

Kristallstrukturbestimmung organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten und Kristallstrukturmodellierung niedrig-dimensionaler Festkörper mit Kraftfeld-Methoden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Christian Buchsbaum
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2011

(D30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin U. Schmidt

2. Gutachter: Prof. Dr. Erich F. Paulus

Datum der Disputation: 15. Februar 2012

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	ix
Hinweise	xi
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Themenstellung	2
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Probenvorbereitung	5
2.1.1 Synthese	5
2.1.2 Kristallitgröße	5
2.1.3 Qualität der Messungen	6
2.2 Indizierung	6
2.2.1 Vorüberlegungen	7
2.2.2 ITO	8
2.2.3 DICVOL	8
2.2.4 TREOR	9
2.3 Strukturlösung	9
2.4 Strukturverfeinerung	11
2.4.1 Intensitätsextraktion	11
2.4.2 RIETVELD-Methode	13
2.4.3 Beurteilung der Verfeinerung	14
2.5 Modellierung	16
2.5.1 DREIDING-Kraftfeld	17
2.5.2 Ladungen nach GASTEIGER und MARSILI	20
3 Bestimmung von Kristallstrukturen organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten	23
3.1 Pigment Red 170	24
3.1.1 Strukturlösung	24
3.1.2 Strukturverfeinerung	25
3.1.3 Zusammenfassung	26

3.2	Pigment Orange 5	32
3.2.1	Strukturlösung	32
3.2.2	Strukturverfeinerung	33
3.2.3	Zusammenfassung	33
3.3	Pigment Yellow 213	37
3.3.1	Strukturlösung	37
3.3.2	RIETVELD-Verfeinerung	38
3.3.3	Zusammenfassung	39
3.4	Pigment-Yellow-101-Derivat	40
3.4.1	Strukturlösung	40
3.4.2	RIETVELD-Verfeinerung	41
3.4.3	Zusammenfassung	42
3.5	RIETVELD-Verfeinerung eines falschen Kristallstrukturmodells	44
3.5.1	„Richtige“ und „falsche“ Kristallstrukturen	44
3.5.2	Chinacridon (Pigment Violet 19)	44
3.5.3	Verfeinerung der „falschen“ Kristallstruktur	45
3.5.4	Diskussion	45
3.5.5	Zusammenfassung	47
3.6	(CF ₃) ₂ -Thiazinindigo	49
3.6.1	Strukturlösung	49
3.6.2	RIETVELD-Verfeinerung	50
3.6.3	Modellierung	50
3.6.4	Zusammenfassung	52
3.7	Thiazinindigo-Derivate	53
3.7.1	RIETVELD-Verfeinerung	53
3.7.2	Zusammenfassung	56
3.8	Pigment Red 181	60
3.8.1	Thioindigo-Pigmente	60
3.8.2	Strukturlösung I	60
3.8.3	RIETVELD-Verfeinerung I	60
3.8.4	Strukturlösung II	61
3.8.5	RIETVELD-Verfeinerung II	62
3.8.6	Strukturlösung III	64
3.8.7	RIETVELD-Verfeinerung III	65
3.8.8	Kristallstruktur	65
3.8.9	Zusammenfassung	67
4	Modellierung von Kristallstrukturen mit Kraftfeld-Methoden	71
4.1	Hintergrund der Untersuchungen	71
4.2	Kraftfeld-Entwicklung	72
4.3	Modelle	72
4.3.1	Fe(II)-Triazol	72
4.3.2	Cu(II)-Koordinationspolymer	73
4.4	Zusammenfassung	74

5	Zusammenfassung	77
A	Bibliographie	81
A.1	Eigene Veröffentlichungen	81
A.2	Literatur	82
A.3	Eigener Beitrag zu den Veröffentlichungen	86
B	Eigene Veröffentlichungen	89
B.1	Pigment Red 170 (deutsch)	89
B.2	Pigment Red 170 (englisch)	90
B.3	Pigment Orange 5	91
B.4	Pigment Yellow 213	96
B.5	Pigment Yellow 101	108
B.6	RIETVELD-Verfeinerung einer falschen Kristallstruktur	116
B.7	(CF ₃) ₂ -Thiazinindigo	124
B.8	Thiazinindigo-Derivate	131
B.9	Modellierung eines Spin-Crossover-Vorgangs	142
B.10	Ab-initio-Modellierungen	156
B.11	Cu-basierte Polymerverbindungen	164
C	Lebenslauf	183
C.1	Vollständige Auflistung der eigenen Veröffentlichungen	184
C.1.1	Eigene Veröffentlichungen	184
C.1.2	Veröffentlichungen außerhalb dieser Dissertation	185
C.1.3	Posterbeiträge	185
D	Akademische Lehrer	187
E	Eidesstattliche Erklärung	189

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zur Definition des Inversionswinkels Ψ_1	19
3.1	Molekülstruktur von Pigment Red 170 und Derivaten.	24
3.2	Pulverdiagramme von α -Pigment Red 170 und Derivaten.	27
3.3	Pulverdiagramme einer lückenlosen Mischkristallreihe von Pigment Red 170 und Me-Pigment Red 170.	28
3.4	Vergleich der RIETVELD-Verfeinerungen von Pigment Red 170, F-Pigment Red 170, Cl-Pigment Red 170, Br-Pigment Red 170 und NO_2 -Pigment Red 170.	29
3.5	Kristallstruktur des Methyl-Derivates von Pigment Red 170, Blick senkrecht zur 2_1 -Achse.	30
3.6	Kristallstruktur des Methyl-Derivates von Pigment Red 170, Blickrichtung [001].	31
3.7	Molekülstruktur von Pigment Orange 5.	32
3.8	RIETVELD-Plot von Pigment Orange 5.	34
3.9	Kristallstruktur von Pigment Orange 5, Blick entlang [001].	35
3.10	Kristallstruktur von Pigment Orange 5, Blick entlang $[0\bar{4}1]$	36
3.11	Struktur von Pigment Yellow 213.	37
3.12	Struktur von Pigment Yellow 101 und dem in dieser Arbeit untersuchten Derivat.	40
3.13	RIETVELD-Plot des Derivates von Pigment Yellow 101.	42
3.14	Struktur von Pigment Violet 19 (Chinacridon).	44
3.15	Pulverdiagramme von Pigment Violet 19 mit „richtiger“ und „falscher“ Indizierung.	47
3.16	Simulierte Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme von Pigment Violet 19.	48
3.17	Struktur von $(\text{CF}_3)_2$ -Thiazinindigo.	49
3.18	Struktur von Thiazinindigo und den in dieser Arbeit untersuchten Derivaten.	53
3.19	Vergleich der Pulverdiagramme der untersuchten Thiazinindigo-Derivate.	57
3.20	Darstellung der konstruierten Fehlordnungsmodelle für Cl-THI.	58
3.21	Simulierte Pulverdiagramme der Modelle 1, 2 und 3/4 des Mono-chlor-Derivates von Thiazinindigo.	59
3.22	Struktur dreier Thioindigo-Pigmente.	60
3.23	Röntgen-Pulverdiagramm von Pigment Red 181.	61
3.24	RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung I mit GSAS.	61
3.25	Vergleich der LE BAIL-Fits von Pigment Red 181.	63
3.26	RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung II mit TOPAS.	64

3.27	RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung III mit TOPAS.	67
3.28	RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung III mit GSAS.	67
3.29	Kristallstruktur von Pigment Red 181, Blickrichtung [010].	68
3.30	Kristallstruktur von Pigment Red 181, Blickrichtung [100].	69
3.31	Vergleich der Kristallstruktur von Pigment Red 181 aus der Verfeinerung mit GSAS und der Verfeinerung mit TOPAS.	70
4.1	Struktur von Fe-triazol-Verbindungen.	73
4.2	Kristallstrukturmodell von Fe-triazol mit F ⁻ als Gegenion.	75
4.3	Struktur von CuCCP.	76
4.4	Kristallstrukturmodell von CuCCP.	76

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Restraints bei RIETVELD-Verfeinerungen.	15
3.1	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen von Pigment Red 170 und Derivaten.	25
3.2	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von Pigment Orange 5.	33
3.3	Vergleich der Gitterkonstanten von Pigment Yellow 213 aus Elektronenbeugung mit den Ergebnissen der RIETVELD-Verfeinerung.	38
3.4	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von Pigment Yellow 213.	39
3.5	Ergebnisse der Indizierung von Pigment Yellow 101.	41
3.6	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung des Derivates von Pigment Yellow 101	42
3.7	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung.	45
3.8	Gitterkonstanten der verschiedenen untersuchten Chinacridon-Phasen.	46
3.9	Ergebnisse der Indizierung von $(CF_3)_2$ -THI mit TREOR. Es wurde eine monokline Elementarzelle ermittelt.	49
3.10	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von $(CF_3)_2$ -THI.	51
3.11	Ergebnisse der Gitterenergie-Minimierungen von Fehlordnungsmodellen des $(CF_3)_2$ -THI.	51
3.12	Vergleich der Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung der Strukturmodelle von CIH-THI.	56
3.13	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen der Thiazinindigo-Derivate.	56
3.14	Ergebnisse der LE BAIL-Fits von Pigment Red 181 mit unterschiedlichen Zellvolumina.	62
3.15	Vergleich von Molekülvolumina nach unterschiedlichen Methoden.	65
3.16	Vergleich der berechneten Molekülvolumina mit den tatsächlichen Volumina.	66
3.17	Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen I, II, III von Pigment Red 181.	66
4.1	Gitterkonstanten der experimentellen Kristallstruktur von CuCCP sowie der mit Kraftfeld-Methoden optimierten Strukturen von CuH ₂ O und CuNH ₃	74

Danksagung

Meinen ausdrücklichen Dank möchte ich

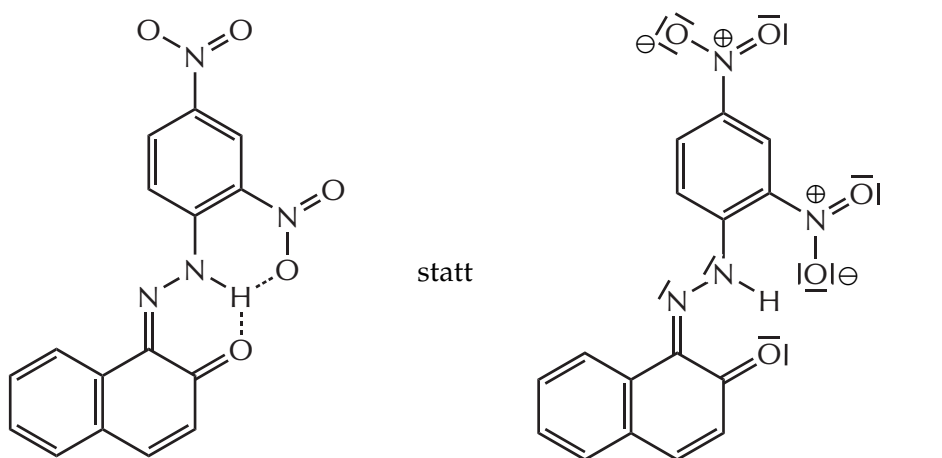
- Professor Dr. Martin U. Schmidt für die fordernde Themenstellung und (manchmal auch fordernde) Betreuung,
- Professor Dr. Erich F. Paulus für das Annehmen der Rolle des Zweitgutachters,
- Edith Alig für die besten Pulverdiagramme,
- meinen Korrekturlesern (die nächsten fünf Personen, bei denen ich nicht sicher bin, wo ich mit dem Danksagen anfangen soll),
- Dr. Lothar Fink,
- Dr. Jürgen Glinnemann,
- Nadine Rademacher,
- Sonja Hammer für Hilfe mit DASH und TOPAS,
- Silke Thoms für das „Kopf-geraderücken“
- und überhaupt dem ganzen Arbeitskreis Schmidt

aussprechen. Besonderer Dank gilt meinen Studenten (mit all ihren Talenten) sowie meinen Praktikanten (vor allem den zuletzt genannten) und nicht zuletzt der Herde (der besten dieser Erde).



Hinweise

Aus Gründen der einfacheren und übersichtlicheren Darstellung wird in dieser Arbeit auf vereinfachte Struktur-/Lewis-Formeln zurückgegriffen, also beispielsweise



Eigene Veröffentlichungen werden durch Voranstellen des Zusatzes „CB“ vor die Nummer des Zitates gekennzeichnet, z. B. [CB1].

Die Zitate am Beginn jedes Kapitels stammen von einem wissenschaftlich auf höchstem Niveau, akribischst und sorgfältigst arbeitenden Beobachter (zwischen)menschlichen Verhaltens, Dr. h. c. Bernhard Victor Christoph Carl von Bülow.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

R_{wp}	gewichteter Profil- R -Wert	} s. Abschnitt 2.4.3
R_{wpb}	gewichteter Profil- R -Wert, untergrundkorrigiert	
R_{exp}	erwarteter R -Wert	
$R_{exp,b}$	erwarteter R -Wert, untergrundkorrigiert	
R_{F2}	R -Wert, Verfeinerung gegen F_{hkl}^2	
χ^2, χ_{red}^2	Gütekriterium	
GoF	Goodness of Fit (Gütekriterium)	
F_{hkl}	Strukturfaktor	
$ F_{hkl} $	Strukturamplitude	
P. R.	Pigment Red	
P. O.	Pigment Orange	
P. V.	Pigment Violet	
P. Y.	Pigment Yellow	
THI	Thiazinindigo	
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	Basisvektoren des direkten Gitters	
a, b, c	Länge der Basisvektoren ($a = \mathbf{a} $ etc.)	
α, β, γ	Winkel zwischen den Basisvektoren	
$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$	Basisvektoren des reziproken Gitters	
a^*, b^*, c^*	Länge der Basisvektoren des reziproken Gitters ($a^* = \mathbf{a}^* $ etc.)	
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	Winkel zwischen den Basisvektoren des reziproken Gitters	
$\mathbf{a}_p, \mathbf{b}_p, \mathbf{c}_p$	Projektionen der Basisvektoren	
V	Volumen der Elementarzelle des direkten Gitters	
V^*	Volumen der Elementarzelle des reziproken Gitters	
λ	Wellenlänge der verwendeten (Röntgen-)Strahlung	
hkl	Indices eines BRAGG-Reflexes	
(hkl)	MILLER-Indices einer Netzebene/Netzebenen-schar	
d_{hkl}	Netzebenen-Abstände	
$[uvw]$	Indices einer Richtung	
EZ	Elementarzelle	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

RG	Raumgruppe
y_i	Zählrate am Punkt i
obs	beobachtet (z. B. in $y_{i,obs}$)
calc	berechnet (z. B. in $y_{i,calc}$)
bkgnd	Untergrund (z. B. in $y_{i,bkgnd}$)
Ph	Phenyl
Me	Methyl
CCP	Copper coordination polymer; in diesem Sinne ist die Bezeichnung „CuCCP“ (Abschnitt 4) ein Pleonasmus, wird jedoch aus Gründen der Konsistenz beibehalten

Zu Beginn werde ich 22 Gedichte aus dem Zyklus *Abschied* lesen, [...] dann acht Balladen aus meiner frühen Schaffensperiode, gefolgt von der Sonettensammlung *Die zwölf Monate*, hierauf drei Kapitel aus dem Roman *Pedokles* und zum Schluss ein Trauerspiel in drei Akten mit dem Titel *Goethe in Halberstadt*. Dann haben wir Gelegenheit, miteinander zu sprechen.

(Loriot)

1 Einleitung

In dieser Arbeit geht es um Kristallstrukturbestimmung und -modellierung ausgewählter organischer Pigmente sowie metallorganischer Polymere. Der feste – und insbesondere kristalline – Zustand der Materie ist von (im wahrsten Sinne des Wortes) tragender und weitreichender Bedeutung für die moderne Wissenschaft, Technologie, den Alltag überhaupt.

Die Kenntnis über den inneren (mikroskopischen) Aufbau des Festkörpers ermöglicht es zunächst, seine (makroskopischen) Eigenschaften zu verstehen. Genannt seien z. B. nicht-lineare optische Eigenschaften, die in der typischen anisotropen Struktur des kristallinen Festkörpers begründet liegen, mechanische Stabilität von Werkstoffen wie Metallen oder Legierungen, aber auch die Eigenschaften von Pigmenten: Was macht eine Substanz zu einem Pigment? Wann ist ein Pigment ein gutes, wann ein weniger gutes Pigment? Die Antworten auf diese Fragen finden sich u. a. in der Kristallstruktur: Packungsdichte, (Schwer-)löslichkeit, etc.

