typ mit einem einzigen Eisengitter aus. Numerische Analysen mit Monte-Carlo-^[18] und Cluster-Variationsmethoden^[19] erklären die experimentelle Übergangskurve qualitativ und legen eine kurzreichweitige Ordnung mit HS/LS-Paaren nahe. Die Korrelation erstreckt sich lediglich bis zu übernächsten

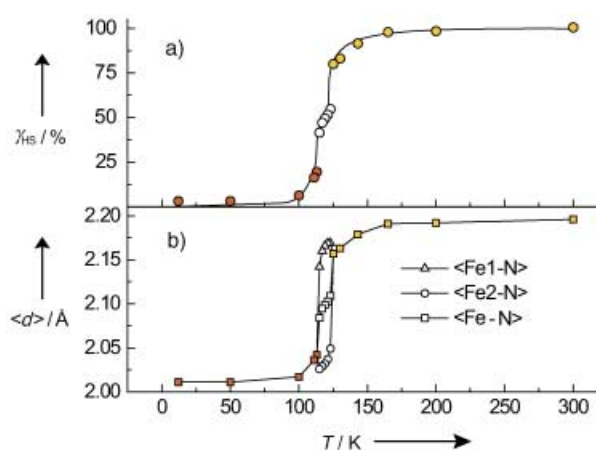


Abbildung 1. a) Vergleich des Spin-Crossover-Verhaltens aus Diffraktions- (Kreise) und magnetischen Messungen (Linie). Der HS-Anteil $\gamma_{\text{HS}}(T)$ wurde aus den beobachteten gemittelten Fe-N-Bindungslängen $d(T)$ bestimmt gemäß $\gamma_{\text{HS}}(T) = 1 - [(d_{\text{HS}} - d(T)) / (d_{\text{HS}} - d_{\text{LS}})]$ mit $d_{\text{HS}} = 2.195$ Å und $d_{\text{LS}} = 2.005$ Å. Diese Werte ergeben die beste Übereinstimmung von $\gamma_{\text{HS}}(T)$ aus Diffraktions- und magnetischen Messungen. Die Standardabweichungen sind etwa so groß wie die verwendeten Symbole. b) Temperaturabhängigkeit der durchschnittlichen Fe-N-Bindungslänge $\langle d \rangle$.^[26] Die Bindungslängen in den zwei verschiedenen Komplexen der ZP sind verschieden (die Linien sind Sehhilfen).

Nachbarn, eine langreichweitige Ordnung wird damit ausgeschlossen.^[20]

Wir haben **1** mittels Röntgendiffraktion untersucht, um so die kurzreichweitigen Korrelationen zu charakterisieren. Statt der erwarteten diffusen Streuung – und im Widerspruch zu allen Literaturdaten – fanden wir zusätzliche Bragg-Reflexe, d.h. eine klare Evidenz für eine ZP zwischen zwei aufeinander folgenden Phasenübergängen bei $T_1 \sim 124(1)$ und $T_2 \sim 114(1)$ K.^[21] Bei Temperaturen über T_1 enthält die asymmetrische Einheit zwei Chloridionen, ein Ethanolmolekül und einen Eisenkomplex, der hauptsächlich, aber nicht ausschließlich im HS-Zustand vorliegt.^[16,17] Zwischen T_1 und T_2 verdoppelt sich das Volumen der Elementarzelle. Die entstandene Überstruktur enthält vier Chloridionen, zwei Ethanolmoleküle und zwei unterschiedliche Eisenkomplexe in der asymmetrischen Einheit. Die Moleküle des einen Komplextyps liegen hauptsächlich im HS-, die des anderen hauptsächlich im LS-Zustand vor (Abbildung 1b). Bei Temperaturen unter T_2 enthält die asymmetrische Einheit wieder nur einen Eisenkomplex, der jetzt hauptsächlich im LS-Zustand vorliegt.^[16] Beide Phasenumwandlungen sind Ordnungs-Fehlordnungs-Übergänge. Die Abfolge der drei Phasen wird als „re-entrant“ bezeichnet, da die Elementarzelle der HS-Struktur in der LS-Struktur wieder auftritt, die Struktur der ZP aber eine andere Elementarzelle aufweist. Da unseres Wissens ein „Re-entrant“-Verhalten für Spin-Crossover-Verbindungen noch nicht beschrieben wurde, haben wir das Phasenverhalten von **1** mit 16 Kristallstrukturbestimmungen zwischen 12 und 298 K charakterisiert.

