

Engineering von Spin-Crossover-Verbindungen? Strukturen und magnetische Eigenschaften von sechs Alkoholsolvaten des Tris(2-picollylamin)- eisen(II)-dichlorids**

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

„Die Struktur bestimmt die Eigenschaften“ – diese Aussage gibt eine zentrale Grundauffassung in den Materialwissenschaften und der Molekularbiologie wieder und ist die Basis für die Popularität des Begriffs Kristall-Engineering. Ziel des Kristall-Engineering ist die Entwicklung von Materialien, deren Eigenschaften vorher festgelegt und auf entsprechende Anwendungen abgestimmt werden.^[1] Es wird in zwei Schritten vorgegangen: 1) Auffinden theoretischer oder empirischer Beziehungen zwischen Festkörperstruktur und gewünschten Eigenschaften; 2) maßgeschneiderte Synthese.^[2] Die interessanteste Eigenschaft von Spin-Crossover-Verbindungen ist der Temperaturverlauf des magnetischen Verhaltens. Hier berichten wir über eine Zufallsbeobachtung an sechs Alkoholsolvaten (Methanol bis *tert*-Butylalkohol) von

[*] Dr. M. Hostettler, Dr. D. Chernyshov,* Prof. H.-B. Bürgi
Laboratorium für Kristallographie
Universität Bern
Freiestraße 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3996
E-mail: hans-beat.buerghi@krist.unibe.ch
Prof. K. W. Törnroos, B. Vangdal
Department of Chemistry
University of Bergen
Allégt. 41, 5007 Bergen (Norwegen)

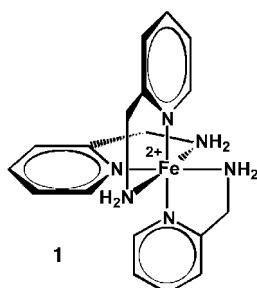
[†] Freigestellt vom Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina
(Russland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und in Form eines Reisezuschusses vom Norwegian Research Council unterstützt. Wir danken den Mitarbeitern der Swiss Norwegian Beam Lines (SNBL) an der European Synchrotron Research Facility für ihre Hilfe bei den Beugungsexperimenten.



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

Tris(2-picolyamin)eisen(II)-dichlorid (**1**), deren Magnetismus und Struktur wir untersucht haben. Trotz der sehr ähnlichen



Kristallstrukturen, die entweder isostrukturell oder polytyp sind, unterscheiden sich die Spin-Crossover-Kurven deutlich.

Änderungen des Spinzustandes werden durch eine externe Störung verursacht, z.B. durch Bestrahlung mit Laserlicht oder durch Temperatur- und Druckänderungen, und lassen sich anhand von Änderungen der Farbe, der Magnetisierung, des Volumens, der Metall-Ligand-Abstände usw. erkennen. Die Änderungen sind die Folge einer kollektiven Veränderung der Spinzustände der einzelnen Übergangsmetallkomplexe. Ein Spin-Crossover wird anhand der Änderungen der Magnetisierung charakterisiert und mit einer Spinübergangskurve illustriert, bei der die Konzentration der High-Spin(HS)-Moleküle, γ_{HS} , als Funktion der Störung aufgetragen ist.^[3,4] Eigenschaften, die man im Hinblick auf technische Anwendungen gerne kontrolliert verändern möchte, sind $T_{1/2}$ (die Temperatur, bei der je die Hälfte der Metallkomplexe im HS- und LS-Zustand vorliegt) sowie die Steilheit und die Hysterese-Eigenschaften der Spin-Crossover-Kurve.^[5] Da $T_{1/2}$ unter anderem mit der Stärke der Metall-Ligand-Bindung zusammenhängt, wurde und wird die Ligandenfeldtheorie eingesetzt, um die Abhängigkeit von $T_{1/2}$ von der Art der Liganden vorherzusagen.^[3,4] Der genaue Verlauf der Übergangskurve hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Metallkomplexen, den Gegenionen und Solvatmolekülen ab, deren Zusammenspiel durch die Kristallpackung bestimmt wird.^[3,4] Die meisten theoretischen Ansätze zur Beschreibung von Spin-Crossover fassen die Vielfalt und Komplexität solcher Wechselwirkungen in einem einzigen phänomenologischen Kooperativitätsparameter zusammen. Wie weiter unten gezeigt wird, erschwert eine solche Vereinfachung ein detaillierteres Verständnis der mikroskopischen Ursachen des Spin-Crossover, d.h. der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Kristallstruktur. Versuche zur systematischen Veränderung der Spinübergangskurve waren bis jetzt nur beschränkt erfolgreich. Trotz großer Anstrengungen, neue Materialien zu synthetisieren, zu charakterisieren und aus den Resultaten empirische oder theoretische Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften abzuleiten, konnten bislang kaum allgemeine Trends erarbeitet werden.^[4,5,7]