Die Eigenschaften von Substanzen mit sichtbaren Low-Spin–High-Spin-Übergängen lassen sich auch nur verstehen, wenn der innere Aufbau, die Kristallstruktur, bekannt ist. Was geht im Inneren vor, wenn solche Substanzen einem äußeren Einfluss wie beispielsweise Temperaturänderung ausgesetzt werden? Ist es nicht so, dass z. B. ein High-Spin- Fe^{2+} -Ion einen größeren effektiven Radius als ein Low-Spin- Fe^{2+} -Ion hat? Dehnt sich die Kristallstruktur aus, „atmet“ sie?

Die Kenntnis der Kristallstruktur ermöglicht es nicht nur, die Eigenschaften zu verstehen. Umgekehrt ist es auch möglich, diese Eigenschaften gezielt zu manipulieren: Verbesserung der Pigmenteigenschaften durch Herabsetzen der Löslichkeit, Veränderung der elektronischen und magnetischen Kopplungen in niedrig-dimensionalen Polymerketten, um nur zwei zu nennen.

Zum Leidwesen des Chemikers, des Physikers und des Kristallographen besteht in den Eigenschaften, die z. B. Pigmente als „gut“ auszeichnen, das größte Problem: die mangelnde Löslichkeit der Verbindung. Es ist genau diese Eigenschaft, die dafür sorgt, meist keine Einkristalle züchten zu können, massive Schwierigkeiten beim Umkristallisieren zu haben und letztendlich – wenn keine Einkristalle vorliegen – bei der Strukturbestimmung aus Pulverdaten breite, überlappende Reflexe separieren zu müssen.

Dennoch gibt es nützliche und bewährte Methoden, auch aus (sogar nur mäßigen) Pulverdaten eine Kristallstruktur zu lösen. Genannt seien hier quantenchemische Rechnungen, die unter Umständen sehr rechen- und zeitintensiv sein können, oder Krauffeld-Methoden, die zwar nicht sehr exakte, aber immerhin doch brauchbare Ergebnisse mit vertretbarem Zeit-

und Rechenaufwand liefern. Diese Methoden sind insbesondere dann zur Vorhersage von Kristallstrukturen geeignet, wenn das Pulverdiagramm nicht indizierbar ist.

Wenn die Struktur erst gelöst ist, ist die bewährte Methode der Strukturverfeinerung die RIETVELD-Methode.^[1-3] Obwohl oder gerade weil die Methode mittlerweile zu einer „Black-Box“-Methode geworden ist, ist die genaue Analyse und Interpretation der Ergebnisse unabdingbar. Es gibt genügend Beispiele, in denen vermeintlich gute Ergebnisse (struktur-)chemisch sinnlos sind.

1.1 Themenstellung

Pigmente spielen in der Industrie eine wesentliche Rolle. Im Gegensatz zu Farbstoffen sind Pigmente im Anwendungsmedium unlöslich, sie werden feinkristallin dispergiert, um z. B. in Autolacken oder Kunststoffen eingesetzt zu werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen von folgenden Pigmenten bestimmt:

- Pigment Red 170¹: Die Kristallstruktur eines der wichtigsten industriellen Rotpigmente war sehr lange unbekannt. Dies liegt in der kleinen Kristallitgröße und damit den breiten Reflexen begründet. Zusätzlich zum Pigment Red 170 sollten die Kristallstrukturen einiger Derivate bestimmt werden. Über isotype Kristallstrukturen sollen unbekannte Strukturen bestimmt werden.
- Pigment Orange 5: Dieses Pigment wird seit über 100 Jahren industriell produziert. Auch hier war die Kristallstruktur sehr lange unbekannt. Der Ansatz zur Strukturlösung verknüpft „Data-Mining“ mit Kraftfeld-Methoden.
- Pigment Yellow 213: Dieses neue Pigment für wasserlackbasierte Systeme führt den Chemiker und Kristallographen bis an die Grenze der aktuellen Methoden zur Strukturbestimmung. Eine ganze Palette an „Know How“ war nötig, um das Problem anzugehen.
- Ein Derivat von Pigment Yellow 101: Besonders an diesem Pigment ist, dass es Fluoreszenz im Festkörper zeigt. Üblicherweise ist es so, dass Pigmentmoleküle, die in Lösung fluoreszieren, dies im Festkörper nicht tun. Auch hier ist die Kenntnis der Kristallstruktur Voraussetzung für die Erklärung des Phänomens.
- Thiazinindigo und Derivate: Die Kristallstrukturen dieser neuartigen Substanzklasse waren bislang unbekannt. Besonders hervorzuheben ist das $(\text{CF}_3)_2$ -Thiazinindigo, das im Gegensatz zu den meisten anderen Thiazinindigo-Derivaten, die orange bis rot sind, eine gelbe Farbe zeigt.

¹Der „Colour Index“ (C.I., [4]) enthält Daten wie chemische Struktur, Trivialnamen, Handelsnamen und Hersteller über Farbstoffe; es wird unterschieden zwischen Pigmenten (im Anwendungsmedium unlöslich) und Farbstoffen (löslich). Der Name eines Farbstoffes setzt sich nach folgendem Schema zusammen: *C. I. Farbstoffklasse Farbbezeichnung Fortlaufende Nummer*; im Allgemeinen wird der Zusatz *C. I.* nicht erwähnt. Beispielsweise ist Indigo als *C. I. Pigment Blue 66* gelistet.

Zu den genannten Kristallstrukturbestimmungen kommt ein Kapitel mit einer grundsätzlichen Fragestellung: Wo sind die Grenzen der Strukturbestimmung aus Pulverdaten? Wann ist eine Kristallstruktur „richtig“ oder „falsch“?

- Chinacridon: Am Beispiel dieser Verbindung soll gezeigt werden, wie gefährlich es sein kann, sich ausschließlich auf mathematisch definierte Gütekriterien (R -Wert, χ^2) zu verlassen. Noch gefährlicher: Fast jeder (offensichtliche) Fehler in der Struktur kann wegdiskutiert werden.

Das letzte Pigment verknüpft die beiden vorangehenden Punkte.

- Pigment Red 181: Die Kristallstruktur dieses Pigmentes wurde zwar widerspruchsfrei gelöst. Bei der Strukturverfeinerung ergaben sich aber immense Probleme, die auf massive Fehler in der gelösten Struktur deuteten.

Das letzte Kapitel behandelt die Erstellung von Modellstrukturen für niedrig-dimensionale metall-organische Festkörper.

- Eisen-triazol: Diese Substanz zeigt einen deutlich sichtbaren Übergang vom Low-Spin in den High-Spin-Zustand (Farbveränderung). Die Synthese der Verbindung liefert ausnahmslos feinkristalline Pulver; Umkristallisationsversuche blieben erfolglos. Aus diesem Grund soll eine Modellstruktur mithilfe von Kraftfeld-Methoden erzeugt werden, die als Ausgangspunkt für quantenmechanische Rechnungen (Gruppe Valentí/Jeschke, Institut für Theoretische Physik, Universität Frankfurt) dient.
- Kupfer-CCP: An dieser Substanz soll die Kopplung von verbrückten Cu^{2+} -Ionen mit quantenmechanischen Methoden untersucht werden. Die Kristallstruktur der Stammverbindung ist bekannt; für die Kristallstrukturen der (hypothetischen) Derivate sollen sinnvolle Modellstrukturen generiert werden.

Beide Substanzen wurden im Rahmen der Forschergruppe 412 („Spin- und Ladungsträgerkorrelationen in niedrigdimensionalen metallorganischen Festkörpern“) der DFG hinsichtlich elektronischer und magnetischer Eigenschaften untersucht.

Die HS II arbeitet elektronisch mit sechs verschiedenen Programmen, die vorher wahlweise eingespeist werden. [...] Wasserdruck, Temperatur, Enthärter, Spareinstellung, Zielautomatik und Strahlkrümmung.

(Loriot)

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt eine allgemeine Übersicht der theoretischen Grundlagen zu den in dieser Arbeit behandelten Problemen.

Ein Überblick über die nötigen Vorarbeiten bis zum ersten Pulverdiagramm findet sich in Abschnitt 2.1, einen kurzen Einblick in Indizierungsverfahren gibt Abschnitt 2.2, mögliche Vorgehensweisen bei der Strukturlösung werden in Abschnitt 2.3 behandelt, in Abschnitt 2.4.1 wird die Extraktion von Intensitäten beschrieben, Abschnitt 2.4.2 beschäftigt sich mit den Grundlagen der RIETVELD-Methode, abschließend wird in Abschnitt 2.5 auf Modellierung mit Kraftfeld-Methoden eingegangen.

2.1 Probenvorbereitung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten wurden nicht vom Autor dieser Arbeit durchgeführt; dennoch ist es wichtig, einen kurzen Überblick über diese Tätigkeiten zu geben.

2.1.1 Synthese

Am Beginn einer Kristallstrukturbestimmung steht die Synthese der zu untersuchenden Substanz oder – beispielsweise im Fall von Naturstoffen – deren Extraktion. Im Idealfall wird dabei ein Einkristall der Substanz erhalten. Sollte dies nicht der Fall sein, kommen verschiedene Verfahren der Umkristallisation in Frage; dabei besteht allerdings immer die Gefahr, z. B. verschiedene (unerwünschte) Polymorphe zu erhalten.

Liegt die Probe als Pulver vor, sollten erste Experimente dahingehend durchgeführt werden sicherzustellen, dass es sich tatsächlich um die gewünschte Substanz handelt (beispielsweise mit Hilfe von Elementaranalyse, IR-, NMR-Spektroskopie, Bestimmung des Schmelz-/Zersetzungspunktes, TG-DTA, DSC etc.).

Ein anschließend aufgenommenes Pulverdiagramm gibt u. a. Aufschluss über Kristallinität und Reinheit der Probe.

2.1.2 Kristallitgröße

Um die Reflexlagen für die Indizierung, Strukturlösung und Strukturverfeinerung präzise bestimmen zu können, sollten die Reflexe eine geringe Halbwertsbreite haben.

Je kleiner allerdings die Kristallite sind, an denen Beugung stattfindet, desto breiter sind die Reflexe im Pulverdiagramm. Eine Abschätzung über die Domänengrößen der kohärent streuenden Bereiche lässt sich mit der SCHERRER-Formel^[5] treffen:

$$L_{hkl} = p \cdot d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

mit der Kristallitdicke L_{hkl} , der Anzahl der Netzebenen p , dem Netzebenenabstand d_{hkl} , der Wellenlänge der monochromatischen Strahlung λ , der Reflex-Halbwertsbreite β (im Bogenmaß) und dem halben Beugungswinkel θ . Bei K handelt es sich um einen empirischen „Formfaktor“, der für kugelförmige Kristallite ca. 0,89 und für würfelförmige ca. 0,94 beträgt. Bei unbekannter Kristallitform kann $K \approx 0,9$ angesetzt werden.

Zeigt das Pulverdiagramm, dass die Probe eine schlechte Kristallinität aufweist, sollten Versuche unternommen werden, die Probe umzukristallisieren. Mögliche Probleme dabei sind in Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

Ein neu aufgenommenes Pulverdiagramm, das im Idealfall schärfere Reflexe aufweist, zeigt gelungene Kristallisationsversuche.

2.1.3 Qualität der Messungen

Um die Qualität der Messung zu verbessern, empfiehlt sich eine lange Zählzeit pro Winkelschritt. Außerdem ist es sinnvoll, über einen großen Winkelbereich zu messen (möglicherweise finden sich wertvolle Informationen jenseits von $2\theta = 34^\circ$).

Sollten im weiteren Verlauf der Strukturverfeinerung schwierig zu erklärende Probleme auftreten, z. B. nicht anzupassende Reflexe, ist es unter Umständen ratsam, das Pulverdiagramm auf Fremdphasenreflexe zu untersuchen und gegebenenfalls eine neue Messung durchzuführen (s. dazu Abschnitt 3.8).

2.2 Indizierung^[6]

Für das weitere Vorgehen im Rahmen der Kristallstrukturbestimmung ist die Kenntnis der Elementarzelle unabdingbar. Diese Information steckt indirekt in einem Pulverdiagramm: Die Beugung von Röntgenstrahlen in einem Kristall kann als Reflexion an mit Atomen besetzten Netzebenenscharen aufgefasst werden. Die Abstände der Netzebenen zueinander lassen sich aus der BRAGGSchen Gleichung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

(h, k, l nicht teilerfremd) bestimmen. Aus den erhaltenen Netzebenenabständen lassen sich verschiedene mögliche Elementarzellen rekonstruieren. Da es prinzipiell keine „richtige“ Elementarzelle gibt, wurden Konventionen für die Aufstellung einer einheitlichen, „reduzierten“ Zelle eingeführt.

Das Zuordnen bestimmter Indices h, k, l zu Netzebenenscharen zu gemessenen Reflexen wird als Indizierung bezeichnet. Im Falle einer Strukturanalyse aus Einkristalldaten gestaltet sich dieser Vorgang einfach: Die Reflexe sind räumlich getrennt und ihre Intensitäten lassen sich verhältnismäßig einfach bestimmen. Da im Gegensatz dazu die dreidimensionale Information des Einkristallexperiments auf eine Dimension im Pulverexperiment abgebildet wird,

kommt es zu starken Reflexüberlappungen. Je höher der Beugungswinkel 2θ ist, desto stärker ist die Überlappung.

2.2.1 Vorüberlegungen

Das Skalarprodukt eines Vektors \mathbf{r}^* im reziproken Raum mit sich selbst liefert

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}^*)^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 \mathbf{a}^{*2} + k^2 \mathbf{b}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2} + 2hka^*b^* + 2klb^*c^* + 2hla^*c^* \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* \quad , \quad (2.3) \end{aligned}$$

mit dem Abstand der Netzebenen d_{hkl} aus der BRAGG-Gleichung (2.2).

Konventionsgemäß werden folgende Vereinfachungen angewendet:

$$Q_{hkl} = \frac{10^4}{d_{hkl}^2}$$

und

$$\begin{aligned} a_{11} &= 10^4 \cdot a^{*2} \quad ; \\ a_{22} &= 10^4 \cdot b^{*2} \quad ; \\ a_{33} &= 10^4 \cdot c^{*2} \quad ; \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} a_{12} &= 10^4 \cdot 2a^*b^* \cos \gamma^* \quad ; \\ a_{13} &= 10^4 \cdot 2a^*c^* \cos \beta^* \quad ; \\ a_{23} &= 10^4 \cdot 2b^*c^* \cos \alpha^* \quad . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den triklinen Fall

$$Q_{hkl} = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33} + hka_{12} + kla_{23} + hla_{13} \quad . \quad (2.4)$$

Für höhere Symmetrien nimmt (2.4) einfachere Formen an.

Zur Bewertung der Indizierung werden folgende Gütekriterien („Figure of Merit“, FOM) – M_{20} ^[7] und F_N ^[8] – definiert:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \cdot \langle Q \rangle \cdot N_{20}} \quad , \quad (2.5)$$

wobei Q_{20} den Wert Q für den 20. beobachteten Reflex bezeichnet, $\langle Q \rangle$ die durchschnittliche Abweichung der beobachteten von den berechneten Q -Werten für die 20 indizierten Reflexe und N_{20} die Anzahl berechneter Reflexe bis zum d -Wert, der Q_{20} entspricht.

Je kleiner $\langle Q \rangle$, desto größer ist M_{20} und umso wahrscheinlicher ist es, die „richtige“ Indizierung gefunden zu haben. Indizierungen werden als annehmbar angesehen, wenn nicht mehr als zwei Reflexe unindiziert sind und $M_{20} > 10$ ist.

Für F_N gilt

$$F_N = \frac{1}{\langle |\Delta 2\theta| \rangle} \cdot \frac{N}{N_{\text{poss}}} \quad (2.6)$$

wobei $\langle |\Delta 2\theta| \rangle$ die durchschnittliche absolute Abweichung der gemessenen von den berechneten Reflexlagen 2θ bezeichnet und N_{poss} die Anzahl der möglichen Reflexe bis zum N -ten beobachteten Reflex.

