

Ein thermisch induzierter Spinübergang an einem Eisen(II)-Komplex mit einer 70 K breiten Hystereseschleife**

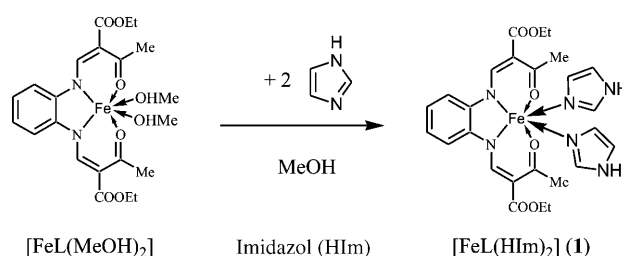
Birgit Weber,* Wolfgang Bauer und Jaroslava Obel

Komplexe mit Spinübergang (Spincrossover, SCO) gehören zu einer faszinierenden Klasse von Molekülen, die durch Temperatur, Druck oder Licht zwischen zwei Spinzuständen geschaltet werden können.^[1] Um für technische Anwendungen geeignet zu sein, sollten solche Verbindungen einen kooperativen Spinübergang mit einer breiten Hystereseschleife bei Raumtemperatur aufweisen.^[2] In den vergangenen Jahren wurde viel darüber diskutiert, wie kooperative Wechselwirkungen effizient innerhalb eines Kristallgitters übertragen werden können, da dies der Schlüssel für das Auftreten möglichst breiter, thermisch induzierter Hystereseschleifen ist. Eine vielversprechende Strategie wurde von Kahn et al.^[2a,3] vorgeschlagen und basiert auf einer Verknüpfung der Komplexzentren über kovalente Brückenliganden, wobei Koordinationspolymere erhalten werden. Allerdings gelang auf diesem Gebiet in den vergangenen zehn Jahren kein entscheidender Durchbruch. Dies verwundert nicht, da wir erst kürzlich am Beispiel des Brückenliganden 4,4'-Bipyridin zeigen konnten, dass verschiedene SCO-Eigenschaften auftreten können, die nicht vom Brückenliganden, sondern von den Wechselwirkungen (z.B. Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Ketten des Koordinationspolymers bestimmt werden.^[4]

In den letzten Jahren haben wir die Eigenschaften zahlreicher SCO-Komplexe mit N_4O_2 -Koordinationsphäre untersucht.^[5,6] Dabei konnten wir feststellen, dass der Verlauf der Spinübergangskurven gut mit der Zahl und Intensität intermolekularer Kontakte korreliert. Komplexe mit einem 3D-Netzwerk aus zahlreichen kurzen Van-der-Waals-Kontakten zeigen bis zu 18 K breite Hystereseschleifen.^[4] Die breitesten Hysteresen, die bis heute an strukturell aufgeklärten SCO-Komplexen beobachtet wurden, betragen ungefähr 40 K.^[7] In diesen Fällen spielen π - π -Wechselwirkungen zwischen Liganden mit ausgedehnten aromatischen Systemen die entscheidende Rolle.^[7] Auch bei anderen Verbindungen, die Hystereseschleifen von 70 K^[8] oder bis zu 92 K^[9]

Breite zeigen, werden π - π -Wechselwirkungen vermutet, allerdings konnten diese bisher nicht strukturell charakterisiert werden. Bisher konnten wir mit unserem N_4O_2 -Ligandensystem keine vergleichbaren π - π -Wechselwirkungen realisieren.^[10] Deshalb entschlossen wir uns, in unserem System intermolekulare Kontakte über Wasserstoffbrücken zu erzeugen, da diese stärkere Bindungen als Van-der-Waals-Kontakte bilden, aber flexibler als kovalente Brückenliganden sind. Obwohl die Übertragung kooperativer Wechselwirkungen über H-Brücken niemals angezweifelt wurde, existieren bis heute relativ wenige Beispiele derartiger SCO-Komplexe.^[11] Erst vor kurzem fand man Hinweise, dass die 35 K breite Hysterese bei dem SCO-Koordinationspolymer $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ (NH_2trz = 4-Amino-1,2,4-triazol) durch ein Netzwerk von H-Brücken verursacht wird.^[12]