Vergleich der Kristallstrukturen der sechs Solvate.^[26] Die hier vorgestellten Tris(2-picolyamin)eisen(II)-dichlorid-Solvate umfassen die bekannten Methanol-^[9] und Ethanol-Solvate^[10] und vier neue Verbindungen, nämlich die 1-Pro-

panol-, 2-Propanol-, *tert*-Butylalkohol- und Allylalkohol-Solvate (siehe Hintergrundinformationen). Bei 200 K befinden sich die Eisen(II)-Komplexe aller Solvate im HS-Zustand. Die Kristallstrukturen aller sechs Verbindungen sind aus sehr ähnlichen, elektrisch neutralen Schichten aufgebaut, die alle durch die gleiche kristallographische Ebenen-Gruppe $p1\bar{2}_1/a1$ beschrieben werden^[11] und sich weder in den Fe-Fe-Abständen noch in ihrem zweidimensionalen Netzwerk von Wasserstoffbrücken signifikant unterscheiden.

Abbildung 1 (links) zeigt für jedes Solvat eine Kalotten-darstellung der Elementarzelle. Unterschiede zwischen den sechs Bildern sind kaum auszumachen, insbesondere nach Entfernen der Solvatmoleküle (Abbildung 1, Mitte). Die Schichten sind auf zwei sehr ähnliche, polytyp Arten gestaltet; sie werden entweder über eine zweizählige Achse (Methanol), eine angenäherte zweizählige Achse (*tert*-Butylalkohol) oder ein Inversionszentrum ineinander überführt (Ethanol, Allylalkohol, 1-Propanol, 2-Propanol).^[12] Die Hydroxygruppe der Alkoholmoleküle ist über eine Wasserstoffbrücke mit der Schicht aus Anionen und Kationen verknüpft, während der hydrophobe Teil gerade in eine keilförmige Kerbe passt, die von zwei Pyridinringen eines Eisenkomplexes in der Nachbarschicht gebildet wird. Der hydrophobe Kontakt ist in allen Fällen sehr ähnlich, unabhängig von der Symmetriebeziehung zwischen den aufeinanderfolgenden Schichten (Abbildung 1, Mitte).^[13] Die Volumina der Alkoholmoleküle bewegen sich zwischen 35 Å³ für Methanol und 85 Å³ für *tert*-Butylalkohol; sie machen zwischen 6 und 13 % des Volumens der Elementarzellen bei 200 K aus.^[8] Es ist beachtlich, wie die sechs Kristallstrukturen die unterschiedlich großen Alkoholmoleküle in zwei sehr ähnlichen Kristallpackungen, jedoch mit unterschiedlichen Raumgruppen unterbringen.

Natürlich gibt es im Einzelnen auch Unterschiede. Diese lassen sich sowohl anhand der globalen Strukturparameter als auch anhand der Hierarchie der Wechselwirkungen und ihrer Anpassung an die unterschiedlichen Volumina der Lösungsmittelmoleküle illustrieren. Mit steigendem Volumen der Lösungsmittelmoleküle vergrößert sich vor allem der Abstand zwischen den Schichten, $d = c \sin \beta$ (Tabelle 1, Abbildung 2a). Die Änderungen der Zellkonstanten a und b sind kleiner, was angesichts der unveränderten Topologie des Anion-Kation-Netzwerkes auch nicht überrascht.

Die Bestandteile der Kristallstruktur werden durch drei Wechselwirkungen zusammengehalten: 1) vergleichsweise starke koordinative Bindungen im Metallkomplex, 2) schwächere Wasserstoffbrücken innerhalb der Schichten (Abbildung 3, dunkelgrau) und 3) schwächere Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten (Abbildung 3, hellgrau). Unsere Versuche, die Volumina der Lösungsmittelmoleküle mit Strukturparametern zu korrelieren, waren wenig erfolgreich. Bei 200 K befinden sich alle Komplexe im HS-Zustand, wie aus den Fe-N-Bindungslängen zu ersehen ist (Tabelle 2). Die Geometrien aller Metallkomplexe, insbesondere die Längen der Koordinationsbindungen, sind sehr ähnlich, wenn nicht gar gleich. Die Alkoholmoleküle sind über OH...Cl-Wasserstoffbrücken an die Anion-Kation-Schichten gebunden (d4, Abbildung 2b). Die Länge dieser Bindungen korreliert weder mit dem Molekülvolumen noch