Ähnlich wie für M_{20} gilt auch bei F_N , dass für kleine $\langle |\Delta 2\theta| \rangle$ ein großer Wert für F_N erhalten wird; je größer F_N , desto wahrscheinlicher ist es, die „richtige“ Indizierung erhalten zu haben.

2.2.2 ITO

Für die Indizierung mit ITO^[9] wird der reziproke Raum in Zonen unterteilt, hier exemplarisch $hk0$, was gleichbedeutend mit einer Ebene durch den Ursprung ist. Aus (2.4) folgt damit

$$Q_{hk0} = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + hka_{12} \quad (2.7)$$

Ziel des ITO-Algorithmus' ist es nun, möglichst viele Punkte in einer Zone zu finden, wobei zwei Q -Werte, z. B. $Q' = Q_{100}$ und $Q'' = Q_{010}$ ausgewählt werden und zwei Vektoren des reziproken Gitters, \mathbf{a}^* und \mathbf{b}^* mit $|\mathbf{a}^*| = \frac{1}{d'}$ und $|\mathbf{b}^*| = \frac{1}{d''}$, repräsentieren. Daraus ergibt sich

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{d'}\right)^2 + \left(\frac{k}{d''}\right)^2 + 2\left(\frac{h}{d'}\right)\left(\frac{k}{d''}\right)\cos\gamma^* \quad (2.8)$$

mit $\gamma^* = \angle(\mathbf{a}^*; \mathbf{b}^*)$ und weiterhin

$$Q_{hk0} = h^2 \cdot Q_{100} + k^2 \cdot Q_{010} + 2hk \cdot \sqrt{Q_{100} \cdot Q_{010}} \cdot \cos\gamma^* \quad (2.9)$$

Mit

$$R = 2 \cdot \sqrt{Q_{100} \cdot Q_{010}} \cdot \cos\gamma^* \quad (2.10)$$

und Einsetzen in und Umformung von (2.9) ergibt sich

$$R = \frac{-(h^2 \cdot Q_{100} + k^2 \cdot Q_{010} - Q_{hk0})}{hk} \quad (2.11)$$

Alle beobachteten Q_{hkl} und verschiedene h bzw. k werden in (2.11) eingesetzt. Dadurch wird eine große Anzahl von Werten für R erhalten; einige der erhaltenen R -Werte werden innerhalb geeigneter Fehlergrenzen gleich groß sein. Je häufiger ein Wert R vorkommt, desto wichtiger ist die entsprechende Zone.

Nach der Zonensuche folgt die Suche nach Zonenpaaren mit gemeinsamer Zonenachse sowie die Bestimmung der Winkel zwischen gefundenen Zonen. Eine Modifikation durch VISSER berücksichtigt die Symmetrie des reziproken Raumes.^[10]

2.2.3 DICVOL

Die Funktionsweise von DICVOL^[11,12] beruht auf der Methode der sukzessiven Dichotomie und wird hier kurz an einem Beispiel für eine kubische Suche erläutert. Der Algorithmus von DICVOL arbeitet nicht im reziproken, sondern im direkten Raum.

Die Gitterkonstante a kann einen beliebigen Wert zwischen einem Minimalwert a_{\min} und einem Maximalwert a_{\max} annehmen. Die Schrittweite sei $p = 0,5 \text{ \AA}$. Das Intervall für die a -Achse lässt sich als $[(a_{\min} + np), (a_{\min} + (n + 1) \cdot p)]$ formulieren. Für jedes Intervall ergeben sich folgende Grenzen für Q (Untergrenze $Q_{\min,hkl}$, Obergrenze $Q_{\max,hkl}$):

$$Q_{\min,hkl} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{[a_{\min} + (n + 1) \cdot p]^2} \quad (2.12)$$

und

$$Q_{\max,hkl} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{[a_{\min} + np]^2} \quad (2.13)$$

Werden innerhalb der Fehlergrenzen ΔQ_{obs} für alle beobachteten Werte Q_{obs} MILLERSche Indices hkl gefunden, für die

$$Q_{\min,hkl} - \Delta Q_{\text{obs}} \leq Q_{\text{obs}} \leq Q_{\max,hkl} + \Delta Q_{\text{obs}} \quad (2.14)$$

gilt, wird das Intervall $[(a_{\min} + np), (a_{\min} + (n + 1) \cdot p)]$ in zwei gleiche Teile geteilt und die Prozedur bis zu sechs mal wiederholt.

Die Suche geht von Kristallsystemen mit hoher bis zu solchen mit niedriger Symmetrie.

2.2.4 TREOR

Die Indizierung mit TREOR^[13] beruht auf der Variation der MILLERSchen Indices der Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln 2θ . Diesen Reflexen werden vorläufige Indices zugewiesen, um die Elementarzelle zu ermitteln.

Grundlage für die Berechnungen ist Gl. (2.4). Die MILLERSchen Indices hkl , die gesuchten a_{ij} und die bekannten Q_{hkl} (für Reflexe bei kleinen 2θ) lassen sich als Matrizen \mathbf{M} , \mathbf{A} und \mathbf{Q} schreiben. Um die a_{ij} zu bestimmen, muss folgendes lineare Gleichungssystem gelöst werden:

$$\mathbf{MA} = \mathbf{Q} \quad (2.15)$$

Der Algorithmus von TREOR wird ergänzt durch empirisch ermittelte Parametersätze, die Erfahrungen und Ergebnisse aus früheren Indizierungen widerspiegeln.

2.3 Strukturlösung

Ist die Elementarzelle bekannt, ist zu ermitteln, wie die Atome in ihr liegen; dabei ist eine Abweichung von den „tatsächlichen“ Atomlagen erlaubt. Diese Abweichung wird im Verlauf der Verfeinerung minimiert. Es sollte auch zunächst ermittelt werden, wie viele Formeleinheiten Z in der Elementarzelle enthalten sind. Dazu bietet es sich an, das Volumen der Elementarzelle mit den (abgeschätzten) Atomvolumina^[14] in Beziehung zu setzen (s. auch Abschnitt 3.2, 3.6 und besonders 3.8).

Ein Strukturmodell kann beispielsweise durch Gitterenergie-Minimierung erhalten werden:

Das Programm CRYSCA^[15] verwendet den Ausdruck

$$E_{\text{Gitter}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(-A_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} e^{-C_{ij} r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + E_{\text{intramol}} \quad (2.16)$$

zur Berechnung der Gitterenergie. Dabei bedeuten

i :	alle Atome eines Referenzmoleküls,
j :	alle Atome aller anderen Moleküle,
r_{ij} :	Atom-Atom-Abstände,
A, B, C :	VAN-DER-WAALS-Parameter,
q :	Atomladungen,
$\epsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s/(V m)}$	elektrische Feldkonstante,
$\epsilon = 1$,	
E_{intramol} :	intramolekulare Energie.

Das Programm POWDERCRYST^[16] verknüpft Gitterenergie-Minimierung und Vergleich des simulierten mit dem experimentellen Pulverdiagramm. Dabei werden die integralen Intensitäten miteinander verglichen. Auf diese Weise lassen sich z. B. vertauschte Reflexe zuverlässig erkennen. Als Eingabe werden lediglich ein Strukturmodell sowie ein Standard-Laborpulverdiagramm benötigt. Eine vorherige Indizierung ist nicht nötig. Die Gitterenergie wird mit dem Programm FLEXCRYST^[17,18] berechnet. FLEXCRYST greift dabei auf trainierte Potentiale^[19] zurück: Aus Datenbanken wie der Cambridge Structural Database (CSD)^[20,21] oder der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)^[22,23] wird mittels Data-Mining ein Satz an Kraftfeld-Parametern abgeleitet. Die zu verwendenden Strukturfragmente werden aus den jeweils vorgegebenen Molekülen ermittelt. Um Rechenzeit zu sparen, werden die Optimierungen in den statistisch häufigsten Raumgruppen durchgeführt.

Eine weitere häufig genutzte Herangehensweise besteht darin, nach potentiell isotypen Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur zu suchen: Sind Reflexlagen und -intensitäten im Pulverdiagramm einer ähnlichen Verbindung vergleichbar mit dem der bekannten Verbindung unbekannter Struktur, liegt die Vermutung nahe, dass beide Kristallstrukturen isotyp sind, d. h. ähnliche Gitterkonstanten und ähnliche Packungen der Moleküle aufweisen (s. Abschnitte 3.1 und 3.7).

Ein weiterer Beleg für die Isotypie zweier Verbindungen ist die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe. Dabei werden die Verbindungen bekannter und unbekannter Struktur in veränderlichen Verhältnissen zur Kristallisation gebracht. Jeweils gemessene Pulverdiagramme zeigen dann untereinander vergleichbare Reflexlagen und -intensitäten (Abschnitt 3.1).

Am Ende der Strukturlösung steht im Idealfall eine Kristallstruktur mit niedriger Energie und einem simulierten Pulverdiagramm, das in etwa dem gemessenen entspricht. „In etwa“ bedeutet hierbei sehr oft keine mathematisch exakt beschreibbare Übereinstimmung, sondern in der Regel eine Beurteilung des Experimentators anhand von subjektiven Kriterien.

Bemerkenswert ist, dass in dieser Arbeit auf die „klassischen“ Methoden der Strukturlösung (PATTERSON-Methode,^[24] direkte Methoden^[25,26]) sowie auf die aktuellen „Charge Flipping“-^[27,28] und „Realraum“- (Simulated-Annealing-) Methoden^[29] verzichtet werden konnte, außer beim dritten Versuch zu Pigment Red 181 (Abschnitt 3.8). Alle anderen Kristallstrukturlösungen wurden mittels Kraftfeld-Methoden durchgeführt.

2.4 Strukturverfeinerung

Zeigt sich durch Vergleich des experimentellen mit dem simulierten Pulverdiagramm, dass die ermittelte Kristallstruktur im Wesentlichen stimmt, folgt der Schritt der Kristallstrukturverfeinerung.

Während aus den Reflexlagen die Gitterkonstanten ermittelt werden, lassen sich aus den Reflexintensitäten die Atompositionen innerhalb der Elementarzelle bestimmen.

Durch Anpassung von Parametern wie Gitterkonstanten, Atompositionen, atomaren Auslenkungsparametern, Reflexprofilen etc. soll dabei eine optimale Anpassung des simulierten Pulverdiagramms an die experimentellen Daten erreicht werden.

Am Ende einer erfolgreichen Verfeinerung gilt die Kristallstruktur als bestimmt.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Begriffe wie „richtige“ oder „falsche“ Kristallstruktur unangebracht sind, da lediglich eine Struktur ermittelt wird, die das Experiment erklärt (s. auch Abschnitte 2.4.3 und 3.5).

Die RIETVELD-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden teilweise mit GSAS,^[30,31] teilweise mit TOPAS^[32] durchgeführt.

2.4.1 Intensitätsextraktion

Die Extraktion von Intensitäten ist im Fall einer Einkristall-Messung eine leichte Aufgabe. Bei Messungen an Kristallpulvern allerdings kommt es zu erheblichen Reflexüberlappungen in den Pulverdiagrammen.

Da die Informationen über Atompositionen und Auslenkungsparameter in den integralen Intensitäten stecken, ist es essentiell, die Flächen – insbesondere von überlappenden Reflexen – exakt zu ermitteln.

Es gibt zwei etablierte Verfahren, um Intensitäten ohne Strukturmodell aus Pulverdiffraktogrammen zu extrahieren.

LE BAIL-Methode

Die Fläche eines BRAGG-Reflexes, d. h. seine Intensität I_{hkl} , ist proportional zum Quadrat der Strukturamplitude $|\mathbf{F}_{hkl}|$:

$$I_{hkl} \sim |\mathbf{F}_{hkl}|^2 \quad . \quad (2.17)$$

Der Ansatz von LE BAIL geht davon aus, dass sämtliche integralen Intensitäten zu Beginn gleich sind, genauer gesagt: Die Erwartungswerte der Flächen benachbarter BRAGG-Reflexe sind gleich.^[33]

Die Fläche A eines beliebigen Reflexes m in einem Satz von N überlappenden Reflexen lässt sich mit dem Ausdruck

$$A_{m,obs}^{(r+1)} = \sum_i \frac{A_{m,obs}^{(r)} \cdot q_{m,i}}{\sum_{n=1}^N A_{n,obs}^{(r)} \cdot q_{n,i}} \cdot (y_{i,obs} - y_{i,bkgnd}) \quad (2.18)$$

rekursiv berechnen; dabei ist im ersten Rekursionsschritt ($r = 1$) $A_{n,obs}^{r=1} = 1$. Weiter gilt $A = j \cdot |\mathbf{F}_{hkl}|^2$, wobei in j die Reflexmultiplizität eingeht und $|\mathbf{F}_{hkl}|$ die Strukturamplitude bezeichnet.

$q_{m,i}$ enthält Lorentz-Polarisations-, Absorptions- und Extinktionsterme für den m -ten Reflex am i -ten Messpunkt.

Als Zusatzbedingung muss noch gelten, dass in einem Bereich überlappender Reflexe die Summe der Intensitäten aller Reflexe der Summe der gemessenen Intensitäten entsprechen muss:

$$\sum_h A_{h,obs} = \sum_i (y_{i,obs} - y_{i,bkgnd}) \quad . \quad (2.19)$$

Isolierte Reflexe zeigen bereits nach einer Iteration konvergierende Flächeninhalte. Bei überlappenden Reflexen sind mehrere Iterationen nötig. In der Regel wird nach wenigen Zyklen Konvergenz erreicht, dabei sind die Startwerte teilweise beliebig wählbar.

Schwierigkeiten, d. h. Instabilitäten, können auftreten, wenn beispielsweise der Untergrund zu hoch angesetzt wird und die überlappenden Reflexe ohnehin eine bereits vergleichsweise geringe Intensität aufweisen. In einem solchen Fall zeigt die LE BAIL-Methode chaotisches Verhalten ohne Konvergenz.

Ein Grund, warum die LE BAIL-Methode erfolgreich und weit verbreitet ist, liegt darin, dass die Integration des Verfahrens in RIETVELD-Programme leicht vonstatten geht, und dass auf diese Art und Weise mit hoher Zuverlässigkeit Strukturamplituden aus einem Diffraktogramm extrahiert werden können.

PAWLEY-Methode

Die PAWLEY-Methode benötigt ebenso wie die LE BAIL-Methode kein Strukturmodell. Sämtliche Parameter, die die Reflexfläche beeinflussen (Atompositionen, Auslenkungsparameter etc.), fallen demzufolge weg. Stattdessen wird die Reflexfläche selbst als verfeinerbarer Parameter behandelt; Reflexlagen sowie Reflexprofilform (also Parameter unabhängig von der Reflexfläche) dagegen werden wie bei der RIETVELD-Methode verfeinert.^[34]

Die Modellfunktion, die der PAWLEY-Verfeinerung zu Grunde liegt, lässt sich als

$$M_i = y_{i,bkgnd} + \sum_{k_i} A_k q_{k,i} \quad (2.20)$$

formulieren. Dabei bedeutet A_k die Fläche des k -ten Reflexes, die zum i -ten Messpunkt beiträgt, $q_{k,i}$ wird im vorigen Abschnitt (LE BAIL-Methode) erläutert.

Die Strukturamplituden lassen sich durch Minimieren der Summe der gewichteten Differenzen zwischen experimentellen Daten und Modellfunktion

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,obs} - M_i)^2 \quad (2.21)$$

gewinnen.

Der Nachteil der PAWLEY-Methode ist, dass größere Modifikationen in bestehende RIETVELD-Programme nötig sind. Außerdem kann die PAWLEY-Verfeinerung misslingen, wenn zwei oder mehr Reflexe fast vollständig überlappen.

2.4.2 RIETVELD-Methode

Die RIETVELD-Methode^[1-3] wurde zunächst auf Pulveraufnahmen aus Neutronenbeugungsexperimenten angewendet, da sich die auftretenden Reflexe als einfache GAUSS-Kurven beschreiben lassen. Die mathematische Beschreibung des Reflexprofils bei entsprechenden Röntgenexperimenten ist weitaus komplizierter, so dass diese Methode erst einige Jahre später angepasst wurde.

Mathematische Grundlagen

Im Gegensatz zu Methoden, die sich mit der Verfeinerung der Profilkurven beschäftigen, ist das Ziel der RIETVELD-Methode die Verfeinerung der Kristallstruktur. Verfeinert werden dabei Parameter, die vom Strukturmodell (Gitterkonstanten, Atompositionen etc.), von Probeneffekten (Transparenz etc.) und von der Messausrüstung (Blenden etc.) abhängen.