Auf den ersten Blick sehen die Kristallstrukturen der HS-Phase und der LS-Phase nahezu gleich aus (gelb ist in den Abbildungen die Kennzeichnung für die HS-, rot die für die LS-Phase): Die Zellkonstanten sind ähnlich groß, die Raum-

gruppe ist gleich, und alle Eisenatome sind kristallographisch äquivalent. Beim genaueren Hinschauen findet man aber, dass sich Zellkonstanten und Atomkoordinaten als Funktion der Temperatur innerhalb der HS- und LS-Phasen wenig und kontinuierlich, zwischen den beiden Phasen aber diskontinuierlich ändern. Abbildung 2 zeigt zwei typische Beispiele:

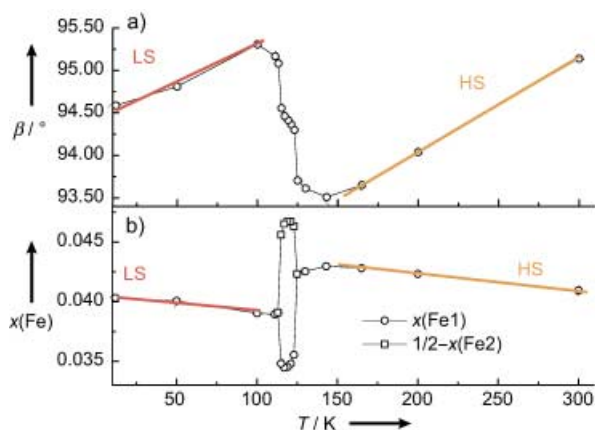


Abbildung 2. Monokliner Winkel β (a) und x -Koordinaten der Eisenatome (b) in Abhängigkeit von der Temperatur. Statt der Koordinate von Fe2 in der ZP ist $\frac{1}{2} - x(\text{Fe2})$ aufgetragen, um den Vergleich mit $x(\text{Fe1})$ zu vereinfachen. Die Standardabweichungen sind etwa so groß wie die Symbole.

den monoklinen Winkel β und die x -Koordinate der Eisenatome. Intermolekulare Vibrationsfrequenzen, Debye-Temperaturen und Grüneisen-Parameter sind in den beiden Phasen ebenfalls verschieden.^[22,23] Wäre der Übergang von der HS- zur LS-Phase nicht durch eine ZP getrennt, würde man ihn wegen der diskontinuierlichen Änderung der Struk-

turparameter *isostrukturell* nennen.^[24] Ein solcher Übergang ist immer erster Ordnung.^[25]

Die durchschnittlichen Fe-N-Abstände der zwei kristallographisch unabhängigen Eisenkomplexe in der ZP unterscheiden sich, d. h., der eine Eisenatomtyp liegt hauptsächlich im HS-, der andere im LS-Zustand vor (Abbildung 1b).^[26] Ihre Lagen fallen aber weder mit jener der HS- noch mit jener der LS-Phase zusammen, sondern unterscheiden sich signifikant von beiden (Abbildung 2b). Die Spinordnung, gemessen am Unterschied der HS-Populationen der beiden Lagen, ist bei den Übergangstemperaturen null und erreicht ein Maximum bei $T_{1/2} \sim 119$ K, der Temperatur, bei welcher der Kristall als Ganzes die beiden Spinzustände in gleichen Konzentrationen enthält. Auf einer Lage beträgt der HS-Populationsfaktor 0.85, auf der anderen 0.13, woraus sich ein Ordnungsgrad von 0.72 ergibt.^[27] Aus dem Auftreten einer weitgehend geordneten ZP folgt, dass unvollkommene langreichweitige Korrelationen zwischen den Spinzuständen stabiler sind als die in der Literatur postulierten kurzreichweitigen Korrelationen.^[19,20]

Es sei hier festgestellt, dass es schwierig, wenn nicht unmöglich ist, anhand von optischen, magnetischen oder Mößbauer-Daten zwischen den unterschiedlichen Eisenlagen in der ZP zu unterscheiden. Die Unterscheidung ist jedoch trivial, wenn Strukturanalysen bei mehreren Temperaturen vorliegen (Abbildung 1). Außerdem konnte der Charakter der Phasenübergänge nur anhand von Strukturanalysen bestimmt werden, die sich über einen genügend großen Temperaturbereich erstrecken (Abbildung 2).