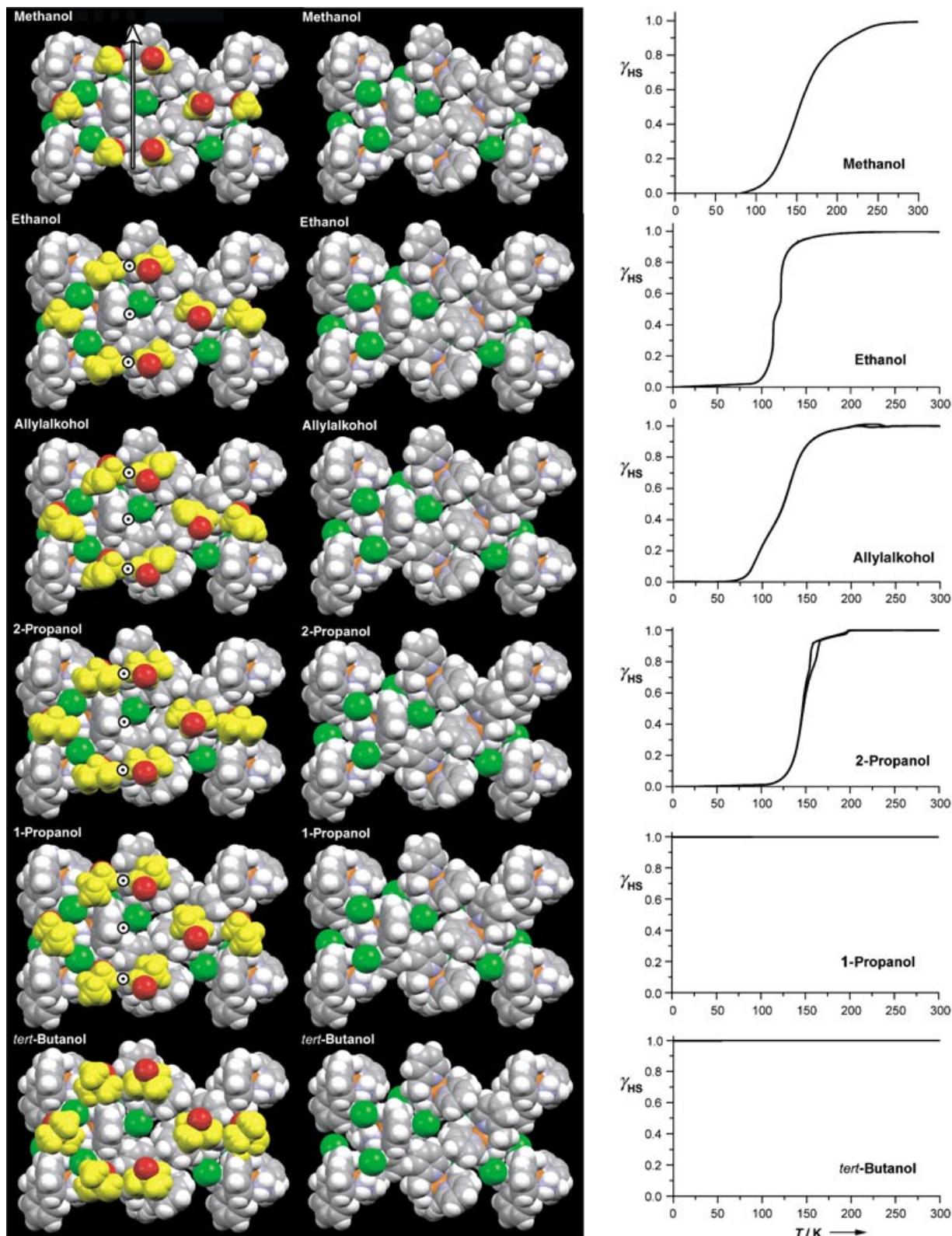


Abbildung 1. Aufsicht auf die *ab*-Ebene der sechs Kristallstrukturen in Kalottendarstellung. Links: Die Oberflächen der Schichten sehen sehr ähnlich aus; gelb: hydrophober Teil der Lösungsmittelmoleküle, rot: Sauerstoff-Atome, grün: Chlorid-Ionen, grau und weiß: 2-Picolyamin-Liganden. Ein Pfeil markiert die zweizählige Achse, die aufeinanderfolgende Schichten ineinander überführt. Weiße Kreise mit schwarzem Punkt markieren Inversionszentren. Mitte: Nach Entfernen der Lösungsmittelmoleküle sind praktisch keine Strukturunterschiede mehr zu erkennen. Rechts: Die zugehörigen Spinübergangskurven unterscheiden sich stark.

Tabelle 1: Zellkonstanten (a , b , c , β) und Zellvolumina (V) für sechs Solvate von Tris(2-picolyamin)eisen(II)-dichlorid (Messtemperatur 200 K). Raumgruppensymmetrien: Methanol P_{can} , *tert*-Butylalkohol $P2_1/a$, alle anderen $B2_1/c$.