Jeder Messpunkt wird als Reflex mit bestimmter Intensität aufgefasst. Auf diese Weise erhält man eine weitaus höhere Zahl an Beobachtungen und damit auch ein ähnlich gutes Beobachtungs/Parameter-Verhältnis wie im Fall einer Einkristallmessung.

Mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird die jeweilige Größe M

$$M = \sum w_i (y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{calc}})^2 \quad , \quad (2.22)$$

mit dem Gewichtungsfaktor $w_i = \frac{1}{\sigma_{y_{i,\text{obs}}}^2}$, der gemessenen Intensität $y_{i,\text{obs}}$, der berechneten Intensität $y_{i,\text{calc}}$, so lange minimiert, bis die beste Anpassung des simulierten an das gemessene Pulverdiagramm erreicht wird. Der Gewichtungsfaktor w_i sorgt dafür, dass Messpunkte mit größerer Standardabweichung ($\sigma_{y_{i,\text{obs}}}$) weniger stark berücksichtigt werden als solche mit kleinerer.

Als Ergebnis der Minimierungszyklen erhält man einen Satz von Gleichungen, die die Ableitungen der berechneten Intensitäten $y_{i,\text{calc}}$ beinhalten. Zur Lösung der Gleichungen werden die Elemente der quadratischen Matrix \mathbf{M} benötigt:

$$\mathbf{M}_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[(y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{calc}}) \frac{\partial^2 y_{i,\text{calc}}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{i,\text{calc}}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{i,\text{calc}}}{\partial x_k} \right) \right] \quad , \quad (2.23)$$

wobei x_j und x_k jeweils verfeinerbare Parameter beschreiben. Üblicherweise wird der Term $(y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{calc}})$ vernachlässigt.

Die Anzahl der Spalten (bzw. Zeilen) der entstandenen Matrix gibt dabei die Anzahl der Parameter an, die verfeinert werden. Die Funktion, die die Residuen berechnet, ist nicht-linear und muss approximiert werden. Dazu werden die Werte der zu verfeinernden Parameter x_k leicht variiert und es resultiert

$$\Delta x_k = \sum_j \mathbf{M}_{jk}^{-1} \frac{\partial M}{\partial x_j} \quad . \quad (2.24)$$

Die berechneten Variationen werden solange auf die Startwerte angewendet, bis die Änderungen unter einen gewissen Grenzwert fallen. Das Verfahren erzeugt bei jedem Schritt ein verbessertes Strukturmodell.

Ist das Ausgangsstrukturmodell von nicht allzu guter Qualität, besteht die Gefahr, dass die Verfeinerung nicht das globale Minimum erreicht, sondern in einem lokalen Minimum endet,

oder dass die Änderungen der Parameter divergieren. Eine hohe Stabilität der Verfeinerung lässt sich mit Restraints oder Constraints erreichen, wie im Folgenden erläutert wird.

Verfeinerung mit Restraints

Ein grundlegendes Problem bei der Strukturbestimmung aus Pulverdaten liegt in der Unterbestimmtheit des Verhältnisses von Beobachtungen zu zu verfeinernden Parametern. Um zu einer erfolgreichen Verfeinerung zu gelangen, muss dieses Verhältnis deutlich überbestimmt sein. Man kann diesen Zustand dadurch erreichen, dass man „Beobachtungen“ vorgibt, indem man bekannte Größen wie Bindungslängen und -winkel in der Verfeinerung einsetzt.

Restraints haben die Eigenschaft, dass mit ihnen eine Bedingung vorgegeben wird, die einem idealen Wert angenähert ist und eine definierte Abweichung haben darf (Constraints müssen die vorgegebenen Bedingungen exakt erfüllen).

Durch einen vorgegebenen Gewichtungsfaktor wird bei der Verfeinerung der Idealwert erzwungen. Zu Beginn wird dieser Gewichtungsfaktor sehr hoch angesetzt, kann aber üblicherweise im weiteren Verlauf verringert werden.

Mathematisch beschrieben wird das Verfahren analog der Minimierung der Modellfunktion M bei der oben aufgeführten RIETVELD-Methode:

$$M_{\text{Restr}} = \sum_{\text{Restr}} w_i (y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{calc}})^2 \quad . \quad (2.25)$$

$y_{i,\text{obs}}$ beschreibt den idealen Wert und $y_{i,\text{calc}}$ den berechneten für den jeweiligen Restraint.

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über mögliche Restraints einschließlich der jeweils zu verfeinernden Modellfunktion.

Die Addition der Einzelbeiträge ergibt die gesamte Minimierungsgröße

$$M_{\text{Ges}} = M + f_{\text{BL}} \cdot M_{\text{BL}} + f_{\text{BA}} \cdot M_{\text{BA}} + f_{\text{SOF}} \cdot M_{\text{SOF}} + f_{\text{PG}} \cdot M_{\text{PG}} \quad . \quad (2.26)$$

Die Koeffizienten f stellen jeweils zusätzliche Gewichtungsfaktoren dar. Zu Beginn einer Strukturverfeinerung werden diese in der Regel auf große Werte gesetzt, was zur Folge hat, dass das Modell im Wesentlichen von den Restraints dominiert wird.

Der Vorteil dabei ist, dass die Struktur starr bleibt und die Verfeinerung stabil läuft. Der Nachteil besteht darin, dass die Gütekriterien (Abschnitt 2.4.3) hohe Werte annehmen. Im weiteren Verlauf der Verfeinerung lassen sich die Gewichtungsfaktoren f so weit senken (im Idealfall auf 0), dass sie ohne nennenswerten Einfluss der Restraints stabil läuft.

2.4.3 Beurteilung der Verfeinerung

Zur Beurteilung der Qualität einer Verfeinerung lassen sich Gütekriterien (R -Werte, „Goodness of Fit“, χ^2) formulieren.¹ Es existieren zahlreiche verschiedene dieser Kriterien, die mehr oder weniger sinnvoll anzuwenden sind (s. [35] sowie Abschnitt 3.5)

¹Gelegentlich findet sich auch der Ausdruck χ_{red}^2 statt χ^2 . Üblicherweise bezeichnen beide Größen denselben Sachverhalt.

Tabelle 2.1: Typische Restraints bei RIETVELD-Verfeinerungen. A, B, C bezeichnen beliebige Atome, \mathbf{v} steht für den Bindungsvektor zwischen zwei Atomen; bei den Besetzungszahlen gibt m_i die Multiplizität der Lage an, f_i die Besetzung und s_i einen vom Nutzer vorgegebenen Skalierungsfaktor.

Restraint	Modellfunktion	Größe
Bindungslänge (BL) d_i	$M_{BL} = \sum_{i=1}^{N_{BL}} w_i (d_{i,obs} - d_{i,calc})^2$	$d_i = \mathbf{v}_{AB} $
Bindungswinkel (BA) α_i	$M_{BA} = \sum_{i=1}^{N_{BA}} w_i (\alpha_{i,obs} - \alpha_{i,calc})^2$	$\alpha_i = \arccos\left(\frac{\mathbf{v}_{BA} \cdot \mathbf{v}_{BC}}{ \mathbf{v}_{BA} \cdot \mathbf{v}_{BC} }\right)$
Planargruppen (PG) p_i	$M_{PG} = \sum_{i=1}^{N_{PG}} w_i (p_{i,obs} - p_{i,calc})^2$	Minimiert werden die Abstände der Atome von der besten Ebene, definiert durch die Atome der Planargruppe
Besetzungsfaktoren (SOF) o_i	$M_{SOF} = \sum_{i=1}^{N_{SOF}} w_i (o_{i,obs} - o_{i,calc})^2$	$o_i = \sum_{i=1}^N m_i f_i s_i$

Ein sinnvoller R -Wert folgt beispielsweise unmittelbar aus der zu minimierenden Modellfunktion M (2.22); durch Normierung auf die Summe der gewichteten Messwerte $\sum_i w_i y_{i,obs}^2$ ergibt sich der „gewichtete Profil- R -Wert“ R_{wp} :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum_i w_i y_{i,obs}^2}} \quad (2.27)$$

Dieser Ausdruck liefert niedrigere R -Werte, je höher der Untergrund des Pulverdiagramms ist. Eine Variante, die dies berücksichtigt, stellt folgende Formulierung dar:

$$R_{wpb} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,bkgnd})^2}} \quad (2.28)$$

GSAS verwendet folgenden Ausdruck für R_{wpb} :

$$R_{wpb} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(\frac{(y_{i,obs} - y_{i,calc})(y_{i,obs} - y_{i,bkgnd})}{y_{i,obs}}\right)^2}{\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,bkgnd})^2}} \quad (2.29)$$

Eine Abschätzung über den bestmöglich zu erreichenden R -Wert lässt sich mithilfe von R_{exp} treffen:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N_{obs} - N_{verf}}{\sum_i w_i y_{i,obs}^2}} \quad (2.30)$$

entsprechend mit Untergrundkorrektur:

$$R_{\text{exp,b}} = \sqrt{\frac{N_{\text{obs}} - N_{\text{verf}}}{\sum_i w_i (y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{bkgnd}})^2}} \quad (2.31)$$

wobei N_{obs} die Anzahl der beobachteten Messpunkte und N_{verf} die Anzahl der verfeinerten Parameter angibt. Der „Goodness of Fit“ (χ) ergibt sich als Verhältnis zwischen folgenden Größen:

$$\chi = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} = \frac{R_{\text{wpb}}}{R_{\text{exp,b}}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,\text{obs}} - y_{i,\text{calc}})^2}{N_{\text{obs}} - N_{\text{verf}}}} \quad (2.32)$$

und entsprechend

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}^2}{R_{\text{exp}}^2} \quad (2.33)$$

In *GSAS* werden Gleichungen (2.27), (2.29) und (2.33) verwendet, in *TOPAS* Gleichungen (2.27), (2.28) und (2.32). Beide Programme verwenden Gleichungen (2.30) und (2.31) zur Berechnung des erwarteten R -Wertes.²

Wichtig ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass untergrundkorrigierte R -Werte in der Regel größer sind als solche ohne Untergrundkorrektur. Außerdem lässt Gl. (2.28) (*TOPAS*) erkennen, dass der Zähler im Vergleich zu Gl. (2.29) (*GSAS*) größer ist; bei Verfeinerungen derselben Struktur mit *GSAS* und *TOPAS* ist zu erwarten, dass trotz eventuell gleichem Ergebnis verschieden große R -Werte erhalten werden.

Zur Bewertung der Verfeinerung gilt ähnliches wie in Abschnitt 2.3: Ein niedriger R -Wert bedeutet nicht zwangsläufig, dass die Struktur „gut“ ist, ebenso ist eine Struktur nicht unbedingt „schlecht“, wenn der R -Wert hoch ist. Abgesehen von den reinen Zahlenwerten der Gütekriterien muss zwingend überprüft werden, ob außerdem die Anpassung des simulierten an das experimentelle Pulverdiagramm gelungen ist (die Differenzkurve gibt darüber Aufschluss) und ob die Struktur chemisch sinnvoll ist.

2.5 Modellierung

Zur Modellierung von Molekül- oder Kristallstrukturen haben sich zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze etabliert:

1. quantenmechanische (*Ab-initio*-)Methoden, die auf einer breiten theoretischen Grundlage basieren,
2. empirische (Kraftfeld-)Methoden, die auf bereits bekannten Strukturen basieren.

Im Allgemeinen bieten Kraftfeld-Methoden einen Geschwindigkeitsvorteil, da quantenmechanische Rechnungen sehr aufwendig und zeitintensiv sind.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kraftfeld-Methoden verwendet.

²Laut *GSAS*-Handbuch wird R_{exp} folgendermaßen berechnet: $R_{\text{exp}} = \frac{R_{\text{wp}}}{\sqrt{\chi^2}}$. [30, S. 168]

2.5.1 DREIDING-Kraftfeld

Das Kraftfeld DREIDING^[36] hat sich für organische Verbindungen sowie organische Kristallstrukturen bewährt. Es ist im Programmpaket CERIUS²^[37] implementiert.

Die berechneten Energien sind jedoch bestenfalls geeignet, Strukturen miteinander zu vergleichen; eine Aussage über absolute Energien ist nicht möglich (s. Abschnitt 4.2).

Allgemein wird die potentielle Energie E für ein beliebiges Molekül mit beliebiger Konformation folgendermaßen berechnet:

$$E = E_{BL} + E_{BA} + E_{TA} + E_{IA} + E_{vdW} + E_Q + E_{HB} \quad (2.34)$$

mit Energie-Termen E_{BL} abhängig von der Bindungslänge, E_{BA} vom Bindungswinkel, E_{TA} vom Torsionswinkel, E_{IA} vom Inversionswinkel, einem Term E_{vdW} für Dispersions- oder VAN-DEER-WAALS-Kräfte, E_Q für elektrostatische Kräfte und E_{HB} für Wasserstoffbrückenbindungen.

Für die Bindungslänge stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

$$E_{BL} = \frac{1}{2}k_{eq}(r - r_{eq})^2 \quad (2.35)$$

und

$$E_{BL} = D_{eq} \left[e^{-(\alpha r - r_{eq})} - 1 \right]^2 \quad (2.36)$$

mit

$$k_{eq} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right)_{r=r_{eq}} \quad (2.37)$$

und

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_{eq}}{2D_{eq}}} \quad (2.38)$$

Die Gleichgewichts-Bindungslänge $r_{eq,AB}$ zwischen zwei Atomen A und B berechnet sich aus den Kovalenzradien mit folgender Formel:

$$r_{eq,AB} = r_{eq,A} + r_{eq,B} - \delta \quad (2.39)$$

mit $\delta = 0,01 \text{ \AA}$.

Die Kraftkonstanten werden unabhängig von Atomen A oder B folgendermaßen festgesetzt³:

$$k_{AB,1} = 2928,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol \AA}^2} \quad (2.40)$$

und

$$D_{AB,1} = 292,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2.41)$$

³In der Literatur liegen die Angaben in kcal vor, die Werte wurden für diese Arbeit in SI-Einheiten umgerechnet.

Zur Berechnung von Mehrfachbindungen werden die Kraftkonstanten mit der Anzahl n der Bindungen multipliziert:

$$k_{AB,n} = n \cdot k_{AB,1} \quad (2.42)$$

und

$$D_{AB,n} = n \cdot D_{AB,1} \quad (2.43)$$

Bindungswinkel werden für zwei Bindungen AB und BC berechnet. Verwendet wird dafür entweder eine harmonische Funktion

$$E_{ABC} = \frac{1}{2} C_{ABC} (\theta_{ABC} - \theta_{\text{eq},B})^2 \quad (2.44)$$

oder eine harmonische Cosinus-Funktion

$$E_{ABC} = \frac{1}{2} C_{ABC} (\cos \theta_{ABC} - \cos \theta_{\text{eq},B})^2 \quad (2.45)$$

Der Wert $\theta_{\text{eq},B}$ wird als unabhängig von A und B betrachtet. Der Wert für C_{ABC} ergibt sich zu

$$C_{ABC} = \frac{K_{ABC}}{\sin^2 \theta_{\text{eq},B}} \quad (2.46)$$

Für Moleküle mit linearer Struktur wird statt Gl. (2.44) der Ausdruck

$$E_{ABC} = K_{ABC} (1 + \cos \theta_{ABC}) \quad (2.47)$$

verwendet.

In allen Fällen wird als Kraftkonstante K_{ABC} der Wert

$$K_{ABC} = 418,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol rad}^2} \quad (2.48)$$

angenommen.

Der Torsionsterm nimmt folgende Form an:

$$E_{ABCD} = \frac{1}{2} V_{BC} [1 - \cos(n_{BC} (\phi - \phi_{\text{eq},BC}))] \quad (2.49)$$

mit dem Diederwinkel ϕ (Winkel zwischen den Ebenen ABC und BCD), der Periodizität n_{BC} , der Rotationsbarriere V_{BC} und dem Gleichgewichtswinkel $\phi_{\text{eq},BC}$.

