

# Schaltbarkeit von Spin-Crossover-Materialien in metallo-organischen Netzwerken durch eine reversible Ligandensubstitution im Kristall\*\*

Thorsten Glaser\*

## Stichwörter:

Bistabilität · Kooperative Effekte · Magnetische Eigenschaften · Spin-Crossover · Wirt-Gast-Systeme

Die Synthese magnetischer Materialien aus molekularen organischen, metalloorganischen oder koordinationschemischen Bausteinen ist ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet mit einem hohen Anwendungspotenzial in der molekularen Elektronik.<sup>[1]</sup> Die grundlagenwissenschaftliche Motivation, nanostrukturierte Materialien aus chemisch eindeutig charakterisierten Substrukturen rational aufzubauen, verbindet sich hier ideal mit antizipierten Zukunftstechnologien.

Eine der essenziellen Herausforderungen in der molekularen Elektronik ist die Speicherung von Information auf molekularer Ebene. Dafür geeignete Bausteine müssen Bistabilität aufweisen,<sup>[2]</sup> was als Fähigkeit einer Verbindung definiert werden kann, in Abhängigkeit von einer externen Störung in zwei stabilen (oder metastabilen) elektronischen Zuständen zu existieren. Für den Einsatz als Speicherbausteine muss mit der Bistabilität eine messbare Eigenschaftsänderung der beiden Zustände (z.B. magnetischer oder optischer Natur) verbunden sein. Im Bereich des

molekularen Magnetismus gibt es zwei vielversprechende Systeme, die die Forderung nach Bistabilität erfüllen: Einzelmolekülmagnete und Spin-Crossover-Materialien.

Einzelmolekülmagnete sind mehrkernige Übergangsmetallkomplexe mit einer hohen Spinquantenzahl im Grundzustand, die aufgrund einer ausgeprägten magnetischen Anisotropie, d.h. Nullfeldaufspaltung, eine energetische Barriere für die Relaxation des magnetischen Moments aufweisen.<sup>[3]</sup> Somit können die magnetischen Momente mit einem externen Magnetfeld zunächst ausgerichtet und anschließend unterhalb der „Blocktemperatur“ quasi eingefroren werden, sodass auch ohne das externe Magnetfeld eine Magnetisierung der Probe erhalten bleibt. Die Magnetisierung kann in zwei Richtungen erfolgen, weshalb Einzelmolekülmagnete schon als ultimativ dichteste Speichermedien in der Computertechnologie und als Herz eines molekularen Computers beschrieben wurden.<sup>[4]</sup> Leider sind die bisher erzielten Blocktemperaturen noch zu niedrig, als dass Einzelmolekülmagnete bereits technisches Interesse weckten, jedoch wird zurzeit intensiv an einer Erhöhung der Blocktemperaturen gearbeitet.

Die zweite Klasse von Verbindungen mit Bistabilität sind Spin-Crossover-Materialien. Bei einigen Übergangsmetallkomplexen mit einer Metallelektronenkonfiguration zwischen  $d^4$  und  $d^7$  kann durch Druck- oder Temperaturänderung oder auch photochemisch ein Übergang zwischen einer Low-Spin(LS)- und einer High-Spin(HS)-Konfiguration induziert werden.<sup>[5]</sup> Die-

ser Spin-Crossover geht mit einem Wechsel in der magnetischen Suszeptibilität, in den Elektronenabsorptionsspektren, in den Schwingungsspektren und in den Metall-Ligand-Abständen einher, wodurch vielfältige Möglichkeiten für die Detektion dieses Übergangs gegeben sind. Häufig ist die Änderung der Absorptionsbanden derart stark, dass der Spin-Crossover mit dem bloßen Auge an einem Farbwechsel erkannt werden kann. Der Einsatz derartiger Materialien in Displays wurde bereits erfolgreich getestet.<sup>[6]</sup> Obwohl das dem Spin-Crossover zugrunde liegende Prinzip rein molekularer Natur ist, sind intermolekulare Wechselwirkungen essenziell für das Auftreten von Hysterese im Spin-Crossover, d.h. dafür, dass die Übergangstemperatur abhängig von der unmittelbaren Vorgeschichte der Verbindung ist: Die Temperatur des LS→HS-Übergangs beim Erwärmen ( $T_c^\uparrow$ ) ist höher als die Temperatur des HS→LS-Übergangs beim Abkühlen ( $T_c^\downarrow$ ), womit eine Bistabilität im Temperaturbereich zwischen  $T_c^\downarrow$  und  $T_c^\uparrow$  gegeben ist. Diese für potenzielle Anwendungen interessante Eigenschaft tritt jedoch nur auf, wenn zwischen den Übergangsmetallkomplexmolekülen kooperative Wechselwirkungen vorhanden sind. Daher besteht großes Interesse daran, von molekularen Festkörpern zu mehrdimensionalen Einheiten überzugehen.<sup>[7]</sup>