Solvat	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å 3]
Methanol	11.4517(4)	22.2819(7)	18.7882(6)	90.0	4794.1(3)
Ethanol ^[10]	11.4725(6)	21.9166(12)	19.4189(10)	94.041(4)	4870.5(4)
Allylalkohol	11.5458(15)	22.115(3)	19.658(4)	93.517(12)	5009.8(13)
2-Propanol	11.5525(11)	22.056(2)	20.171(3)	96.073(2)	5110.8(9)
1-Propanol	11.683(2)	22.127(3)	19.469(3)	92.144(8)	5029.4(13)
<i>tert</i> -Butylalkohol	11.7344(8)	22.3443(14)	20.2083(15)	90.018(6)	5298.6(6)

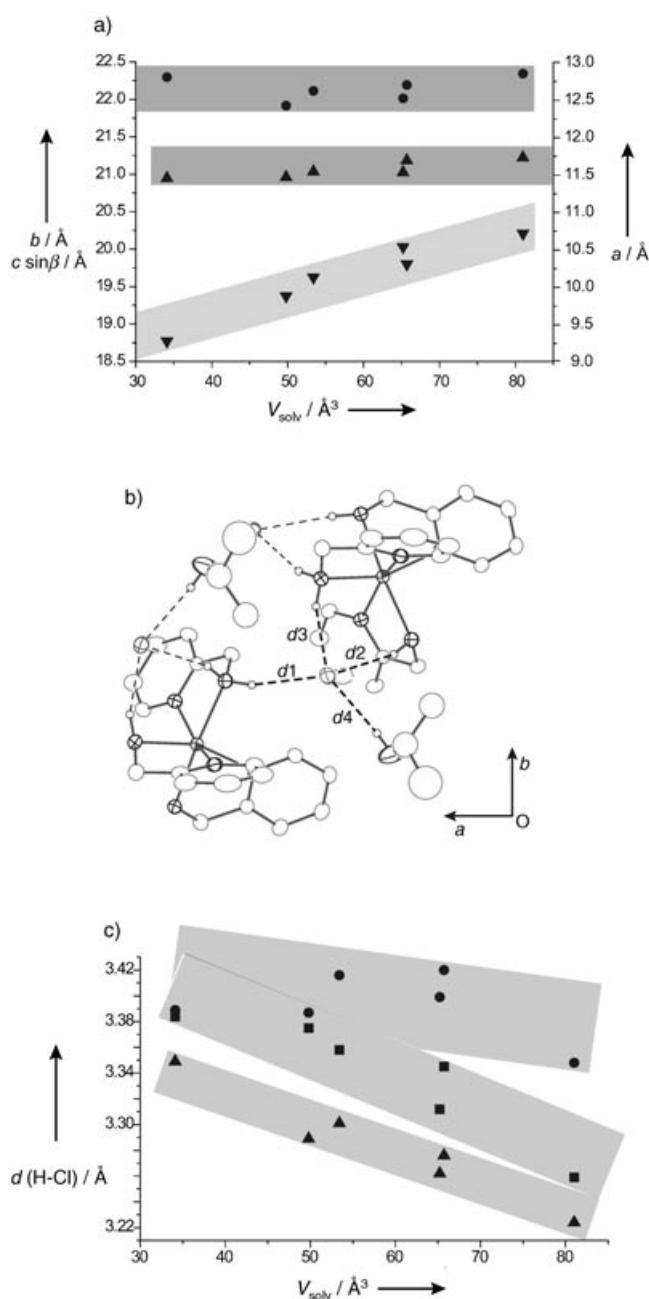


Abbildung 2. a) Zellkonstanten in den ab -Ebenen (a : ▲; b : ●, dunkelgrau unterlegt) und senkrecht dazu ($c \sin \beta$: ▼, hellgrau unterlegt) als Funktion des Volumens der Lösungsmittelmoleküle, V_{solv} : Methanol, Ethanol, Allylalkohol, 2-Propanol, 1-Propanol, *tert*-Butylalkohol. b) Strukturfragment mit den Wasserstoffbrücken $d1$, $d2$, $d3$ und $d4$ (30% Ellipsoide). c) Längen von $d1$, $d2$ und $d3$ (Quadrate, Kreise und Dreiecke) in Abhängigkeit vom Volumen der Lösungsmittelmoleküle.

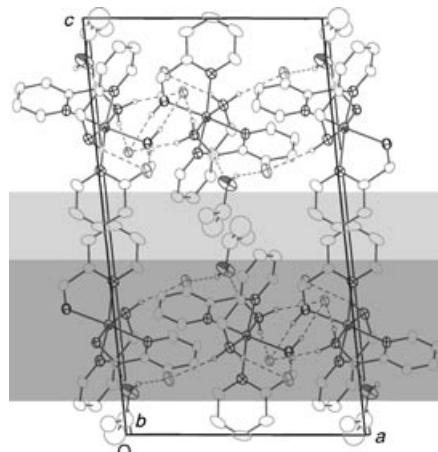


Abbildung 3. Aufsicht auf die ac -Ebene der Kristallstruktur des 2-Propanol-Solvates mit veranschaulichter Hierarchie der Wechselwirkungen. Das zweidimensionale Netzwerk von Wasserstoffbrücken, das die Eisen(II)-Komplexe über die Stickstoff-, Chlor- sowie die Sauerstoffatome des Alkohols verbindet, ist mit gestrichelten Linien gezeichnet und dunkelgrau unterlegt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind hellgrau unterlegt (30% Ellipsoide).