Moleküle wie NH_3 , PH_3 usw. besitzen ein freies Elektronenpaar; es kann zur Inversion kommen, indem die jeweiligen $X\text{-H}$ -Bindungen „umklappen“ und mit dem freien Elektronenpaar die Plätze tauschen. Für die Inversion (Abb. 2.1) wird ein Ausdruck aus der Spektroskopie entlehnt:

$$E_I = \frac{1}{2} C_I (\cos \Psi - \cos \Psi_{\text{eq},I})^2 \quad (2.50)$$

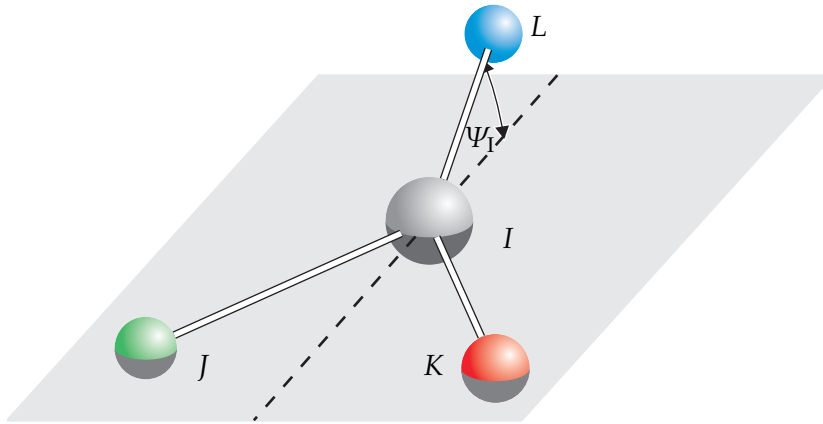


Abbildung 2.1: Zur Definition des Inversionswinkels Ψ_I .

mit

$$C_I = \frac{K_I}{(\sin \Psi_{\text{eq},I})^2} \quad . \quad (2.51)$$

Für Moleküle mit planarer Gleichgewichtskonformation ($\Psi_{\text{eq},I} = 0$) bedient man sich der Darstellung

$$E_{ABCD} = K_I (1 - \cos \Psi_I) \quad . \quad (2.52)$$

Zur Beschreibung der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen gibt es zwei häufig verwendete Ansätze, die Beschreibung als LENNARD-JONES-Potential (LJ)

$$E_{\text{vdW,LJ}} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.53)$$

sowie als „Exponential-6-Form“ (X6)

$$E_{\text{vdW,X6}} = \frac{A}{e^{Cr}} - \frac{B}{r^6} \quad . \quad (2.54)$$

Die elektrostatischen Wechselwirkungen berechnen sich zu

$$E_Q = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad . \quad (2.55)$$

Wasserstoffbrücken-Beiträge werden wie folgt berechnet:

$$E_{\text{HB}} = D_{\text{HB}} \left[5 \left(\frac{r_{\text{HB}}}{r_{\text{DA}}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{r_{\text{HB}}}{r_{\text{DA}}} \right)^{10} \right] \cdot \cos^4 \theta_{\text{DHA}} \quad . \quad (2.56)$$

Die Parameter D_{HB} und r_{HB} hängen wesentlich von der Art ab, wie Ladungen im Molekül zugewiesen wurden. Da in dieser Arbeit ausschließlich das GASTEIGER-Verfahren zur Anwendung kam, wird dieses im Folgenden beschrieben.

2.5.2 Ladungen nach GASTEIGER und MARSILI^[38]

Essentiell für das Gelingen einer Kraftfeld-Rechnung zur Modellierung einer Kristallstruktur ist die genaue Kenntnis der Ladungsverteilung im untersuchten Molekül. Ein Verfahren, das in Kombination mit dem DREIDING-Kraftfeld gute Ergebnisse liefert, ist die Methode der Ladungsberechnung nach GASTEIGER und MARSILI.

Das Konzept der Elektronegativität hilft dabei, Partialladungen zu ermitteln. Der Ansatz von MULLIKEN^[39] stellt einen Zusammenhang zwischen Elektronegativität χ_A eines Atoms A und seiner Ionisierungsenergie I_A sowie seiner Elektronenaffinität E_A her:

$$\chi_A = \frac{1}{2}(I_A + E_A) \quad . \quad (2.57)$$

Damit wird die Elektronegativität direkt auf einen bestimmten Valenzzustand bezogen.

Zusätzlich muss die Anzahl der Elektronen in einem Orbital berücksichtigt werden. Die Fähigkeit, Elektronen an sich zu ziehen, ist für ein leeres Orbital ($n_{e^-} = 0$) größer als für ein einfach ($n_{e^-} = 1$) oder doppelt ($n_{e^-} = 2$) besetztes.

Durch Berücksichtigen der Elektronegativität und des daraus folgenden Einführens einer Partialladung δ wird letztendlich die Zahl der Elektronen in einem Orbital nicht ganzzahlig.

Die Abhängigkeit der Elektronegativität von der Ladung Q_A wird mit Hilfe eines Polynoms zweiter Ordnung beschrieben:

$$\chi_A = a_A + b_A Q_A + c_A Q_A^2 \quad . \quad (2.58)$$

Es sind nun a_A , b_A und c_A zu bestimmen. a_A entspricht der Elektronegativität des ungeladenen Atoms

$$\chi_A(q = 0) = a_A = \frac{1}{2}(I_A^0 + E_A^0) \quad . \quad (2.59)$$

Entsprechend gilt für Kationen

$$\chi_A^+(q = +1) = \frac{1}{2}(I_A^+ + E_A^+) \quad (2.60)$$

und Anionen

$$\begin{aligned} \chi_A^-(q = -1) &= \frac{1}{2}(I_A^- + E_A^-) \\ &= \frac{1}{2}(E_A^0 + 0) \\ &= \frac{1}{2}E_A^0 \quad , \end{aligned} \quad (2.61)$$

wenn die Ionisierungsenergie des Anions gleich der Elektronenaffinität des neutralen Atoms gesetzt wird und weiterhin die Annahme gelten soll, dass die Elektronenaffinität des Anions 0 ist.

Für b_A gilt nun

$$b_A = \frac{1}{4}(I_A^+ + E_A^+ - E_A^0) \quad (2.62)$$

und für c_A

$$c_A = \frac{1}{4} (I_A^+ - 2I_A^0 + E_A^+ - E_A^0) \quad . \quad (2.63)$$

Die Orbitalelektro negativität eines einfach positiv geladenen Atoms A wird berechnet, indem $Q_A = +1$ gesetzt wird:

$$\chi_A^+ = a_A + b_A + c_A \quad . \quad (2.64)$$

In einem Molekül muss nun berücksichtigt werden, dass mit jeder durch Elektro negativitäts-Differenzen verursachten Ladungsumverteilung ein elektrostatisches Feld erzeugt wird, das weitere Ladungsumverteilungen erschwert. Diesem Umstand wird durch Einführen eines Dämpfungsfaktors Rechnung getragen:

$$q^{(r)} = \frac{\chi_B^{(r)} - \chi_A^{(r)}}{\chi_A^+} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^r \quad , \quad (2.65)$$

mit (r) dem Iterationsschritt und seinem Zahlenwert r .

Die Formulierung

$$q_i^{(r)} = \left[\sum_j \frac{1}{\chi_{iv}^+} (\chi_{j\mu}^{(r)} - \chi_{iv}^{(r)}) + \sum_k \frac{1}{\chi_{k\lambda}^+} (\chi_{k\lambda}^{(r)} - \chi_{iv}^{(r)}) \right] \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^r \quad (2.66)$$

berücksichtigt Elektro negativitäts-Differenzen in folgender Art und Weise: Für elektro negativere Bindungspartner A_j eines Atoms A_i wird der Wert χ_i^+ genommen, für weniger elektro negative Bindungspartner A_k der Wert χ_k^+ .

Als Randbedingung muss für jede Iteration die Gesamtladung $Q_i^{(r)}$ gleich der Summe der Einzelladungen $q_i^{(r)}$ sein:

$$Q_i^{(r)} = \sum_r q_i^{(r)} \quad . \quad (2.67)$$

Konvergenz der Ladungsverteilung wird nach wenigen Zyklen erreicht.

Mach mal 'n Fünfer noch 'n bisschen weiter. Noch ...
noch ... noch ... STOP!

(Loriot)

3 Bestimmung von Kristallstrukturen organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten

In diesem Kapitel werden die einzelnen Forschungsprojekte, in denen die RIETVELD-Methode angewendet wurde, vorgestellt. Die Reihenfolge der Projekte gliedert sich dabei grob nach den behandelten Pigment-Klassen:^[40]

- Naphthol-AS- und β -Naphthol-Pigmente (Pigment Red 170, Abschnitt 3.1; Pigment Orange 5, Abschnitt 3.2),
- Monoazo-Pigment (Pigment Yellow 213, Abschnitt 3.3),
- Aldazin-Pigment (Pigment Yellow 101, Abschnitt 3.4),
- Chinacridon (Pigment Violet 19, Abschnitt 3.5),
- Indigo-basierte Pigmente ($(\text{CF}_3)_2$ -Thiazinindigo und Thiazinindigo-Derivate, Abschnitte 3.6 und 3.7; Pigment Red 181, Abschnitt 3.8).

3.1 Pigment Red 170^[CB1,CB2]

Pigment Red 170 (1, Abb. 3.1) ist eines der wichtigsten industriellen Rotpigmente.^[40] Es kristallisiert in drei kristallographischen Phasen: α , β und γ . Die bei der Synthese anfallende braune α -Phase ist metastabil und geht leicht in die blaustichige, etwas transparente β - und die gelbstichige, deckendere γ -Phase über.

Trotz langjährigem Einsatz waren die Kristallstrukturen der α - und β -Phase bisher unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Kristallstruktur zumindest der α -Phase bestimmt werden.

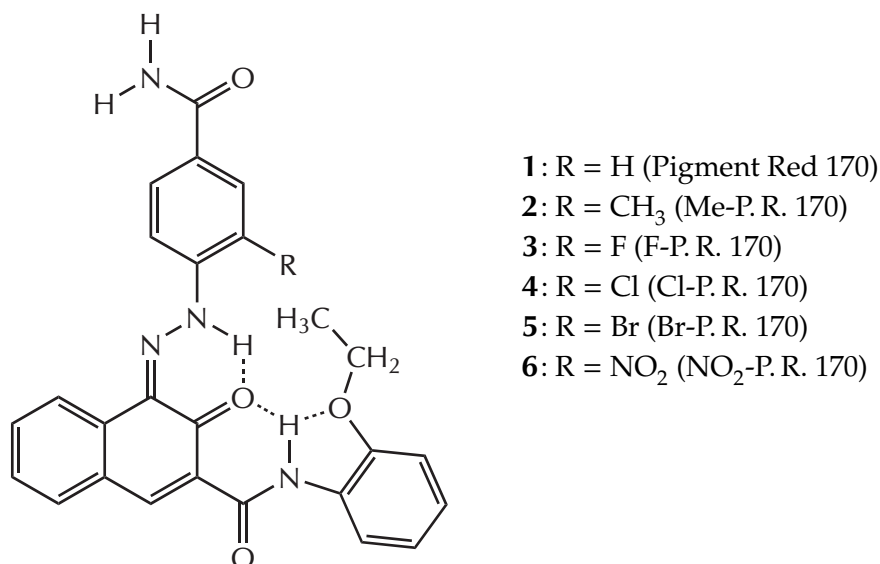


Abbildung 3.1: Molekülstruktur von Pigment Red 170 und Derivaten.

3.1.1 Strukturlösung

Die Synthese von α -P. R. 170 liefert stets einen nanokristallinen Niederschlag mit schlechter Kristallqualität und Domänengrößen von etwa 10 nm, was in stark verbreiterten Reflexen resultiert (Abb. 3.2, S. 27, Pulverdiagramm 1).

Die Kristallitgröße lässt sich nicht durch Umkristallisation erhöhen, stattdessen bildet sich je nach Temperatur und Lösungsmittel entweder die β - oder γ -Modifikation. Aus diesen Gründen wurde die Kristallstruktur aus Röntgen-Pulverdaten des bei der Synthese anfallenden Produktes bestimmt.

Beim Vergleich der Pulverdiagramme von α -P. R. 170 und des zu dem Zeitpunkt gerade neu entwickelten Methyl-Derivates fiel auf, dass die Reflexlagen und -intensitäten eine gute Übereinstimmung zeigten (Abb. 3.2, S. 27, Diagramme 1 und 2); beide Kristallstrukturen schienen isotyp zu sein. Bestätigt wurde diese Vermutung durch den Erhalt einer lückenlosen Mischkristallreihe (Abb. 3.3, S. 28).

Die Isotypie aller Derivate untereinander lässt sich aus Abb. 3.2 (S. 27) erschließen.

Trotz der deutlich besseren Qualität des Pulverdiagramms von **2** ließ es sich nicht eindeutig indizieren: 30 der 33 sichtbaren Reflexe wurden als $hk0$ -Reflexe indiziert. Damit lassen sich a^* ,

b^* und γ^* bestimmen, Informationen über c^* , a^* und β^* sowie Kristallsystem und Raumgruppe sind jedoch nicht zugänglich.

Mögliche Kristallstrukturen von **2** wurden mit dem Programm FLEXCRYST^[17,18,41] berechnet. Dazu wurde das Molekül aus Fragmenten anderer Azopigmente konstruiert. Die Gitterkonstanten a , b und γ wurden vorgegeben, die Rechnungen erfolgten in den 11 statistisch häufigsten Raumgruppen ($P\bar{1}$, $P2_1$, $C2$, Cc , $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pna2_1$, $Pbcn$ und $Pbca$).^[42] Als Ergebnis wurde ein Satz von Kristallstrukturen erhalten, deren simulierte Pulverdiagramme mit dem experimentellen verglichen wurden.

Die Struktur mit dem ähnlichsten Diagramm (Raumgruppe $P2_12_12_1$) wurde anschließend mit CRYSCA^[15] unter Freigabe der Molekülkonformation optimiert.

Um die Datenqualität zu erhöhen, wurde ein Pulverdiagramm mit Synchrotronstrahlung (NSLS Brookhaven, Beamline X3B1, $\lambda = 1,149\,914\text{ \AA}$) aufgenommen.

3.1.2 Strukturverfeinerung

Zunächst wurde mit GSAS die Kristallstruktur von **2** gegen Synchrotrondaten verfeinert. Die verfeinerte Struktur diente als Ausgangspunkt sowohl für die Konstruktion als auch die Verfeinerung von **1** sowie seiner Derivate **3**, **4**, **5** und **6**.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Verfeinerung findet sich in Tabelle 3.1. Die entsprechenden RIETVELD-Plots sind in Abb. 3.4 (S. 29) und im Fall des Derivates **2** in [CB1, Abb. 1b] dargestellt.

In der Kristallstruktur von α -**1** nehmen die (fast planaren) Moleküle eine Fischgrätenordnung ein ([CB1, Abb. 2]). Ein Molekül ist über $C=O \cdots N-H$ -Wasserstoffbrücken mit benachbarten Molekülen verbunden (Abb. 3.5, S. 30); die $CONH_2$ -Gruppen ordnen sich dabei spiralförmig um eine kristallographische 2_1 -Schraubenachse an (Abb. 3.6, S. 31).

Tabelle 3.1: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen von Pigment Red 170 und Derivaten. Zur Benennung der Phasen vgl. Abb. 3.1 (S. 24). Zur Berechnung der Gütekriterien vgl. Abschnitt 2.4.3.

	P. R. 170 1	CH ₃ -P. R. 170 2	F-P. R. 170 3	Cl-P. R. 170 4	Br-P. R. 170 5	NO ₂ -P. R. 170 6
RG	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	23,960(9)	24,6208(9)	24,429(9)	25,370(6)	24,58(7)	24,270(3)
$b/\text{\AA}$	23,234(9)	22,8877(9)	23,014(9)	23,573(5)	22,74(7)	23,713(2)
$c/\text{\AA}$	3,887(1)	3,9388(2)	3,816(3)	3,958(3)	3,914(12)	3,9164(4)
$V/\text{\AA}^3$	2164(1)	2219,6(2)	2145(2)	2367(2)	2188(20)	2253,9(3)
R_p	0,0370	0,0519	0,0660	0,0417	0,0645	0,0450
R_{wp}	0,0495	0,0665	0,0828	0,0551	0,0997	0,0563
χ^2_{red}	23,16	4,459	13,39	3,581	6,080	6,258
χ	4,812	2,112	3,659	1,892	2,466	2,502

3.1.3 Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen von α -Pigment Red 170 sowie fünf seiner Derivate konnten erfolgreich bestimmt werden. Trotz beschränkter Datenqualität und fehlender oder unvollständiger Indizierung war es möglich, ihre Kristallstrukturen zu lösen und anschließend zu verfeinern. Dabei wurden sinnvolle Annahmen wie Molekülstruktur und -konformation berücksichtigt. Entscheidend für den Erfolg war jedoch der Umstand, dass die Strukturen isotyp sind.