Die Reaktion von Imidazol mit dem in Schema 1 gezeigten Eisenkomplex $[\text{FeL}(\text{MeOH})_2]$ in Methanol wurde zuerst von Müller et al. durchgeführt. Dabei bildete sich ein Kom-



Scheme 1. Synthese von **1** und verwendete Abkürzungen.

plex der Zusammensetzung $[\text{FeL}(\text{HIm})_{1.80}]$, der einen unvollständigen Spinübergang ($\gamma_{\text{HS}} = 0.1$) mit einer 4 K breiten, thermisch induzierten Hystereseschleife oberhalb Raumtemperatur aufweist.^[13] Ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Wasserstoffatomen des Imidazols und den OCOEt-Sauerstoffatomen des äquatorialen Liganden wurde als Ursache für diese kooperativen Wechselwirkungen genannt. Detailliertere Informationen wurden nicht angegeben, und die Zusammensetzung der pulverförmigen Probe unterscheidet sich je nach Literaturstelle.^[13,14]

Das war Grund genug für uns, die Reaktion von Imidazol mit $[\text{FeL}(\text{MeOH})_2]$ genauer zu untersuchen. Der allgemeine Syntheseweg von **1** wird in Schema 1 zusammen mit den verwendeten Abkürzungen gezeigt. Im Unterschied zu den Ergebnissen aus der Literatur wurde ein feinkristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{FeL}(\text{HIm})_2]$ (**1**) erhalten.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** wurden durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen an einem

[*] Dr. B. Weber, W. Bauer, J. Obel
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77407
E-Mail: bwmch@cup.uni-muenchen.de
Homepage: <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/weber>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1137), den Fonds der Chemischen Industrie und das Center for Integrated Protein Science Munich (CIPSM). Die Autoren danken S. Albrecht für die Erfassung der kristallographischen Daten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802806> zu finden.

SQUID-Magnetometer bei zwei Feldstärken (0.02 T und 0.05 T) gemessen. Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von **1** ($\chi_M T$ gegen T) im Temperaturbereich von 200–350 K. Bei Raumtemperatur

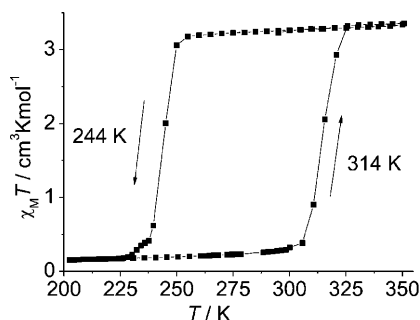


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindung **1**. Die Hystereseschleife ist auch nach dreimaliger Wiederholung unverändert.

liegt der Wert bei $\chi_M T = 3.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (295 K), was typisch für einen Eisen(II)-Komplex im High-Spin(HS)-Zustand ist. Dieser Wert bleibt bis zu einer Temperatur von 250 K konstant. Bei weiterer Abkühlung kann ein abrupter Spinübergang in den Low-Spin(LS)-Zustand beobachtet werden, wobei das magnetische Moment bei 200 K nur noch $\chi_M T = 0.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beträgt. Die kritische Temperatur ($T_{1/2}$) liegt bei 244 K. Beim Erwärmen bleibt $\chi_M T$ bis etwa 300 K konstant ($\chi_M T = 0.31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), dann findet ein abrupter Anstieg auf $\chi_M T = 3.32 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 325 K statt. Ein Spincrossover mit 70 K breiter Hystereseschleife tritt auf, der auch nach mehreren Zyklen und nach Mörsern der Probe unverändert bleibt. Letzteres ist besonders wichtig für zukünftige technische Anwendungen. Die Hystereseschleife ist mit Abstand die breiteste bei einem strukturell charakterisierten Komplex und erfolgt noch dazu um Raumtemperatur. Deshalb sollte man die Bedeutung sowie die Tauglichkeit von Wasserstoffbrücken zur Übertragung kooperativer Wechselwirkungen bei SCO-Verbindungen in Zukunft stärker in Betracht ziehen.