mit dem pK_a -Wert des Lösungsmittels. Drei weitere Wasserstoffbrücken, die vom gleichen Chlorid-Ion ausgehen, zeigen ein begrenztes Ausmaß an systematischen Veränderungen ($d1$, $d2$, $d3$, Abbildung 2c). Mit größer werdendem Volumen der Lösungsmittelmoleküle öffnen sich die $\text{NH} \cdots \text{Cl} \cdots \text{HN}$ -Winkel unter Verkürzung der entsprechenden Wasserstoffbrücken; damit flacht das Netz der Wasserstoffbrücken ab. Angesichts der unterschiedlichen Formen und Größen der Alkoholmoleküle ist es sehr viel schwieriger, Unterschiede in den Van-der-Waals-Kontakten zu quantifizieren.

Spin-Crossover und Phasenumwandlungen:^[22] Die magnetischen Eigenschaften der sechs Solvate sind, trotz der ausgeprägten Ähnlichkeit der Kristallstrukturen bei 200 K, sehr unterschiedlich (Abbildung 1, rechts; Tabelle 2). Die Ethanol-, 2-Propanol- und Allylalkohol-Solvate zeigen unterschiedliche zweistufige Übergänge mit unterschiedlichem Ausmaß an Hysterese und leicht unterschiedlichen Übergangstemperaturen. Der Übergang des Methanol-Solvates ist kontinuierlich, dagegen wird bei den 1-Propanol- und *tert*-Butylalkohol-Solvaten bis 2 K überhaupt kein Spin-Crossover beobachtet. Wie kürzlich anhand von temperaturabhängigen Beugungsexperimenten zwischen 12 und 300 K gezeigt wurde, röhrt die Zwischenstufe in der Spin-Crossover-Kurve des Ethanol-Solvates von einer Zwischenphase mit doppeltem Volumen der Elementarzelle her, die von 114 bis 124 K

Tabelle 2: Geometrie des Fe-N6-Oktaeders: durchschnittliche Bindungslängen $\langle \text{Fe}-\text{N} \rangle$ und Winkeldeformation Σ .^[a]

Solvat	T [K]	V_{solv} [\AA^3]	$\langle \text{Fe}-\text{N} \rangle$ [\AA]	Σ [$^\circ$]	$T_{1/2}$ [K]	Art des Spinübergangs ^[b]
Methanol ^[c]	300	34.1	2.195	95.3	150	kontinuierlich
Ethanol ^[10]	200	49.8	2.192	100.6	118	zweistufig, ohne Hysterese
Allylalkohol	200	53.4	2.187	100.7	124	zweistufig, ohne Hysterese
2-Propanol	200	65.2	2.199	105.5	147	zweistufig, mit Hysterese
1-Propanol	200	65.7	2.198	103.7	–	kein Übergang
tert-Butylalkohol ^[d]	200	81.0	2.206	111.3	–	Strukturübergang, kein Spinübergang
			2.194	98.9		
Durchschnitt			2.197	103.6		

[a] $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \theta_i|$. Standardabweichungen sind $< 0.01 \text{\AA}$ für Bindungslängen und $\leq 1^\circ$ für Σ . [b] Zweistufig: Spin-Crossover und strukturelle Phasenumwandlung. [c] Werte beziehen sich auf 300 K; bei dieser Temperatur liegt γ_{HS} nahe bei 1 (wie bei den anderen Verbindungen). Bei 200 K beträgt γ_{HS} nur 0.84, der experimentell bestimmte Abstand $\langle \text{Fe}-\text{N} \rangle = 2.182 \text{\AA}$ entspricht deshalb nicht einer echten Bindungslänge, sondern einem Durchschnittswert zwischen einer längeren HS- und einer kürzeren LS-Bindung. [d] Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