Weitere Details finden sich in [CB1] bzw. [CB2].

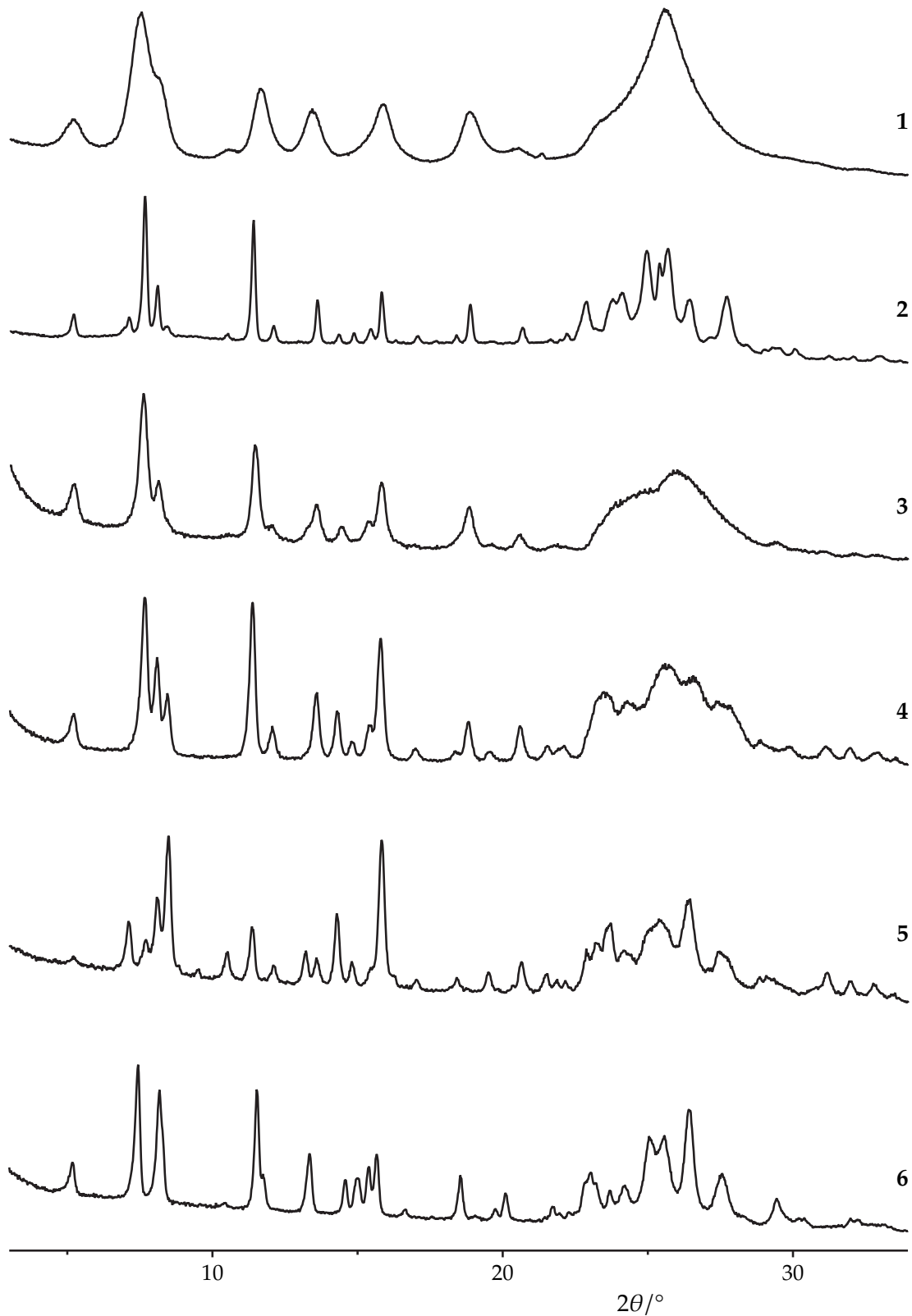


Abbildung 3.2: Pulverdiagramme von Pigment Red 170 (1), Me-P.R. 170 (2), F-P.R. 170 (3), Cl-P.R. 170 (4), Br-P.R. 170 (5) und NO₂-P.R. 170 (6). Messungen der Diagramme in Transmission auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer mit gebogenem Ge(111)-Primärmonochromator und linearem ortsempfindlichem Detektor unter Verwendung von CuK_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,540\,598\text{ \AA}$).

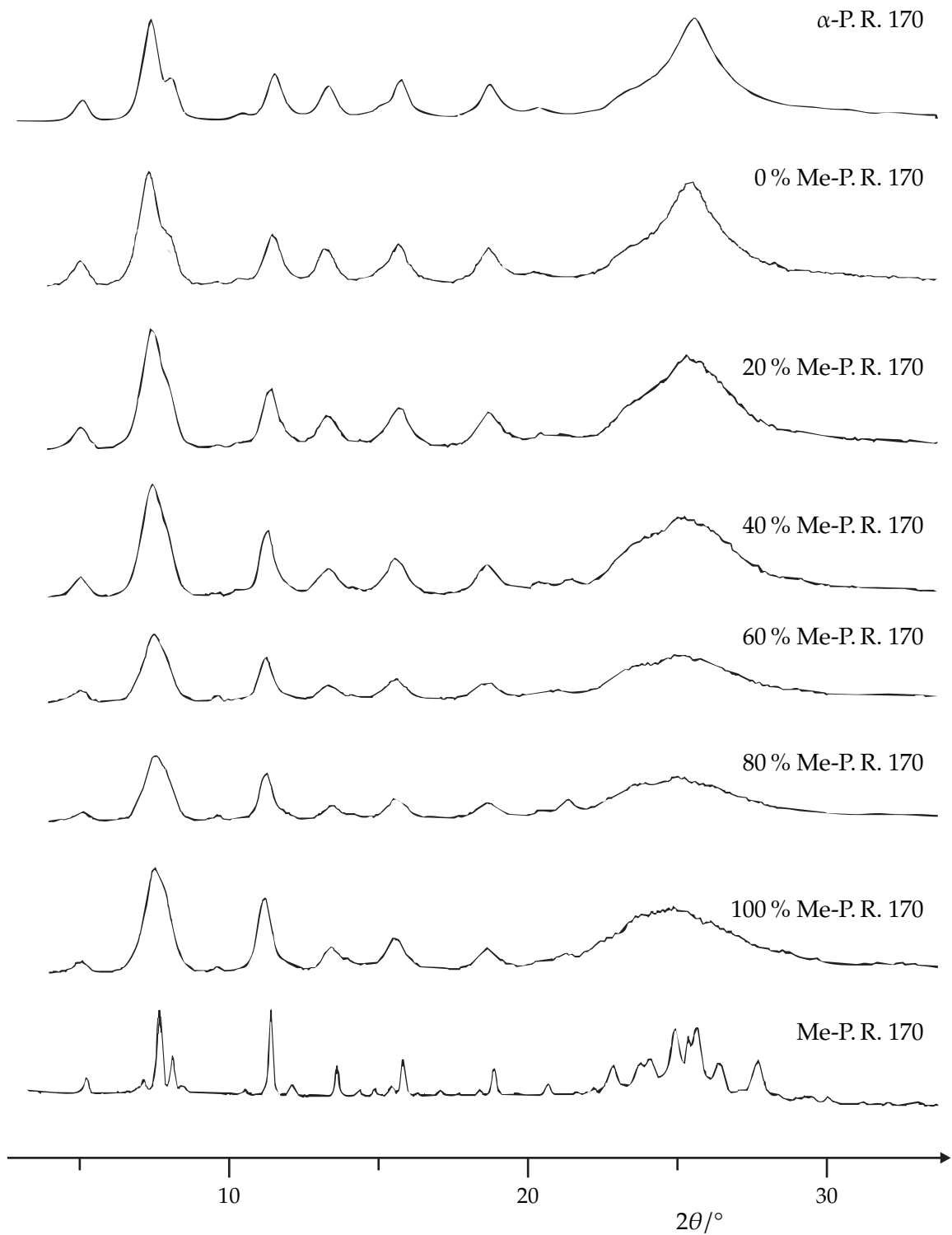


Abbildung 3.3: Pulverdiagramme einer lückenlosen Mischkristallreihe von Pigment Red 170 und Me-Pigment Red 170.

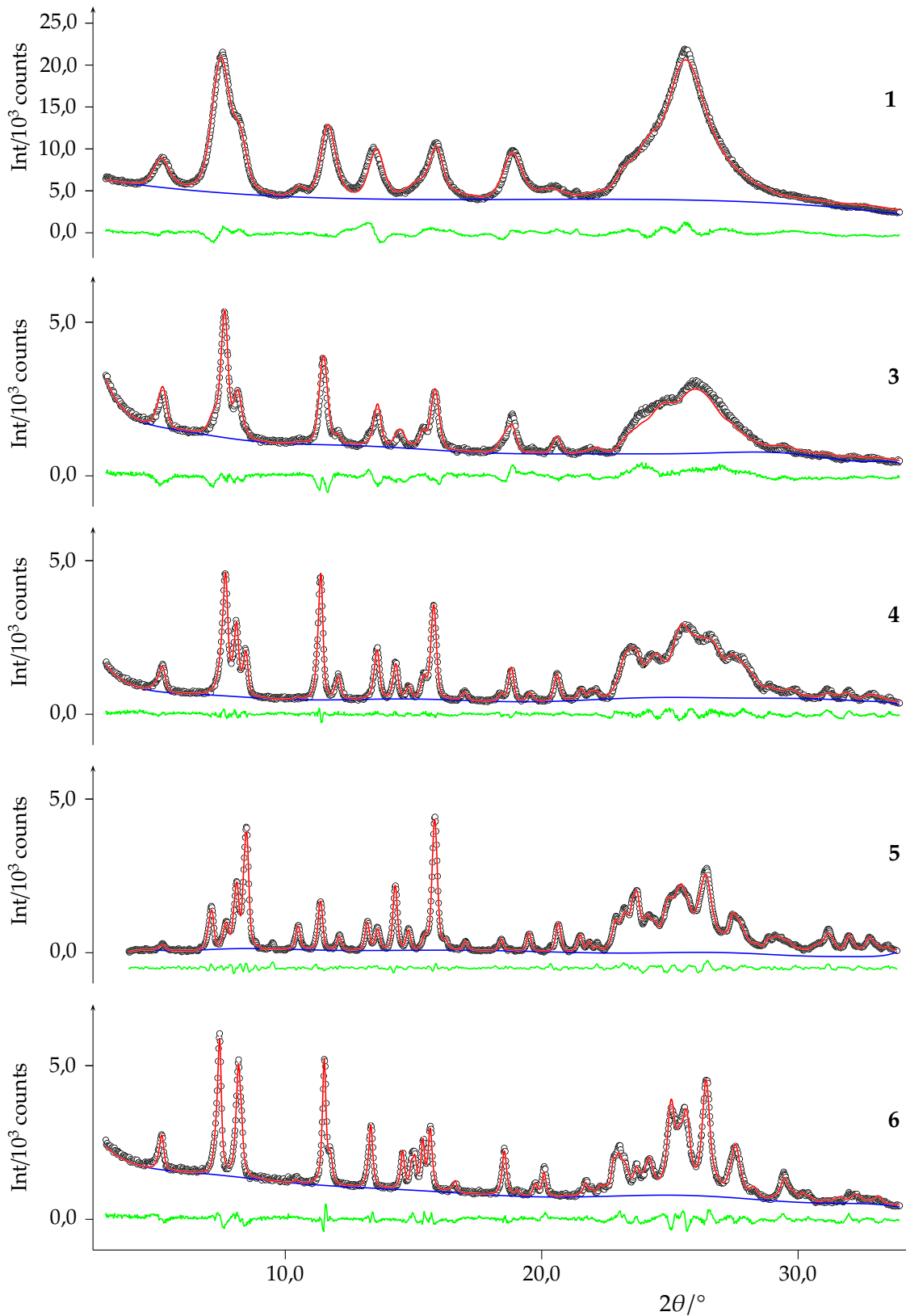


Abbildung 3.4: Vergleich der RIETVELD-Verfeinerungen von 1, 3, 4, 5 und 6. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; blaue Linie: Untergrund; grüne Linie: Differenzkurve. Das Pulverdiagramm von 5 wurde vor der RIETVELD-Verfeinerung untergrundkorrigiert; die Differenzkurve im Plot von 5 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit etwas nach unten verlagert. Der RIETVELD-Plot von 2 findet sich in [CB1, Abb. 1b].

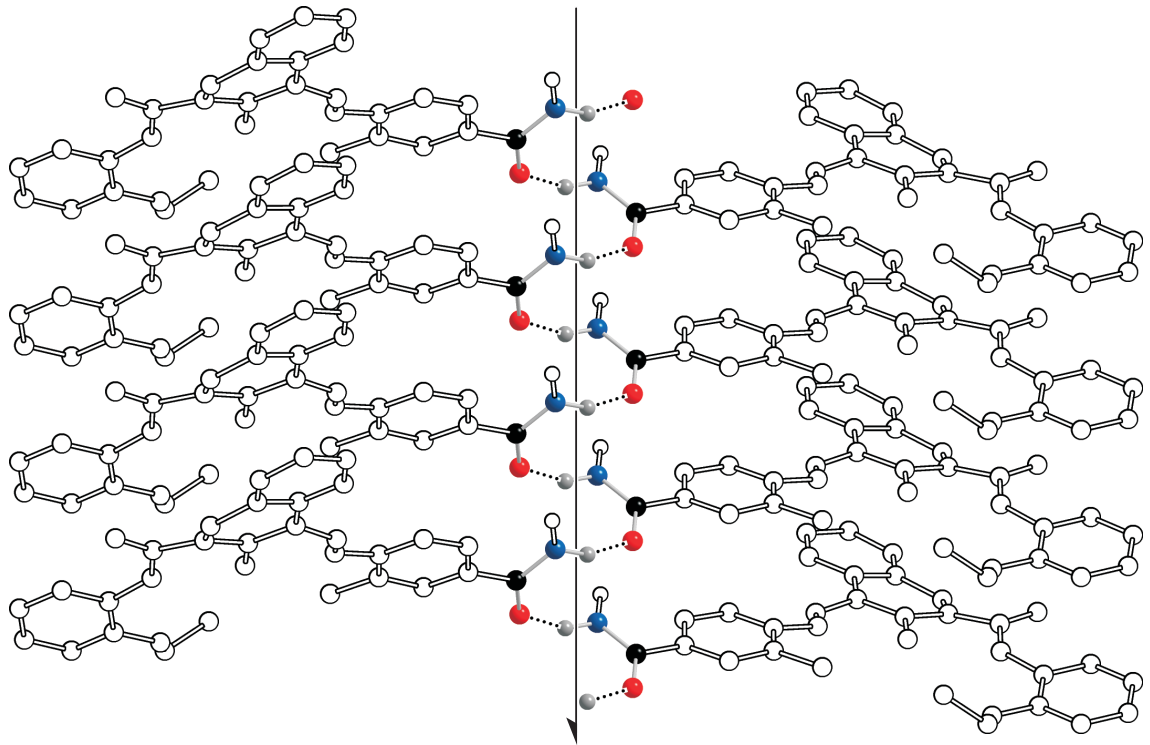


Abbildung 3.5: Kristallstruktur des Methyl-Derivates von Pigment Red 170. Eingezeichnet ist eine 2_1 -Schraubenachse (\downarrow) parallel zur Papierebene (parallel zu $[001]$). Die Wasserstoffatome des Molekül-Hauptgerüsts wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

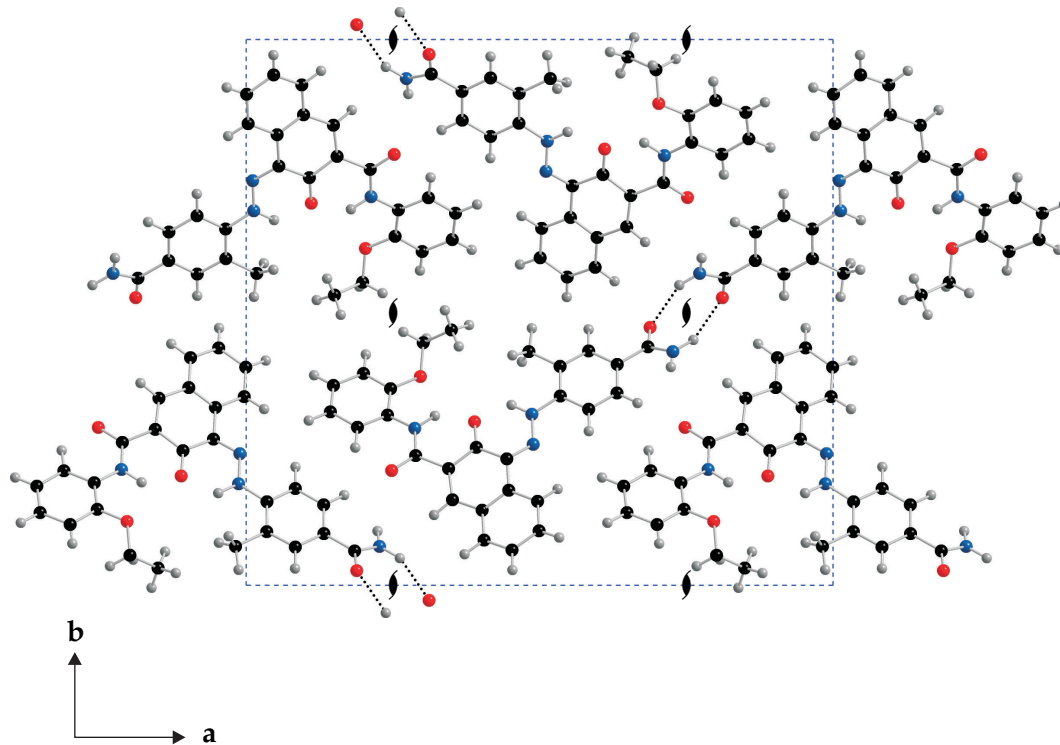


Abbildung 3.6: Kristallstruktur des Methyl-Derivates von Pigment Red 170, Blickrichtung [001]. Eingezeichnet sind die 2_1 -Achsen senkrecht zur Papierebene. Die (spiralförmig angeordneten) intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linien angedeutet.