Die Kristallstruktur ist in allen drei Phasen durch Schichten von kationischen Komplexen, Chloridionen und Alkoholmolekülen gekennzeichnet, die untereinander H-Brücken bilden (Abbildung 3 links). Die Schichten stapeln sich über hydrophobe Kontakte zwischen den Kohlenwasser-

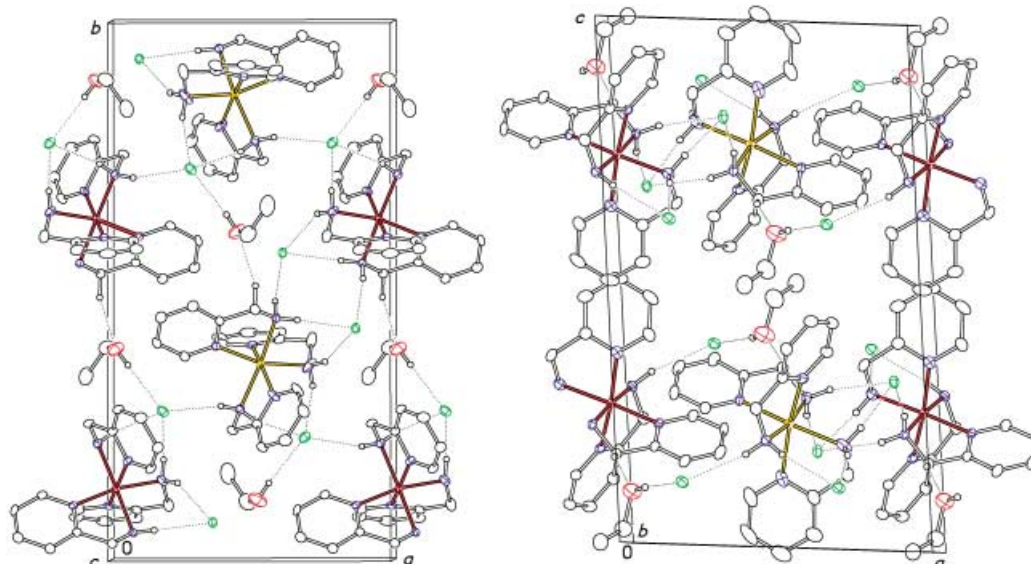


Abbildung 3. Links: Projektion einer Schicht der ZP entlang der c -Achse mit Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien). Rechts: Projektion der Struktur der ZP entlang der b -Achse. Schichten von Eisenkomplexen sind entlang der c -Achse gestapelt. Die Kontakte zwischen den Schichten bei $c/2$ sind hydrophob. Nur Komplexe, die zwischen 0 und $b/2$ liegen, sind in der Abbildung enthalten. Schwarz: C und H, blau: N, rot: O, grün: Cl. Die Abbildung gibt die Struktur bei 115 K mit 50% Wahrscheinlichkeitsellipsoiden wieder. In den HS- und LS-Phasen werden die zwei Eisenkomplexe, Chloridionen und Ethanolmoleküle symmetrieäquivalent (Gleitspiegeloperation a im linken und Translation $(a+c)/2$ im rechten Bild).

stoffteilen der Liganden und der Alkoholmoleküle (Abbildung 3 rechts). Die Sauerstoffatome der Ethanolmoleküle sind im Temperaturbereich 298–100 K über zwei Positionen fehlgeordnet. Der größere der beiden Populationsfaktoren nimmt zwischen 298 und 125 K von rund 0.73 auf rund 0.94 zu; bei Abkühlung unter 115 K steigt er dann von anfänglich ca. 0.85 auf ca. 1.0. In der ZP mit zwei verschiedenen Alkoholmolekülen sind auch die entsprechenden Werte der Populationsfaktoren von etwa 0.78 bzw. 0.95 unterschiedlich.^[28]