stabil ist und zwischen den isostrukturellen HS- und LS-Phasen liegt.^[10] In dieser Zwischenphase besetzen zwei teilweise fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle und ungefähr gleiche Bruchteile an HS- und LS-Molekülen zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Die Spinübergangskurve des 2-Propanol-Solvates ist vielschichtiger: Der kleine Abfall an HS-Konzentration von 2 % bei 196 K wird von einer Phasenumwandlung begleitet. Auch hier verdoppelt sich das Volumen der Elementarzelle, allerdings anders als beim Ethanol-Solvat. Eine der beiden kristallographischen Lagen bleibt fast zu 100 % mit HS-Komplexen besetzt, während auf der zweiten Lage die Konzentration der HS-Komplexe fast linear mit der Temperatur auf 80 % bei 157 K abfällt. Die 2-Propanol-Moleküle, die oberhalb 196 K fehlgeordnet sind, besetzen zwischen 196 und 157 K ebenfalls zwei unterschiedliche Lagen, von denen die eine geordnet, die andere immer noch fehlgeordnet ist. Unterhalb 157 K erscheint wieder die ursprüngliche Elementarzelle, wobei die Lösungsmittelmoleküle jetzt vollständig geordnet sind und die HS-Konzentration steil abfällt, bis bei 90 K mehr als 99 % der Komplexe den LS-Zustand einnehmen. Beim Wiederaufheizen werden zwischen 147 und 168 K eine dreiecksförmige Hystereseschlaufe und Anzeichen einer zweiten Zwischenstufe sichtbar. Das spezielle Merkmal der Spin-Crossover-Kurve des Allylalkohol-Solvates ist ein Plateau, das näher bei einer 35-prozentigen als bei einer 50-prozentigen Konzentration an HS-Komplexen auftritt. Auf den allmählichen Abfall der HS-Konzentration folgt eine relativ steile Stufe bei 131 K und eine zweite, ähnlich steile Stufe bei 92 K; bei 70 K ist der Übergang abgeschlossen. Die Hystereseschlaufe zwischen 200 und 241 K ist schmal, aber reproduzierbar. Das Methanol-Solvat zeigt einen kontinuierlichen, bei 154 K zentrierten Übergang. Das tert-Butylalkohol-Solvat ändert beim Abkühlen seinen Spinzustand nicht, zwischen 200 und 100 K tritt aber eine strukturelle Phasenumwandlung ein, bei der sich das Volumen der Elementarzelle zwar nicht verändert, die Raumgruppensymmetrie aber von $P2_1/a$ zu $Pcan$ zunimmt. Das 1-Propanol-Solvat schließlich zeigt bis 2 K weder Spin-Crossover noch eine strukturelle Phasenumwandlung.

Ähnliche Beobachtungen sind bei verschiedenen anderen Eisen(II)-Komplexen gemacht worden. Das Verhalten des Hexakis(1-methyl-1*H*-tetrazol)eisen(II)-Komplexes mit den

unterschiedlichen Anionen Triflat und Tetrafluoroborat, wie es von Gütlich und Poganiuch beschrieben wurde, ist wohl nicht überraschend: „Although both complexes ... differ only in the anion, their thermal spin crossover behavior differs considerably“.^[14] Real et al. finden, analog zu unseren Resultaten, dass sich die magnetischen Eigenschaften der beiden Acetonitril-Solvate $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{tap} = 1,4,5,8$ -Tetraazaphenanthren) und $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2]^{1/2} \text{CH}_3\text{CN}$ drastisch unterscheiden. Während $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ einen allmählichen Übergang durchläuft, zentriert bei 168 K, sind bei $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2]^{1/2} \text{CH}_3\text{CN}$ keinerlei Anzeichen eines Übergangs im untersuchten Temperaturbereich zu beobachten.^[15] Dazu muss erwähnt werden, dass $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in einer triklinen und $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2]^{1/2} \text{CH}_3\text{CN}$ in einer monoklinen Struktur kristallisiert.

Polymorphe Spin-Crossover-Verbindungen liefern weitere Beispiele. Ozarowski et al. berichten über „... two crystalline forms of $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)_2(\text{NCS})_2$ and the HS-LS transition that occurs in only one form“ (ein 2,2'-Bis(2-thiazolin)-Komplex).^[16] Marchivie et al. beschreiben zwei Polymorphe von $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ ($\text{PM} = N$ -2-Pyridylmethylen, $\text{BiA} = 4$ -Aminobiphenyl): „polymorph (I) shows an extremely abrupt transition at 167 K, while polymorph (II) undergoes a gradual spin conversion centered at 205 K“.^[17] Bereits diese wenigen Beispiele erhärten unseren Befund, dass sich das Spin-Crossover-Verhalten eines Eisen(II)-Komplexes bei scheinbar geringfügigen chemischen Änderungen seiner Umgebung stark ändern kann. Die hier beschriebene Verbindungsreihe ist zum einen viel umfangreicher als die oben erwähnten Beispiele und zum anderen sehr homogen bezüglich der chemischen Zusammensetzung, der Stöchiometrie und der Kristallpackung. Die Reihe schien deshalb für die Suche nach Struktur-Eigenschafts-Beziehungen besonders geeignet.