3.2 Pigment Orange 5^[CB3]

Pigment Orange 5 („Dinitroanilin-Orange“, „Hansa-Rot GG“, 7, Abb. 3.7) gehört zu der Klasse der β -Naphthol-Azopigmente.

P.O. 5 findet vor allem in Druckfarben und in lufttrocknenden Lacken Verwendung. Es weist eine hohe Farbstärke und gute Lichtechtheit auf. Aufgrund dieser Eigenschaften zählt es zu den wichtigsten Orange-Pigmenten und wird seit 1907 produziert,^[40] dennoch ist seine Kristallstruktur erst kürzlich bestimmt worden.^[CB3]

Bei der Synthese (Diazotierung von 2,4-Dinitroanilin und anschließende Kupplung mit β -Naphthol in wässriger Lösung) fällt das Pigment als feinkristallines, nahezu unlösliches Pulver an. Umkristallisation und Strukturbestimmung aus Einkristalldaten kommen demnach nicht in Frage.

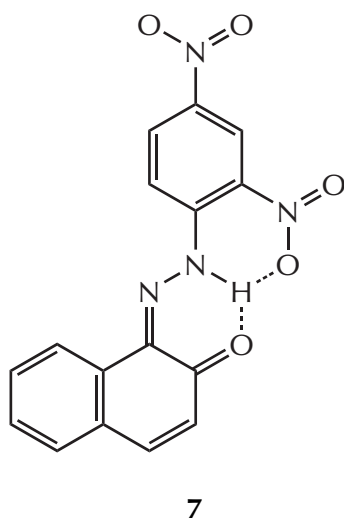


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von Pigment Orange 5.

3.2.1 Strukturlösung

Für das Pulverdiagramm wurde eine Probe des kommerziellen Produkts „Hansa-Rot GG“ verwendet. Die Substanz wurde zwischen zwei Polymer-Folien gegeben und in Transmission auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) gemessen. Es wurde ein Bereich von 2 bis 34° in 2θ aufgenommen. Diese Routine-Labordaten waren völlig ausreichend, um die Kristallstruktur zu lösen.

Die Struktur von 7 wurde mit POWDERCRYST gelöst;^[16] dieses Programm verknüpft globale Gitterenergie-Minimierung mit dem Vergleich von simuliertem und experimentellem Pulverdiagramm (s. Abschnitt 2.3). Die Molekülgeometrie wurde mit Hilfe des DREIDING-Kraftfeldes und GASTEIGER-Ladungen berechnet; das Molekül wurde dabei als planar angenommen.

Die Gitterenergie-Minimierung wurde in den 11 häufigsten Raumgruppen für Kristalle organischer Molekülverbindungen ($P\bar{1}$, $P2_1$, $C2$, Cc , $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pna2_1$, $Pbcn$ und $Pbca$)^[42] durchgeführt. Für die verwendete Methode zur Strukturlösung wird lediglich ein Pulverdiagramm sowie eine sinnvolle Molekülgeometrie benötigt, die Kenntnis der Gitter-

konstanten ist nicht erforderlich; aus diesem Grund wurde auf eine vorherige Indizierung verzichtet¹.

3.2.2 Strukturverfeinerung

Für die RIETVELD-Verfeinerung wurde ein neues Pulverdiagramm aufgenommen, das eine längere Messzeit und einen größeren Messbereich (4 bis 85° in 2θ) abdeckt. Die Substanz wurde dazu in eine 0,7 mm-Kapillare gefüllt.

Ein zunächst durchgeführter LE BAIL-Fit in der Raumgruppe $P2_1/a$ zeigte, dass die aus der Minimierung erhaltenen Gitterkonstanten sich nur geringfügig änderten. Die Raumgruppe ergab sich nach der Gitterenergie-Minimierung. Auf eine Zelltransformation in die Standardaufstellung $P12_1/c1$ ^[43] wurde verzichtet.

Zu Beginn der RIETVELD-Verfeinerung mit GSAS wurde lediglich der Skalierungsfaktor verfeinert. Die weitere Verfeinerung wurde mit Restraints für Bindungslängen, Bindungswinkel und Planargruppen durchgeführt; die Gewichtungsfaktoren wurden sukzessive verkleinert.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 3.2 aufgeführt, der RIETVELD-Plot ist in Abb. 3.8 (S. 34) dargestellt.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von Pigment Orange 5.

P. O. 5	
RG	$P2_1/a$
$a/\text{Å}$	16,365(5)
$b/\text{Å}$	12,874(4)
$c/\text{Å}$	6,924(2)
$\beta/^\circ$	100,143(2)
$V/\text{Å}^3$	1436,0(13)
R_{wp}	0,0311
R_p	0,0219
R_{F^2}	0,1739
χ^2_{red}	3,838

3.2.3 Zusammenfassung

Das Molekül liegt im Kristall als planare Einheit vor, was typisch für β -Naphthol-Azopigmente ist.^[CB1,CB2,44,45] Die Moleküle bilden Stapel in c -Richtung (Abb. 3.9), wobei der Normalenvektor der Stapel etwas gegen die c -Achse gekippt ist. Daraus resultiert eine „wellige“ Anordnung der Moleküle (Abb. 3.10 und [CB3, Fig. 6]).

Die Strukturlösung und -verfeinerung gestalteten sich in diesem Fall problemlos. Auf eine vorhergehende Indizierung konnte verzichtet werden.

Weitere Details finden sich in [CB3].

¹Eine Indizierung mit DICVOL hätte die korrekte Zelle ergeben.

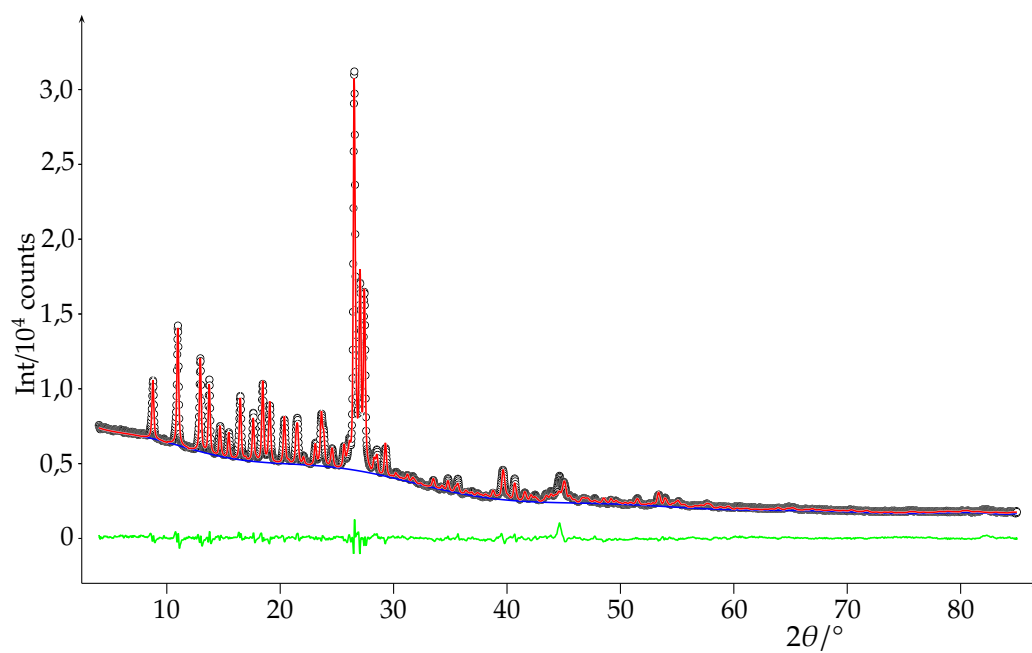


Abbildung 3.8: RIETVELD-Plot von Pigment Orange 5. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; blaue Linie: Untergrund; grüne Linie: Differenzkurve.

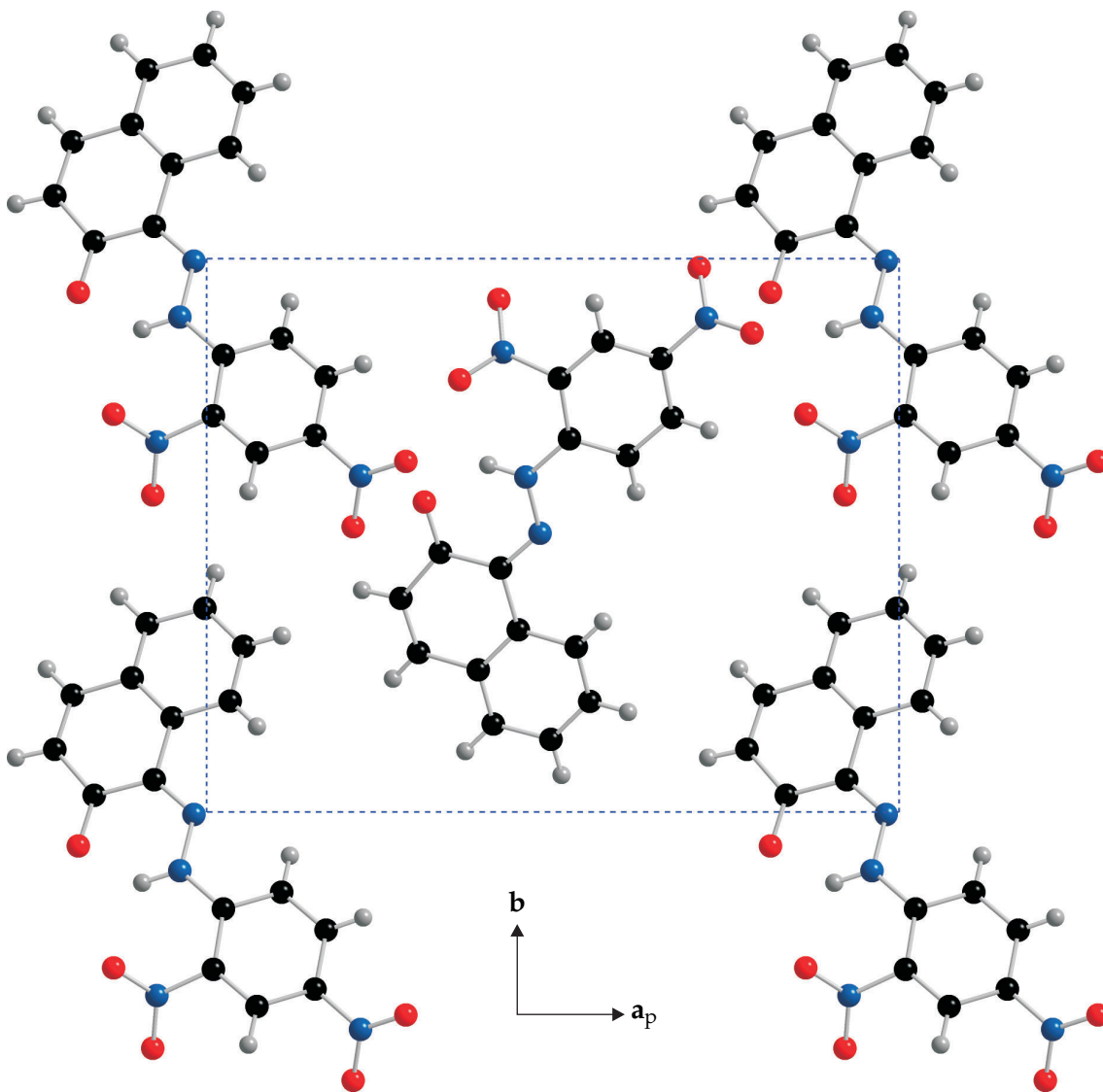


Abbildung 3.9: Kristallstruktur von Pigment Orange 5, Blick entlang [001]. Nur eine Schicht von Molekülen ist dargestellt.

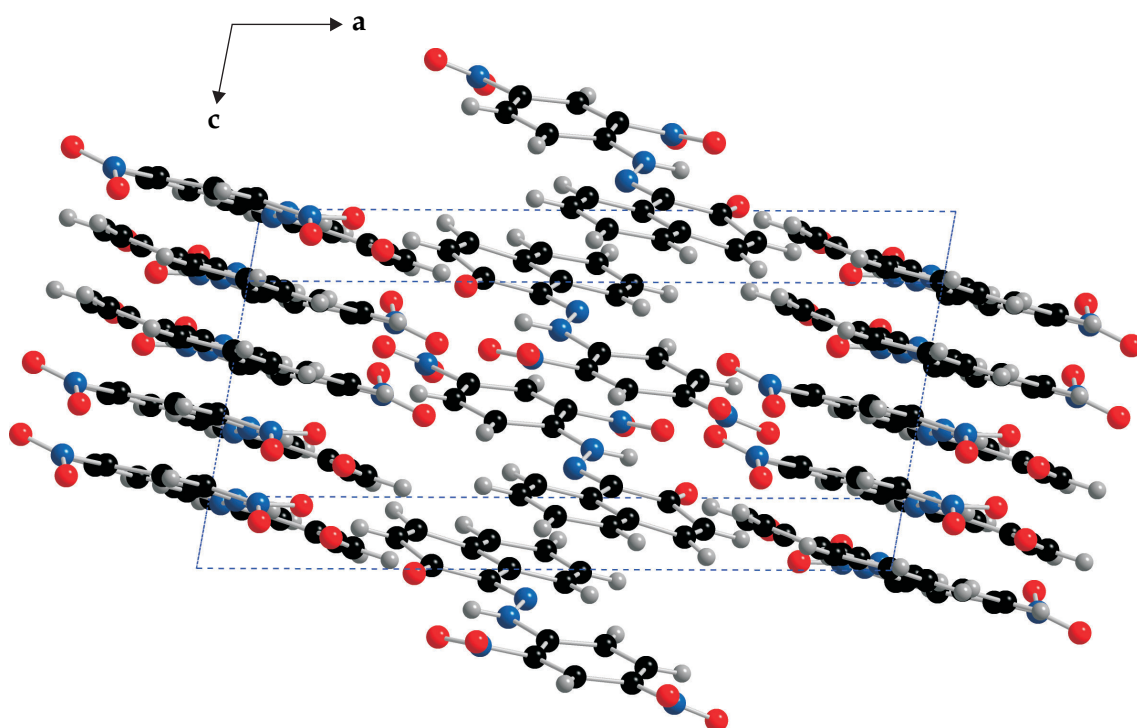
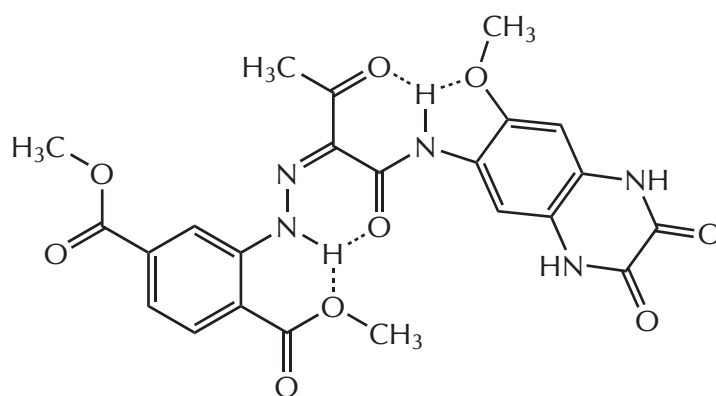


Abbildung 3.10: Kristallstruktur von Pigment Orange 5, Blick entlang $[0\bar{1}1]$.