Die kritischen Temperaturen in Spin-Crossover-Verbindungen können bereits durch rationales Design von tiefen Temperaturen bis zu Temperaturen über Raumtemperatur eingestellt werden. So konnte das auf  $\text{Tris}(\mu\text{-triazol})\text{eisen(II)}$  basierende polymere Sys-

[\*] Dr. T. Glaser  
Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Münster  
Wilhelm-Klemm-Straße 8  
48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-833-3108  
E-mail: tglaser@uni-muenster.de

[\*\*] Ich danke Prof. F. E. Hahn für die großzügige Unterstützung meiner Arbeiten sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

tem derart optimiert werden, dass die Hysterese um Raumtemperatur stattfindet ( $T_c^\downarrow = 288$ ,  $T_c^\uparrow = 304$  K).<sup>[8]</sup> Entsprechend kann diese Verbindung bei Raumtemperatur mit weißer (HS, vorher bei höherer Temperatur als Raumtemperatur) oder mit roter Farbe (LS, vorher bei niedrigerer Temperatur als Raumtemperatur) vorliegen.

Derartige extern induzierte Übergänge, die durch Wechsel der Farbe, Variation der magnetischen Suszeptibilität oder anderer physikalischer Eigenschaften nachweisbar sind, lassen Spin-Crossover-Materialien als ideal für die Speicherung von Information erscheinen. Jüngste Entwicklungen auf diesem Gebiet zielen auf die Integration solcher Materialien in metallo-organische Netzwerke. Derartige Netzwerke weisen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften auf, die sich durch Sorptions/Desorptionsprozesse variieren und schalten lassen.<sup>[9]</sup> Die Kombination von Spin-Crossover-Verbindungen mit metallo-organischen Netzwerken ist aus diesem Grund ein faszinierender Ansatz zur Erzeugung neuer Materialien mit vielfältiger Funktionalität.

So berichteten Kepert und Mitarbeiter über den erfolgreichen Einbau von Spin-Crossover-Materialien in metallo-organische Netzwerke.<sup>[10]</sup> Das nanoporöse Netzwerk  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4]$  (azpy = *trans*-4,4'-Azopyridin) nimmt reversibel Gastmoleküle wie EtOH, MeOH oder *n*PrOH auf. Während der Wirt ohne die Gäste keinen thermischen Spin-Crossover zeigt, induziert ihre Einlagerung einen Spin-Crossover, der von einem der beiden unterschiedlichen Eisenzentren herrührt. Die sorbierten Gastmoleküle (Alkohole) führen nicht nur zu einer Verzerrung der Struktur des Netzwerks, sondern gehen zudem mit einem der beiden Eisenzentren Wasser-

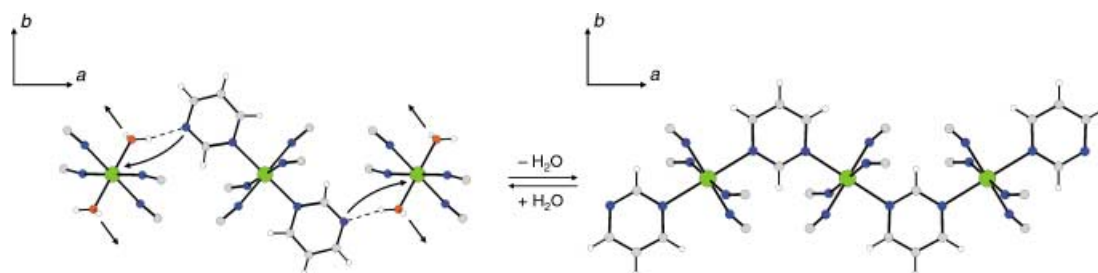
stoffbrückenbindungen über die koordinierten Thiocyanatliganden ein, womit die Veränderung der elektronischen Eigenschaften erklärt werden kann.

Real und Mitarbeiter berichteten nun über ein multifunktionelles Material, das alle interessanten Eigenschaften von Spin-Crossover-Materialien mit Hysterese zeigt, darüber hinaus aber auch eine reversible Dehydratisierungs/Rehydratisierungsreaktion im Kristall aufweist, die die kritischen Spinübergangstemperaturen drastisch beeinflusst.<sup>[11]</sup> Die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{OH}_2)\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1-M**, pmd = Pyrimidin, M = Ag: **1-Ag**, M = Au: **1-Au**) enthalten jeweils zwei unterschiedliche Eisenzentren, Fe1 und Fe2. Beide Eisenzentren sind durch die Stickstoffatome von vier  $\text{CN}^-$ -Liganden koordiniert. Abgesättigt werden ihre Koordinationsumgebungen durch zwei einzählige Pyrimidinliganden in *trans*-Stellung (Fe1) bzw. durch zwei Wassermoleküle (Fe2). Die Eisenzentren sind durch  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Die Kristallstruktur lässt sich als drei identische, ineinander verwobene Netzwerke beschreiben, die nur schwach wechselwirken.