Die sechs Alkohol-Solvate von Tris(2-picolyamin)eisen(II)-dichlorid zeigen 1) sehr ähnliche Kristallstrukturen bei 200 K, 2) unterschiedliche strukturelle Phasenumwandlungen und 3) ganz unterschiedliches Spin-Crossover-Verhalten. Zum ersten Befund: Wir hätten nicht erwartet, dass bei einer Vergrößerung der Elementarzelle um 7 % mit unterschiedlich verzweigten Alkoholmolekülen der allgemeine

Aufbau der Kristallstruktur und ihre Hauptbauelemente, die Schichten aus kationischen Komplexen und Chlorid-Ionen, unverändert bleiben. Wir stimmen mit der Ansicht von Gavezzotti überein, der die Frage „Sind Kristallstrukturen vorhersagbar?“ mit „Nein!“ beantwortet.^[18] In unserem Fall würden wir nicht einmal ein „bedingtes Ja“ in Erwägung ziehen, wie es Dunitz vorgeschlagen hat.^[19] Zum zweiten Befund: Angesichts der ähnlichen Kristallstrukturen bei 200 K ist das Auftreten unterschiedlicher struktureller Phasenumwandlungen überraschend. Wir deuten diese Beobachtung dahingehend, dass sich die sechs Kristallstrukturen trotz ihrer statischen Ähnlichkeit in ihrer Flexibilität wesentlich unterscheiden. Die Energiehyperfläche dieses Strukturtyps scheint durch sekundäre Minima charakterisiert zu sein, die sich je nach Alkoholmolekül leicht unterscheiden. Zudem macht es den Anschein, dass über die Schwingungsdynamik jede Verbindung eine unterschiedliche Auswahl von Minima der freien Energie bevölkert. Unser Ergebnis, dass mehrere Minima der potentiellen oder freien Energie nur wenige kJ mol^{-1} über dem globalen Minimum liegen, erinnert an die Ergebnisse von Blindversuchen, mit denen Methoden zur rechnerischen Vorhersage von Kristallstrukturen geprüft werden.^[20,21] Zum dritten und, angesichts der Grundauffassung „Die Struktur bestimmt die Eigenschaften“, beunruhigendsten Befund: Die Spin-Crossover-Kurven der sechs Solvate sind sehr verschieden und korrelieren weder mit dem Vorhandensein oder Fehlen von strukturellen Phasenumwandlungen noch mit deren Merkmalen. Auch diese Beobachtung ist in Anbetracht der sehr geringen Unterschiede zwischen den sechs Kristallstrukturen bei 200 K überraschend. Wir schließen daraus, dass Änderungen am hydrophoben Teil der Solvatmoleküle das magnetische Verhalten ebenso beeinflussen können wie Änderungen am Liganden und damit am Ligandenfeld. Dieser letzte Befund ist besonders entmutigend im Hinblick auf zielorientierte und auf spezifische Eigenschaften ausgerichtete Synthesen von neuen Spin-Crossover-Materialien.

Das Fehlen von klaren Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaft bei Spin-Crossover-Verbindungen könnte damit zusammenhängen, dass der Energieunterschied zwischen HS- und LS-Zustand klein ist. Dieser Unterschied, der sich in der Größenordnung der thermischen Energie ($\propto k_B T$) bewegt, ist aber nicht der einzige Faktor, der den Spinübergang beeinflusst. Die strukturellen Phasenumwandlungen ohne direkten Bezug zu den Spinänderungen zeigen, dass Spin-Crossover mit Änderungen in den kovalenten, ionischen, Wasserstoffbrücken- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen der Kristallstruktur konkurriert. Alle diese Faktoren beeinflussen das kollektive Verhalten der bistabilen Komplex-Ionen im mikroskopischen Bereich und damit die Enthalpie, Entropie und die freie Energie des Gesamtorgangs. Größen, die in thermodynamischen Spin-Crossover-Modellen auftreten, sind definitionsgemäß makroskopischer Natur und ohne direkten Zusammenhang mit mikroskopischen Strukturparametern.^[23,24] Die eine, skalare Größe, die in mikroskopischen, Ising-artigen Modellen als Kooperativitätsparameter fungiert, ist trügerisch;^[6] solche Modelle sind zwar physikalisch einleuchtend, aber sie zwingen viele konkurrierende Wechselwirkungen in das

Procrustes-Bett eines phänomenologischen Parameters in einem allzu vereinfachten Modell.

Nach unserer Ansicht beruhen die Probleme beim Engineering von Spin-Crossover-Verbindungen auf einem Ungleichgewicht zwischen dem molekularen Bild, das den isolierten Eisen(II)-Komplex betrachtet, und dem Begriff der Kristallstruktur, der das Phänomen der molekularen Packung mit einschließt. Damit besteht eine gewisse Gefahr, die kooperativen Wechselwirkungen, die sich aus der komplexen Architektur der Kristallstruktur mit ihren Gegenionen und Solvatmolekülen ergeben, allzu sehr zu vereinfachen. Zu Beginn unserer Arbeiten bestand die Erwartung, dass die hier vorgestellte Verbindungsreihe Beziehungen zwischen maßgeblichen Packungsmotiven und Spin-Crossover-Verhalten aufdecken würde. Trotz der ungewöhnlich starken strukturellen Ähnlichkeiten hat sich diese Erwartung nicht erfüllt. Desiraju hat hierzu Folgendes bemerkt: „properties involving mainly cooperative effects of coupling will certainly be the most difficult to access by rational routes, if such a goal is ever achieved“.^[1] Die hier vorgelegten Resultate veranschaulichen sein Diktum und legen nahe, dass es gegenwärtig nicht möglich ist, eine Spin-Crossover-Verbindung mit vorbestimmten Eigenschaften aus einem kationischen Übergangsmetallkomplex, Anionen und Solvatmolekülen zu konstruieren. Noch immer verspricht das klassische Vorgehen mit gründlicher Suche und Optimierung von Leitverbindungen den größten Erfolg. Man kann nur hoffen, dass eingehendere Messungen von Kristallstrukturen und ihren Eigenschaften zu empirischen Regeln und mikroskopischen Modellen führen, die auch die Voraussage von Eigenschaften und die Synthese entsprechender Materialien ermöglichen werden. Diese Schlussfolgerungen sollten aber nicht leichtfertig verallgemeinert werden. In der Literatur werden eindrucksvolle Beispiele neuer Materialien beschrieben, die aufgrund rationaler Konzepte entstanden sind, vor allem aus der Klasse der großporigen Gerüststrukturen.^[25]