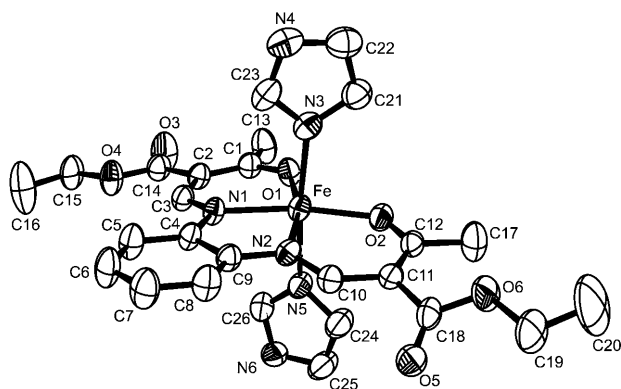
Die für die Magnetmessungen verwendete feinkristalline Probe wies geeignete Kristalle für eine Einkristallstruktur-

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der inneren Koordinationssphäre von **1** bei 275 K.

Fe–N1/2	Fe–O1/2	Fe–N3/5	O1–Fe–O2	N3–Fe–N5
2.088(3)	2.011(3)	2.198(4)	108.04(11)	173.92(12)
2.078(3)	2.048(3)	2.239(4)		

analyse auf. Die Molekülstruktur wurde bei einer Temperatur von 275 K bestimmt. Ein ORTEP-Bild der asymmetrischen Einheit ist in Abbildung 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Bindungslängen der inneren Koordinationssphäre um das Eisenzentralatom betragen durchschnittlich 2.08 Å (Fe–N_{aq}), 2.03 Å (Fe–O_{aq}) und 2.22 Å (Fe–N_{ax}) und liegen damit im Bereich ähnlicher, bereits bekannter Eisen(II)-HS-Komplexe (in Einklang auch mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessung).^[4–6] Dies gilt auch für den Winkel O–Fe–O, der mit 108° ebenfalls typisch für Eisen(II)-HS-Komplexe dieses Ligandensystems ist.^[4–6] Eine Bestimmung der Kristallstruktur im LS-Zustand war nicht möglich, da die Kristalle beim Abkühlen zerbröckeln.

Die intermolekularen Wechselwirkungen von **1** sind für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung. Die Molekülpackung im Kristall ist in Abbildung 3 gezeigt. Zwei unterschiedliche Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen werden beobachtet. Eine besteht zwischen dem NH-Wasserstoffatom (H66) des Imidazols und dem OCOEt-Sauerstoffatom (O5) des äquatorialen Liganden, wie bereits beschrieben.^[13] Die zweite



Bindung besteht zwischen dem NH-Wasserstoffatom (H4) des zweiten Imidazols mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom (O1) des äquatorialen Liganden, das an das Eisenzentrum koordiniert ist. Die Kombination der beiden Wasserstoffbrücken führt zu einer kontinuierlichen, zweidimensionalen Schicht verknüpfter Komplexmoleküle entlang der Ebene (10–1). Zusätzlich besteht jeweils zwischen dem Imidazol-CH-Wasserstoffatom (H22) und dem zweiten OCOEt-Sauerstoffatom (O4) des äquatorialen Liganden eine schwache Wechselwirkung innerhalb der Schicht. Die einzelnen Schichten sind durch zusätzliche kurze Kontakte zwischen zwei aromatischen CH-Wasserstoffatomen der Phenylbrücke und dem OCOEt-Sauerstoffatom O3 verbunden, was insgesamt zu einem 3D-Netzwerk verknüpfter Moleküle führt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ausgewählte intermolekulare Abstände [Å] in **1** bei 275 K, einschließlich H-Brücken, die das 2D-Netzwerk mit den Basisvektoren [010] und [101] entlang der Ebene (10–1) aufspannen, und schwachen Kontakten zwischen den Ebenen.