Die zwei aufeinander folgenden Phasenübergänge fallen mit den zwei Stufen in der Spinübergangskurve und mit Maxima in der spezifischen Wärme $c_p(T)$ zusammen,^[29] wobei letztere typisch sind für die latente Wärme und die Entropieänderung bei einem Phasenübergang erster Ordnung. Anhand der Strukturresultate, insbesondere der Fe-N-Abstände, können die Spinpopulationen^[10,12] und daraus die HS/LS-Mischungsentropie berechnet werden. Letztere beträgt höchstens $4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Entropie der Fehlordnung der Alkoholmoleküle hat einen ähnlichen Wert.^[30] Die Kenntnis der Beiträge zur Entropie, aus Fehlordnung sowie unterschiedlichen Spinmultiplizitäten im HS- und LS-Zustand, ermöglicht eine Abschätzung anderer Beiträge zur Gesamtentropie, z. B. des Anteils der Phononen.

Anhand unserer detaillierten Strukturinformationen können theoretische Modelle für das Spin-Crossover-Verhalten nun dahingehend beurteilt werden, ob sie Spinübergangskurven, insbesondere solche mit einem Plateau wie bei **1**, Strukturänderungen und Phasenübergänge voraussagen sowie die intermolekularen oder – in heutiger Terminologie – die supramolekularen Wechselwirkungen interpretieren können, die an den Phasenübergängen ursächlich beteiligt sind. Alle Modelle enthalten den Begriff der Korrelation zwischen den Spinzuständen benachbarter Moleküle, unterscheiden sich aber in ihren Korrelationslängen. Diffraktionsexperimente sind geeignet, solche Unterschiede zu untersuchen. Fehlt jegliche Korrelation, äußert sich die entsprechende Fehlordnung in einem schwachen, fast homogenen Streuhintergrund im Diffraktogramm. Kurzreichweitige Korrelationen, die sich über einige Elementarzellen erstrecken, führen zu stärkerer, meist modulierter diffuser Streuung. Bei Korrelationen im Bereich der mesoskopischen Längenskala treten verbreiterte Reflexe vom Bragg-Typ auf. Bei langreichweitischer Ordnung sind die Bragg-Reflexe scharf.

Trotz sorgfältiger Verarbeitung der Streudaten, die an frisch hergestellten Einkristallen von **1** gesammelt wurden, konnte bei keinem der Experimente diffuse Streuung beobachtet werden, auch nicht in unmittelbarer Nähe der Phasenübergänge (Abbildung 1), wo die Fehlordnung am ausgeprägtesten ist. Das Fehlen beobachtbarer diffuser Streuung sowie das Vorhandensein zusätzlicher Bragg-Reflexe in der ZP deuten darauf hin, dass während des Spinübergangs keine signifikante kurzreichweitige Ordnung auftritt, dafür aber die Überstruktur der ZP.

Die Modelle des HS/LS-Übergangs vom Ising-Typ, die auf Gorski-Bragg-Williams- oder Slichter-Drickamer-Überlegungen basieren,^[31,32] gehen alle von einer einzigen Eisenlage in einer gemittelten Kristallumgebung aus und vernachlässigen Korrelationseffekte. Sie eignen sich zur Beschreibung von einstufigem, kontinuierlichem oder diskontinuierlichem Spin-

Crossover, sind auch für die Beschreibung der HS- und LS-Bereiche der Übergangskurve von **1** brauchbar und erklären das Fehlen strukturierter diffuser Streuung, aus der auf eine räumliche Korrelation der Spinzustände geschlossen werden könnte; sie vermögen aber das Vorhandensein einer ZP nicht zu erklären. In Modellen, welche auf die Näherung einer für alle Moleküle gleichen, gemittelten Umgebung (mean field) verzichten, wird ein Plateau in der Übergangskurve als „Zwischenphase“ interpretiert, mit Korrelationen, die sich kaum weiter als bis zu übernächsten Nachbarn erstrecken.^[18,19] Solche Modelle können zwar das Verhalten von **1** nicht beschreiben, da keine der Korrelation entsprechende modulierte diffuse Streuung beobachtet wurde, könnten aber bei neuen, bisher unbekannten Verbindungen Anwendung finden.