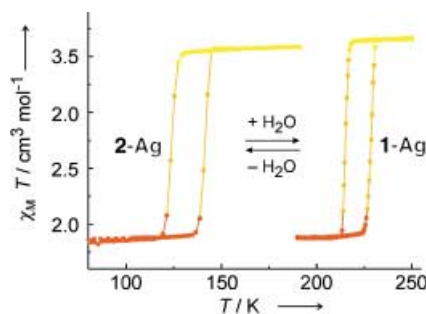
Beide Verbindungen **1-M** weisen einen Spin-Crossover mit Hysterese auf (**1-Ag**:  $T_c^\downarrow = 215$ ,  $T_c^\uparrow = 223$  K; **1-Au**:  $T_c^\downarrow = 163$ ,  $T_c^\uparrow = 171$  K). Mit dem Spin-Crossover verbunden ist eine Farbänderung von Gelb (HS) nach Tiefrot (LS). Diese Spin-Crossover-Eigenschaften machen **1-Ag** und **1-Au** bereits zu interessanten Materialien, jedoch kommt eine bemerkenswerte Eigenschaft als Folge ihres nanoporösen Charakters hinzu: Durch Erwärmen oder durch Verringern des Drucks werden die nichtkoordinierten und die koordinierten Wassermoleküle vollständig ent-

fernt (**2-M**). Obwohl die Einkristallinität der Verbindungen bei dieser Dehydratisierung verloren geht, konnte die Struktur von **2-Au** in einer strukturanalytischen Meisterleistung anhand von Röntgenpulverdaten<sup>[12]</sup> bestimmt werden! Die beiden vorher an Fe2 koordinierten Wassermoleküle sind nicht mehr vorhanden, was zu einer ungünstigen Vierfachkoordination an Fe2 führen würde. Jedoch ist der an Fe1 einzählige gebundene Pyrimidinligand geometrisch derart günstig angeordnet, dass die in **1-M** nichtkoordinierten Stickstoffatome von zwei unabhängigen Pyrimidinmolekülen die vakant gewordenen Koordinationsstellen an Fe2 besetzen und somit Pyrimidin als Brückenligand zwischen Fe1 und Fe2 fungiert (Abbildung 1). Diese nun verbrückten Eisenzentren waren vorher Bestandteil unabhängiger Netzwerke, sodass aus den drei ineinander verwobenen Netzwerken in **1-Au** durch die Kristallreaktion ein dreidimensionales Netzwerk in **2-Au** wurde. Diese Festkörperreaktion ist vollkommen reversibel: In einer wasserhaltigen Atmosphäre bildet sich die hydratisierte Phase aus der dehydratisierten Phase zurück.

Diese Änderung der dreidimensionalen Anordnung und damit der kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren hat erheblichen Einfluss auf das Spin-Crossover-Verhalten. Während **2-Au** keinen Spin-Crossover mehr aufweist, zeigt **2-Ag** einen Spin-Crossover mit Hysterese bei tieferen Temperaturen als **1-Ag** ( $T_c^\downarrow = 124$ ,  $T_c^\uparrow = 141$  K; Abbildung 2). Durch Dehydratisierung/Hydratisierung hervorgerufene Änderungen von Spin-Crossovers wurden bereits beschrieben.<sup>[13]</sup> Die von Real und Mitarbeitern aufgeklärte reversible Festkörperreaktion im kristallinen Zustand fügt Spin-Crossover-Materialien



**Abbildung 1.** Reversible Ligandenaustauschreaktion im Kristall: Die nichtkoordinierten Stickstoffatome in **1-Au** (links) substituieren die koordinierten Wassermoleküle, die den Kristall verlassen. In **2-Au** (rechts) verbrücken die Pyrimidinliganden zwei Eisenatome.



**Abbildung 2.** Auswirkung der Kristallreaktion auf die Hysterese der magnetischen Eigenschaften von 1-Ag und 2-Ag.

eine weitere Schaltbarkeit hinzu. Für weiter optimierte Systeme mit Hysteresezyklen im Bereich der Raumtemperatur sind Anwendungen als Display- und Speichermaterialien oder auch als neuartige Feuchtigkeitssensoren mit magnetischer Detektion denkbar.

- [1] *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. I–IV* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001–2003**.
- [2] a) J. S. Miller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 27–29; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*,

- 27–29; b) O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140–151.
- [3] R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- [4] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- [5] a) P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054; b) P. Gülich, H. Spiering, A. Hauser in *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Vol II* (Hrsg.: E. I. Solomon, A. B. P. Lever), Wiley-Interscience, New York, **1999**, S. 575–622; c) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67–108.
- [6] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718–728.
- [7] a) O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48; b) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Munoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, *268*, 265–267.
- [8] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [9] a) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021–1023; b) P. J. Langley, J. Hurlinger, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279–291; M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B.

- Chen, T. M. Reeke, M. O’Keeffe, A. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- [10] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765.
- [11] V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3890–3893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3760–3763.
- [12] Einen aktuellen Überblick über die Strukturbestimmung durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie bietet: K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1675–1700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1626–1651.
- [13] a) W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2971–2979; b) E. Codjovi, L. Sommier, O. Kahn, C. Jay, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 503–505; c) Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 857–858; d) O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2559–2566.