	D–H ^[a]	H...A	A...D	DH...A
N4–H4...O1 ^[b]	0.860	2.000	2.829(5)	161.6
N6–H66...O5 ^[c]	0.858	1.984	2.841(5)	176.1
C22–H22...O4 ^[b]	0.93	2.686	3.54	
O3...H7–C7 ^[d]	0.93	2.664	3.29	
O3...H8–C8 ^[d]	0.93	2.698	3.31	

[a] D = Donor, A = Akzeptor. [b] $3/2-x$, $1/2+y$, $3/2-z$. [c] $1-x$, $-y$, $1-z$. [d] $1+x$, y , z .

Das hier beschriebene Netzwerk, insbesondere das 2D-Wasserstoffbrückennetzwerk, verursacht eindeutig die starken kooperativen Wechselwirkungen während des Spinübergangs von **1**.

Eine letzte Frage, die es noch zu klären gilt, bezieht sich auf die 4 K breite Hysterese, die von Müller et al.^[13] beschrieben wurde. Versuche, diese Verbindung zu reproduzieren, ergaben, dass es sich dabei um eine zweite Modifikation von **1** handeln muss, die man erhält, wenn der Komplex nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 4 °C ausfällt. Die Elementaranalyse lässt gegenüber den Ergebnissen von Müller et al.^[13] auf einen höheren Gehalt an Imidazol schließen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Leibelung.^[14] Beide Möglichkeiten – sowohl ein Überschuss als auch ein Mangel an Imidazol – führen zu einer teilweisen Zerstörung des Wasserstoffbrückennetzwerks und damit zu schwächeren kooperativen Wechselwirkungen.

Wir haben hier einen SCO-Komplex mit der bislang breitesten thermisch induzierten Hystereseschleife einer strukturell charakterisierten Verbindung bei Raumtemperatur präsentiert. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial von Wasserstoffbrücken zur Übertragung kooperativer Wechselwirkungen während eines Spinübergangs.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Argon und mit Schlenk-Techniken ausgeführt. Methanol wurde vor Gebrauch gereinigt und unter Argon destilliert. [FeL(MeOH)₂] wurde wie in der Literatur beschrieben

hergestellt.^[15] Imidazol wurde von Alfa Aesar erhalten und ohne Aufreinigung weiterverwendet.

[FeL(HIm)₂] (**1**): Eine Mischung aus 1.11 mmol (0.560 g) [FeL(MeOH)₂] und 0.056 mol (3.80 g) Imidazol wurde in 20 mL Methanol gelöst und 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde der feinkristalline Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.43 g (67 %). C₂₆H₃₀N₆O₆Fe (578.40) in %: exp.: C 53.23, H 5.09, N 15.07; ber.: C 53.99, H 5.23, N 14.53. IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{C-O}$ = 1703, 1672, 1620 cm⁻¹. MS (DEI⁺): Basispeak: 68 *m/z* (Him⁺; 100 %); 442 *m/z* ([FeL]⁺, 64 %). DTG: bis 150 °C: –1.1 % = Verlust von HIm aus dem Kristall; bis 220 °C: –12.6 % = Verlust von 1 HIm (Theorie: 11.7 %); bei 240 °C: Zersetzung.