Allgemeinere Mean-Field-Modelle mit zwei unterschiedlichen Eisenlagen und entsprechend gewählten numerischen Parametern vermögen sowohl die Existenz fehlgeordneter HS- und LS-Phasen als auch die einer geordneten ZP zu erklären, da sie – wie an **1** beobachtet – die zusätzlichen Bragg-Reflexe der ZP vorhersagen können.^[10–12] Der von uns beobachtete maximale Ordnungsgrad in der ZP von 0.72 ist etwas größer als die auf der Basis zweier Modelle berechneten Werte (0.65 aus einem Modell vom Ising-Typ,^[11] ca. 0.62 aus einem für binäre Mischungen modifizierten Gorski-Bragg-Williams-Modell^[12]).

Die Parameter von Modellen vom Ising-Typ – der Energieunterschied zwischen HS- und LS-Molekülen sowie die Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen – erscheinen auf den ersten Blick einfach und physikalisch transparent. Interpretationen dieser Parameter auf mikroskopischer Ebene sind jedoch sehr schwierig, da sie Änderungen in der Kristallpackung nicht berücksichtigen, die mit dem Anordnen der Spinzustände zusammenhängen (Verschiebungen von Atomen, Ordnungsvorgänge bei den Lösungsmittelmolekülen, Veränderungen der Größe und Form der Elementarzelle), obschon diese Vorgänge zu Übergangsentropie und -enthalpie beitragen.

Die Landau-Theorie ist eine geeignete Alternative zur Analyse von Phasenübergängen, da sie Änderungen in der Kristallsymmetrie und Kopplungen zwischen Ordnungsvorgängen und Spin-Crossover explizit berücksichtigt. Ein Landau-Ansatz, der eine totalsymmetrische Größe, etwa den HS-Anteil γ_{HS} oder die damit verwandten Fe-N-Abstände, als Ordnungsparameter einsetzt, ist für isostrukturelle Phasenübergänge bereits beschrieben worden.^[25] Die Anwendung dieses Modells auf zweistufige Spin-Crossover-Vorgänge wird an anderer Stelle beschrieben werden.

In dieser Arbeit haben wir gezeigt, dass die Struktur von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ beim Abkühlen zwei Phasenübergänge erster Ordnung durchläuft, die von einer High-Spin-Phase über eine Zwischenphase zu einer Low-Spin-Phase führen. Vergleiche von Strukturdaten über große Temperaturbereiche belegen klar diskontinuierliche Veränderungen der Strukturparameter im Übergang von der HS- zur LS-Phase. Die Beziehung zwischen diesen Phasen, beide mit nur einer kristallographisch unabhängigen Lage, wird als isostrukturell bezeichnet. Das Plateau in der zweistufigen Übergangskurve dieser Verbindung ist, im Widerspruch zu allen früheren

Aussagen, Ausdruck einer ZP mit zwei verschiedenen, kristallographisch unabhängigen Eisenlagen und langreichweitiger Ordnung der Spinzustände, wie sie auch in anderen Verbindungen mit zwei-stufiger Übergangskurve gefunden wurde. Da erkennbare diffuse Streuung fehlt, dürfte – trotz teilweiser Fehlordnung in der gemittelten Struktur – eine kurzreichweitige Ordnung unbedeutend sein. Das Auftreten von isostrukturellen HS- und LS-Phasen unterbrochen von einer geordneten ZP heißt „re-entrant“ und ist relativ selten.