Eingegangen am 20. Mai 2004 [Z460736]
Online veröffentlicht am 9. August 2004

Stichwörter: Kristall-Engineering · Magnetische Eigenschaften · Solvatkomplexe · Spin-Crossover · Strukturaufklärung

- [1] G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.* **2003**, 656, 5.
- [2] M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, 295, 2410.
- [3] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- [4] P. Gütlich, Y. Garcia, H. Spiering in *Magnetism: Molecules to Materials IV* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [5] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- [6] Übersichtsartikel: R. Boča, *Solid State Phenom.* **2003**, 90–91, 141.
- [7] V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3760.
- [8] Die Volumina und Connolly-Oberflächen der Lösungsmittelmoleküle wurden mit einer Testkugel von 1 Å Durchmesser ermittelt. Cerius2, Molecular Simulations, San Diego, **1997**.
- [9] A. M. Greenaway, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8080.

- [10] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3825.
- [11] Dies ist eine nicht standardgemäße Aufstellung der Schichtgruppe 17 (*International Tables of Crystallography, Vol. E*, IUCr & Kluwer, **2002**), die aber einen einfachen Vergleich mit den beobachteten Raumgruppensymmetrien ermöglicht.
- [12] Die zweizählige Drehoperation, die im Methanol-Solvat Schichten ineinander überführt, ergibt mit der Schichtgruppe $p12_1/a1$ die 3D-Raumgruppe $P2/c2_1/a2_1/n$. Das *tert*-Butylalkohol-Solvat hat die Raumgruppe $P12_1/a1$, solange zwischen den Schichten nur eine angenäherte zweizählige Achse vorhanden ist. Bei der Phasenumwandlung wird die zweizählige Achse zu einer kristallographischen Achse, und die Raumgruppensymmetrie erhöht sich auf $P2/c2_1/a2_1/n$. Bei den restlichen Solvaten werden die Schichten durch eine Inversionsoperation ineinander überführt. Diese ergibt zusammen mit der Schichtgruppe $p12_1/a1$ die 3D-Raumgruppe $B12_1/c1$, die eine nicht standardgemäße Aufstellung der Raumgruppe 14 ($P2_1/c$) ist, aber den direkten Vergleich aller hier und anderswo erwähnten Elementarzellen ermöglicht.^[10]
- [13] Die beiden unterschiedlichen, aber sehr ähnlichen Packungsmuster könnten eine Folge der ellipsoidalen Form des Kohlenwasserstoffteils der Solvatmoleküle sein. Bei den Methanol- und *tert*-Butylalkohol-Solvaten scheinen diese gerade in die Kerbe zu passen, die von zwei Pyridinringen eines Metallkomplexes in der benachbarten Schicht gebildet wird, vorausgesetzt, aufeinanderfolgende Schichten sind über zweizählige Achsen gepackt. Bei allen anderen Solvaten scheint eine optimale Einpassung ein Inversionszentrum zu bedingen.
- [14] P. Gütlich, P. Poganiuch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 975.
- [15] J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3587.
- [16] A. Ozarowski, B. R. MacGarvey, A. B. Sarkar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 628.
- [17] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2003**, *59*, 479.
- [18] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309.
- [19] J. D. Dunitz, *Chem. Commun.* **2003**, 545.
- [20] J. P. M. Lommers, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 697.
- [21] W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Dzyabchenko, P. Erk, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, J. P. M. Lommers, W. T. M. Mooij, S. L. Price, H. Scheraga, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 647.
- [22] Ausführlichere Resultate werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [23] A. B. Koudriavtsev, A. F. Stassen, J. G. Haasnoot, M. Grunert, P. Weinberger, W. Linert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3666.
- [24] A. B. Koudriavtsev, A. F. Stassen, J. G. Haasnoot, M. Grunert, P. Weinberger, W. Linert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3676.
- [25] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [26] CCDC 239326–239331 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).