Magnetmessungen wurden an einem Quantum-Design-MPMSR-XL-SQUID-Magnetometer in einem Temperaturbereich von 5 K bis 295 K bei 0.02 und 0.05 T im Settle-Modus durchgeführt. Zur Datenkorrektur wurden tabellarisierte Pascal-Konstanten verwendet. Die Reflexintensitäten wurden an einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung und Graphitmonochromator gesammelt. Die Daten wurden auf Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (Sir97),^[16] die Strukturverfeinerung mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_o^2 (SHELXL-97).^[17] Die Wasserstoffatome wurden bei festgelegten Temperaturfaktoren an berechneten Positionen eingeführt. Zellparameter und Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst (Tabelle S1).^[18] Abbildungen der Strukturen wurden mit ORTEP-III^[19] angefertigt.

Eingegangen am 13. Juni 2008

Online veröffentlicht am 19. November 2008

Stichwörter: Eisen · Hysterese · N,O-Liganden · Spin-Crossover · Wasserstoffbrücken

- a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293; b) P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, *44*, 83; c) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527; d) P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1; e) E. König, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *76*, 51; f) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024; g) „Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices“: P. Gülich, J. Jung, H. Goodwin, *NATO ASI Ser. E* **1996**, *321*, 327; h) „Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III“: *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**; i) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062; j) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187.
- a) O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48; b) O. Kahn, C. Jay, J. Kröber, R. Claude, F. Grolière, Patent EP0666561, **1995**; c) J.-F. Létard, O. Nguyen, N. Daro, Patent FR0512476, **2005**; d) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 235 (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Wien, **2004**, S. 221; e) A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2949–2953.
- a) O. Kahn, E. Codjovi, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1996**, *354*, 359; b) O. Kahn, Y. Garcia, J.-F. Létard, C. Mathonière, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1998**, *518*, 127.
- a) B. Weber, R. Tandon, D. Himsl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1159–1162; b) B. Weber, E. S. Kaps, C. Desplanches, J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2963–2966.
- a) B. Weber, E. Kaps, J. Weigand, C. Carbonera, J.-F. Létard, K. Achterhold, F.-G. Parak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 487–496; b) B. Weber, E. S. Kaps, J. Obel, W. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*

- 2008, 634, 1421–1426; c) B. Weber, C. Carbonera, C. Desplanches, J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1589–1598.
- [6] a) B. Weber, E. Kaps, *Heteroat. Chem.* **2005**, 16, 391–397; b) B. Weber, F.-A. Walker, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6794–6803; c) B. Weber, E. S. Kaps, J. Obel, K. Achterhold, F. G. Parak, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10779–10787.
- [7] a) J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861–10862; b) Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Lui, X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 327–328.
- [8] S. Hayami, Z.-z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11644–11650.
- [9] a) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115–120; b) H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1999**, 244, 75–88.
- [10] B. Weber, E. S. Kaps, C. Desplanches, J.-F. Létard, K. Achterhold, F. G. Parak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4891–4898.
- [11] a) H. Hagiwara, S. Hashimoto, N. Matsumoto, S. Iijima, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3136–3143; b) S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2105–2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2059–2062; c) D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.-M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 271–281; d) A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4413–4422.
- [12] Y. Garcia, S. J. Campbell, J. S. Lord, Y. Boland, V. Ksenofontov, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11111–11119.
- [13] B. R. Müller, G. Leibelng, E.-G. Jäger, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 368–374.
- [14] a) G. Leibelng, Dissertation, Universität Jena, **2003**; b) E.-G. Jäger in *Chemistry at the Beginning of the Third Millenium* (Hrsg.: L. Fabbriizzi, A. Poggi), Springer, Berlin, **2000**, S. 103–138.
- [15] E.-G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, M. Rost, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 525, 67.
- [16] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, „SIR 97“, Campus Universitario Bari, **1997** (*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115).
- [17] G. M. Sheldrick, „SHELXL 97“, Universität Göttingen, **1993**.
- [18] CCDC 691362 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] C. K. Johnson, M. N. Burnett, „ORTEP-III“, Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.