Bei den hier vorgestellten Resultaten handelt es sich unseres Wissens um die bisher ausführlichste und genaueste strukturelle Beschreibung eines Ordnungs-Fehlorderungs-Übergangs in der Klasse der Spin-Crossover-Verbindungen. Sie werden der Entwicklung und Überprüfung neuer Modelle für die Kopplung von Spin-Crossover und Ordnungs-Fehlorderungs-Übergängen dienen. Solche Modelle helfen die vielen für praktische Anwendungen relevanten physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen besser zu verstehen: elastische, optische und magnetische Eigenschaften, latente Wärmen und Entropieänderungen im Zusammenhang mit Gitter- und Molekülschwingungen. Die Vollständigkeit der neuen Daten korrigiert also nicht nur ein Versehen, sondern führt auch zu neuen Schlussfolgerungen bezüglich des Phasendiagramms von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$. Der Untersuchungsansatz, der hier für eine Spin-Crossover-Verbindung skizziert wurde, sollte auch auf andere Materialien anwendbar sein, wenn sie ihre nützlichen oder interessanten Eigenschaften einer Änderung der Kristallstruktur, insbesondere einem Phasenübergang, verdanken.

Experimentelles

Magnetische Suszeptibilität: Sie wurde zwischen 2 und 298 K mit einem SQUID-MPMS-XL5-Instrument (Quantum Design) an einer frisch hergestellten,^[33] mikrokristallinen Probe (13.3 mg) im Field-cooling-Modus gemessen (1003 Oe). Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden für diamagnetische Anteile korrigiert^[14] und die paramagnetischen Suszeptibilitäten $\chi_{\text{HT}}(T)$ und $\chi_{\text{LT}}(T)$ bei hohen (230–300 K, HT) bzw. tiefen Temperaturen (2–5 K, LT) mithilfe von Curie- bzw. Weiss-Konstanten beschrieben (siehe Hintergrundinformationen). Der HS-Anteil $\gamma_{\text{HS}}(T)$ ergibt sich aus $\chi(T) = \gamma_{\text{HS}}(T)\chi_{\text{HT}}(T) + \chi_{\text{LT}}(T)$ (5–230 K). Die so erhaltene Temperaturabhängigkeit $\gamma_{\text{HS}}(T)$ stimmt mit der aus den Strukturdaten erhaltenen sehr gut und zudem mit publizierten Daten gut überein.^[14] Die Tatsache, dass unsere Werte für T_1 und T_2 etwa 1.5 K höher sind, ist vermutlich auf den größeren Temperaturbereich zurückzuführen, welcher für die Modellierung von $\chi_{\text{LT}}(T)$ verwendet wurde (2–300 vs. 80–300 K in Lit. [14]).

Kristallstrukturbestimmungen: Einkristalldaten wurden auf der Strahllinie BM1A der SNBL am Synchrotron der ESRF mit einem MAR345-Flächenzähler bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0.7000(1)$ Å mit φ -Scans und einer Pixelauflösung von 150 μm ermittelt. Es

Tabelle 1: Zellkonstanten (a , b , c , β), Zellvolumina (V) und Messtemperaturen (T) mit Angabe der jeweiligen Phase von **1** (Raumgruppe der HS- und LS-Phase $B2_1/c$, Raumgruppe der ZP $P2_1/c$).

T [K]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
12 (LS)	11.3256(7)	21.5132(15)	19.1574(9)	94.589(7)	4652.7(5)
50 (LS)	11.3291(7)	21.5223(13)	19.1834(14)	94.812(8)	4661.0(5)
100 (LS)	11.3653(10)	21.581(2)	19.2469(13)	95.308(10)	4700.5(7)
111 (LS)	11.3888(8)	21.6325(18)	19.2601(13)	95.167(8)	4725.8(6)
113 (LS)	11.3871(7)	21.6310(16)	19.2593(12)	95.082(8)	4725.2(5)
115 (ZP)	11.4075(5)	21.6979(15)	19.2636(11)	94.557(4)	4753.0(5)
117 (ZP)	11.4109(5)	21.7112(15)	19.2669(10)	94.463(4)	4758.8(5)
119 (ZP)	11.4129(5)	21.7181(14)	19.2727(10)	94.417(4)	4762.9(4)
121 (ZP)	11.4146(5)	21.7307(16)	19.2777(11)	94.365(4)	4767.9(5)
123 (ZP)	11.414(2)	21.734(4)	19.283(4)	94.30(3)	4770.4(17)
125 (HS)	11.4182(5)	21.8134(10)	19.3128(9)	93.705(6)	4800.2(4)
130 (HS)	11.4090(15)	21.814(3)	19.308(2)	93.612(10)	4795.7(10)
143 (HS)	11.426(2)	21.846(4)	19.335(4)	93.51(3)	4817.2(17)
165 (HS)	11.448(2)	21.891(4)	19.359(5)	93.58(3)	4842.1(17)
200 (HS)	11.4725(6)	21.9166(12)	19.4189(10)	94.041(4)	4870.5(4)
298 (HS)	11.571(2)	22.045(4)	19.626(4)	95.16(3)	4986.0(17)

wurden fünf Kristalle vermessen: Nr. 1 bei 12 K, Nr. 2 bei 50 K, Nr. 3 bei 100, 111, 113, 115, 117, 119, 121, 123 und 125 K, Nr. 4 bei 130 und 200 K sowie Nr. 5 bei 165 K. Die Kristalle wurden entweder mit einem N_2 - oder mit einem He-Kryostaten gekühlt (Oxford Cryostream series 600 bzw. Oxford Diffraction HeliJet open-flow). Nach Integration mit CrysAlis^[34] wurden die im Schatten des Kryostaten gelegenen Reflexe mit einem von uns entwickelten Programm aus dem Datensatz entfernt. Zusätzliche Daten wurden an einem sechsten Kristall bei 143 und 298 K auf einem SMART-1K-CCD-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) und 0.3° - ω -Scans bestimmt und mit dem Programm SAINT integriert.^[35] Alle Daten wurden mit der empirischen Methode von SADABS^[36] für Absorption korrigiert und die Strukturmodelle mit SHELX97 verfeinert.^[37] Die Standardabweichungen der Zellkonstanten geben deren Präzision und interne Konsistenz für einen gegebenen Kristall wieder (Tabelle 1). Ihre Genauigkeit ist ungefähr eine Größenordnung schlechter, was davon herrührt, dass es sehr schwierig ist, den Abstand zwischen Kristall und Flächenzähler genau zu messen. Die fehlgeordneten Ethanol-Sauerstoffatome wurden auf zwei Lagen verteilt. Alle Nicht-Wasserstoffatome mit Ausnahme der kleineren Fehlordnungskomponente der Alkohol-Sauerstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Für die Wasserstoffatome wurde das Riding-Modell mit isotropen Verschiebungsparametern gewählt ($1.2U_{\text{eq}}[\text{C}]$ für CH, CH_2 und $1.5U_{\text{eq}}[\text{C oder O}]$ für CH_3 , OH). Die Hydroxy-Wasserstoffatome der kleineren Fehlordnungskomponente sind im Modell nicht enthalten.

Um die HS- und LS-Phasen einfacher mit der ZP vergleichen zu können, wurde für die Beschreibung der ersten beiden die nichtkonventionelle Raumgruppe $B2_1/c$ gewählt. Um die konventionelle Elementarzelle der HS- und LS-Phase mit Raumgruppe $P2_1/c$ in diese Raumgruppe zu transformieren, ist die Transformationsmatrix $[001][010][\bar{2}0\bar{1}]$ erforderlich.

Zusätzliche kristallographische Daten zu dieser Arbeit finden sich in den Hintergrundinformationen; CCDC 209849–209864 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 7. Mai 2003 [Z51834]

Online veröffentlicht am 28. Juli 2003

Stichwörter: Eisen · N-Liganden · Ordnungs-
Fehlorderungs-Phasenübergang · Spin-Crossover ·
Tieftemperaturkristallographie

- [1] E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, 76, 51.
- [2] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [3] P. Gütllich, Y. Garcia, H. Spiering in *Magnetism: Molecules to Materials IV* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, **2002**.
- [4] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121.
- [5] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271; 5-NO₂-sal-N(1,4,7,10) = 1,10-bis(5-nitrosalicylaldehyd)-1,4,7,10-tetraaza-decan-O',N',N'',N'''.
- [6] D. L. Reger, C. A. Little, V. G. Young, Jr., M. Pink, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2870; HC(3,5-Me₂pz)₃ = tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan.
- [7] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4663.
- [8] V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A. B. Gaspar, N. Moliner, J. A. Real, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 381.
- [9] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12266.
- [10] H. Bolvin, *Chem. Phys.* **1996**, 211, 101.
- [11] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I* **1992**, 2, 1381.
- [12] A. B. Koudriavtsev, *Chem. Phys.* **1999**, 241, 109.
- [13] H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 265.
- [14] R. Jakobi, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53, 267.
- [15] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565.
- [16] M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 275.
- [17] B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214.
- [18] T. Kohlhaas, H. Spiering, P. Gütllich, *Z. Phys. B* **1997**, 102, 455.
- [19] H. Romstedt, H. Spiering, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 1353.
- [20] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Brun-Yilmaz, J. Kusz, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 629.
- [21] Diese Temperaturen wurden an einer frisch hergestellten Probe von **1** neu bestimmt. Sie weichen weniger als 0.5 K von unseren SQUID-Resultaten ab (siehe *Experimentelles*).
- [22] P. Gütllich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3977.
- [23] E. Meissner, H. Köppen, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütllich, *Hyperfine Interact.* **1987**, 36, 1.
- [24] Der in der Literatur gebräuchliche Begriff „isostruktureller Phasenübergang“ unterstellt nicht „gleiche Strukturen“, sondern lediglich gleiche Raumgruppe und gleiche Wyckoff-Punktlagen. Die Volumina der Elementarzellen und die Atomkoordinaten vor und nach dem Phasenübergang unterscheiden sich, und ihre Temperaturabhängigkeit ist diskontinuierlich, wie für einen Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten.^[25]
- [25] P. Tolédano, V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals*, World Scientific, Singapore, **1996**.
- [26] Die Besetzung der Eisenlagen mit HS- und LS-Molekülen kann eine Lagefehlordnung bis etwa 0.2 Å nach sich ziehen. Da das Auflösungsvermögen des Streuexperiments nur rund 0.8 Å beträgt, können die Lagen der fehlgeordneten Atome nicht einzeln bestimmt werden. Stattdessen wird eine gemittelte Lage erhalten, die in etwa dem mit den entsprechenden Besetzungszahlen gewichteten Durchschnitt der HS- und LS-Lagen entspricht. Gemittelte Atomlagen bedeuten auch, dass die experimentell bestimmten Fe-N-Abstände in Abbildung 1 b als Mittelwerte zwischen HS- und LS-Abständen interpretiert werden müssen. Die Verschiebungsparameter (atomic displacement parameters, ADPs) enthalten neben dem Bewegungs- auch einen Fehlorderungsanteil. Dieser Beitrag zu den ADPs ist anhand der Unterschiede der ADPs entlang der Kern-Kern-Vektoren abgeschätzt worden. Die Unterschiede sind umso größer, je mehr die gemittelten Abstände von den reinen HS- und LS-Werten abweichen. (K. Chandrasekhar, H. B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, 40, 387.)
- [27] Der Ordnungsparameter ist gleich der Differenz der beiden Besetzungszahlen.
- [28] Soweit vergleichbar sind unsere Resultate sehr nahe bei publizierten Werten.^[15–17]
- [29] K. Kaji, M. Sorai, *Thermochim. Acta* **1985**, 88, 185.
- [30] Die Auswirkungen einer HS/LS-Fehlordnung auf die Entropie sind in Lit. [10] beschrieben; für die Sauerstoffatom-Fehlordnung gilt $S/R = p \ln p + (1-p) \ln (1-p)$; p ist die Besetzungszahl von einem der fehlgeordneten Sauerstoffatomtypen.
- [31] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [32] R. Boča, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 199.
- [33] M. Sorai, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1976**, 18, 199.
- [34] CrysAlis Software System, Version 1.169: Oxford-diffraction Ltd. Oxford, England, **2001**.
- [35] SMART, Version 5.059; SAINT, Version 6.02a: Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [36] G. M. Sheldrick, SADABS, Version 2.06, Empirical Absorption Correction Program: Universität Göttingen, **2002**.
- [37] G. M. Sheldrick, SHELXL97: Universität Göttingen, **1997**.