3.3 Pigment Yellow 213^[CB4]

Nach der Umstellung von lösungsmittel- auf wasserbasierte Autolacke wuchs der Bedarf nach in Wasser dispergierbaren Pigmenten. Lange Zeit gab es keine geeigneten gelb-grünen Pigmente, denn die herkömmlichen ließen sich entweder nicht in Wasser dispergieren oder wiesen beispielsweise mangelhafte Wetterechtheit auf.

Pigment Yellow 213 (8, Abb. 3.11) wurde vor kurzem^[CB4] als gelb-grünes Pigment für wasserbasierte Lacksysteme entwickelt.^[46] Es existiert in mindestens zwei polymorphen Formen: Die braune β -Phase bildet sich bei der Synthese, während sich die gewünschte grünlich-gelbe α -Phase durch Erhitzen auf 423 bis 473 K in organischen Lösungsmitteln erhalten lässt. Die α -Phase weist eine gute Wetterechtheit auf und wird mittlerweile industriell produziert.



8

Abbildung 3.11: Struktur von Pigment Yellow 213.

3.3.1 Strukturlösung²

Zur Strukturlösung wurden zunächst Pulverdiagramme beider polymorphen Formen aufgenommen (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messung auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer in Transmissionsgeometrie, Abb. [CB4, Figure 4]). Es wurden Messungen sowohl in 0,7 mm-Kapillaren als auch auf Mylar-Folien durchgeführt. Die Messtemperaturen deckten einen Bereich von 80 bis 250 K ab.

Um Paarverteilungsfunktionen zu berechnen, wurden zusätzlich Synchrotron-Röntgenpulverdiagramme („Swiss Light Source“, „Materials Science“-Beamline am Paul-SCHERRER-Institut, $\lambda = 0,925\,71(3)$ Å und European Synchrotron Radiation Facility, Beamline „ID31“, $\lambda = 0,400\,07(7)$ Å) aufgenommen.

Um Reflexpositionen zu bestimmen und die Pulverdiagramme zu indizieren, wurden zahlreiche Programme eingesetzt: WINXPOW,^[47] ITO,^[10] DICVOL,^[11,12] TREOR,^[13] McMAILLE,^[48,49]

²Die Qualität des Pulverdiagramms der β -Phase erwies sich als völlig unzureichend für eine Strukturlösung/Strukturverfeinerung. Es wurde lediglich die Paarverteilungsfunktion untersucht, worauf in dieser Arbeit allerdings nicht eingegangen wird.

CRYSFIRE/CHECKCELL,^[50] DASH,^[51] GSAS^[30,31] und TOPAS.^[32] Unter den Indizierungsvorschlägen gab es sehr viele sinnvolle monokline und triklone Elementarzellen.

Die gefundenen Elementarzellen wurden LE BAIL-Fits^[33] unterzogen; die Qualität der Anpassungen sollte dazu herangezogen werden, die „richtige“ Zelle zu ermitteln. Die Gütekriterien bewegten sich allerdings – trotz deutlich unterschiedlicher Elementarzellen – in einem sehr engen Rahmen; außerdem waren selbst die besten Anpassungen nicht sonderlich überzeugend.

Da sich die Bestimmung der Gitterkonstanten äußerst schwierig gestaltete, wurden zusätzlich Elektronenbeugungs-Experimente durchgeführt. Aus der Elektronenbeugung ergaben sich zwei Reihen von Gitterkonstanten, die mittels zweier unterschiedlicher Verfahren ermittelt wurden (Tab. 3.3, Abb. [CB4, Figure 6]).

Zur Strukturlösung wurden Indizierungsvorschläge ausgewählt, deren Zellen ähnlich zu den aus der Elektronenbeugung erhaltenen waren. Zunächst wurde ein PAWLEY-Fit^[34] mit TOPAS durchgeführt; die so erhaltenen („präzisen“) Gitterkonstanten wurden für die Strukturlösung mit TOPAS verwendet.

3.3.2 RIETVELD-Verfeinerung

Das Strukturmodell der α -Phase wurde mit TOPAS verfeinert. Dafür wurde das Synchrotron-Diagramm ($\lambda = 0,40 \text{ \AA}$) bis zu einem Beugungswinkel $2\theta = 18,75^\circ$ (entspricht einer Realraum-Auflösung von $1,23 \text{ \AA}$) verwendet.

Die RIETVELD-Verfeinerung konvergierte mit $\text{GoF} = 1,34$, $R_{\text{wpb}} = 17,46 \%$ und $R_{\text{pb}} = 26,10 \%$ (Tab. 3.4, Abb. [CB4, Figure 7]). Ein Vergleich der Gitterkonstanten aus Elektronenbeugung mit denen der RIETVELD-Verfeinerung findet sich in Tab. 3.3.

Tabelle 3.3: Vergleich der Gitterkonstanten von Pigment Yellow 213 aus Elektronenbeugung mit den Ergebnissen der RIETVELD-Verfeinerung.

	Elektronenbeugung		RIETVELD-Verfeinerung
	Manual Tilting	ADT ^a	
$a/\text{\AA}$	6,83	7,0(3)	6,9006(3)
$b/\text{\AA}$	11,86	11,6(6)	11,8347(6)
$c/\text{\AA}$	14,31	13,8(2)	14,0592(7)
$\alpha/^\circ$	≈ 77	81,5	81,811(4)
$\beta/^\circ$	79,7	78,7	81,032(9)
$\gamma/^\circ$	86,1	86,3	87,542(1)
$V/\text{\AA}^3$	1114	1045	1122,32(1)
Raumgruppe	$P1$ oder $P\bar{1}$	$P1$ oder $P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2

^a Automatic Diffraction Tomography

Tabelle 3.4: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von Pigment Yellow 213.

P. Y. 213	
RG	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6,9006(3)
$b/\text{\AA}$	11,8347(6)
$c/\text{\AA}$	14,0592(7)
$\alpha/^\circ$	81,811(4)
$\beta/^\circ$	81,032(9)
$\gamma/^\circ$	87,541(10)
$V/\text{\AA}^3$	1122,31(10)
R_{wpb}	0,175
R_{pb}	0,261
χ^2	1,80

3.3.3 Zusammenfassung

Die Kristallqualität der α -Phase von Pigment Yellow 213 war gerade noch ausreichend für eine „klassische“ (mit voriger Indizierung) Strukturlösung und -verfeinerung. Der weitaus schwerer wiegende Grund für die anfänglich misslungene Strukturlösung war das Ausschließen einer ungewöhnlichen Molekülkonformation der untersuchten Verbindung.

Im Kristall liegen planare Moleküle vor, die Wasserstoffbrücken zu je zwei Nachbarmolekülen ausbilden (Abb. [CB4, Figure 8]). Dadurch ordnen sich die Moleküle in einer Schicht an; mehrere dieser Schichten bilden wiederum Stapel (Abb. [CB4, Figure 9]).

Die anschließend durchgeführte Untersuchung der Paarverteilungsfunktion^[52] bestätigte die ermittelte Kristallstruktur (Abb. [CB4, Figure 11]).

Weitere Details finden sich in [CB4].

3.4 Pigment-Yellow-101-Derivat^[CB5]

Die meisten organischen Pigmente, die in Lösung Fluoreszenz zeigen, verlieren diese Eigenschaft im Festkörper. Pigment Yellow 101 (Abb. 3.12, 9) ist das einzige kommerzielle organische Pigment, das Fluoreszenz im Festkörper zeigt.

Die Kristallstruktur von P. Y. 101 und drei Derivaten konnte aus Einkristalldaten bestimmt werden.^[53–55]

Pigmente sollen im Anwendungsmedium nahezu unlöslich sein; Pigment Yellow 101 und einige Derivate zeigen jedoch eine deutliche Löslichkeit. Um die Löslichkeit weiter zu senken, wurden zusätzlich zwei sperrige organische Reste (CO–NH–Ph-Gruppen) eingeführt. Die so erhaltene Verbindung 10 ist Gegenstand dieses Kapitels.

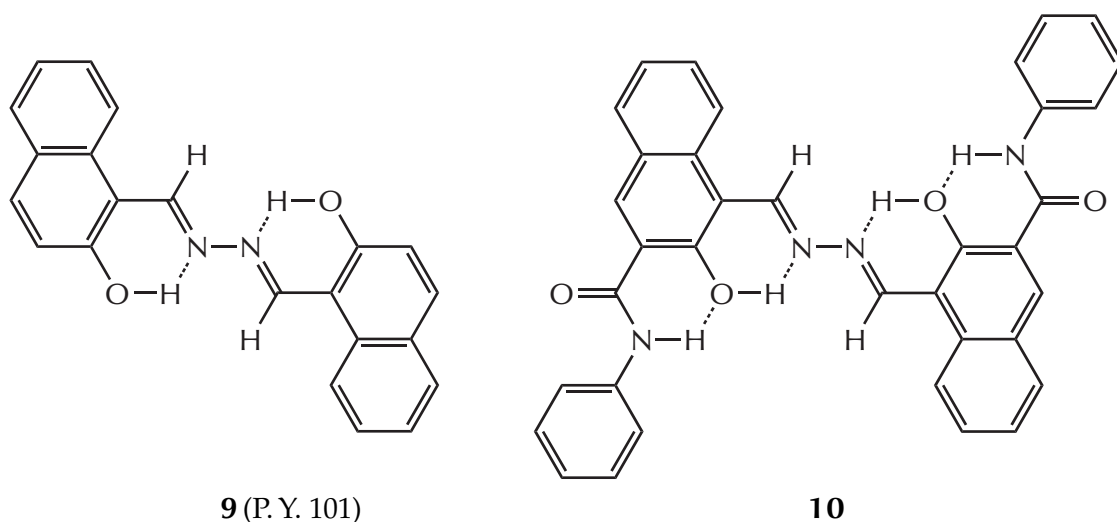


Abbildung 3.12: Struktur von Pigment Yellow 101 (9) und dem in dieser Arbeit untersuchten Derivat (10).

3.4.1 Strukturlösung

Die Löslichkeit von 10 ist wesentlich geringer als die von 9; dadurch konnten allerdings keinerlei Einkristalle erhalten werden. Die Struktur wurde aus Pulverdaten bestimmt.

Nach einer Vielzahl von Umkristallisationsexperimenten konnte eine Probe erhalten werden, deren Pulverdiagramm ausreichend für eine Strukturlösung war. Diese Probe wurde erzeugt, indem eine Suspension des Pigments in Dimethylformamid 30 Minuten gerührt, anschließend filtriert und mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen wurde.

Die Indizierung gelang mit DICVOL, alle Reflexe konnten indiziert werden. Die erhaltenen Gitterkonstanten (Tab. 3.5) zeigen eine orthorhombische Elementarzelle, die Raumgruppe konnte jedoch nicht eindeutig bestimmt werden.

Eine Faustregel besagt, dass Nicht-Wasserstoffatome ein Volumen von ca. 18 \AA^3 einnehmen.^[56] Zieht man in Betracht, dass Pigment-Moleküle im Festkörper dichter gepackt sind und Nicht-Wasserstoffatome ein Volumen von ca. 16 \AA^3 einnehmen, ergibt sich für 10 ein

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Indizierung von Pigment Yellow 101.

	P. Y. 101
$a/\text{\AA}$	9,505
$b/\text{\AA}$	9,730
$c/\text{\AA}$	30,124
$(\alpha = \beta = \gamma)/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	2786

Molekülvolumen von $V_{\text{Molekül}} \approx 704 \text{\AA}^3$; gemäß Volumeninkrementsystem^[14] ergibt sich ein Molekülvolumen von $V_{\text{Molekül}} = 724,16 \text{\AA}^3$. Mit dem ermittelten Volumen der Elementarzelle ($V_{\text{EZ}} = 2786 \text{\AA}^3$) ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten zu $Z = 3,96$ bzw. $Z = 3,85$. Die Elementarzelle sollte demnach vier Formeleinheiten (in diesem Fall Moleküle) enthalten.

Eine genaue Analyse der Reflexionsbedingungen gestaltete sich schwierig, da Symmetrieelemente in [001]-Richtung nicht ermittelt werden konnten (symbolisiert durch das Fragezeichen im vorläufigen Auslöschungssymbol $Pna?$). Das Symbol $Pna?$ lässt folgende Auslöschungssymbole zu: $Pna-$, $Pnaa$, $Pnab$, $Pnan$; mögliche orthorhombische Raumgruppentypen wären demnach $Pna2_1$, $Pnma$, $Pccn$, $Pbcn$, $Pnna$, $Pnn2$.^[43]

Die Punktgruppe des Moleküls ist mindestens $\bar{1}$ bzw. $2/m$, wenn es planar ist. Eine statistische Analyse zeigt, dass der überwiegende Teil der Moleküle mit $2/m$ -Symmetrie auf Inversionszentren liegt.^[42] Sollte das Molekül in $Pnma$ auf einem Inversionszentrum liegen, wäre aufgrund der zwischen den Molekülen liegenden Spiegelebenen die Packung nicht sehr dicht; die Packung ist dichter, wenn das Molekül auf einer Spiegelebene liegt. Auf Basis dieser Überlegungen wurde die Besetzung eines Inversionszentrums in $Pnma$ nicht weiter verfolgt, die Besetzung einer Spiegelebene hingegen schon.

Die Strukturlösung wurde in o. g. Raumgruppen mit CRYSCA durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass in $Pnma$ keine sinnvolle Molekülanordnung gefunden werden konnte. Stattdessen erwies sich eine Struktur mit der niedrigsten Gitterenergie ($E = -217,86 \text{ kJ/mol}$) in $Pbcn$ als sinnvollste.

3.4.2 RIETVELD-Verfeinerung

Zu Beginn wurde ein LE BAIL-Fit mit GSAS durchgeführt. Dabei änderten sich die aus der Indizierung gewonnenen Gitterkonstanten nur geringfügig.

Für die RIETVELD-Verfeinerung wurde als Startstruktur ein halbes Molekül, das mit einem Dummy-Atom verbunden ist, verwendet. Das Dummy-Atom wurde auf einem Inversionszentrum fixiert. Außerdem wurden Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Planargruppen-Restraints mit den entsprechenden Werten aus der Gitterenergie-Minimierung eingeführt.

Im Zuge der Verfeinerung drehten sich die endständigen Phenyl-Gruppen um $35,7^\circ$ auf $77,5^\circ$ aus der Molekülebene. Dieser Umstand ist deshalb erstaunlich, da der „Einfangradius“ einer

RIETVELD-Verfeinerung mit GSAS sehr klein ist. Die Verfeinerung konvergierte mit plausiblen Werten für die Gütekriterien (Tab. 3.6) und einem annehmbaren Plot³ (Abb. 3.13).

Tabelle 3.6: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von 10.

Verbindung 10	
$a/\text{\AA}$	30,1335(8)
$b/\text{\AA}$	9,7307(3)
$c/\text{\AA}$	9,5125(3)
$V/\text{\AA}^3$	2789,3(2)
R_{wp}	0,0434
R_{p}	0,0339
χ_{red}^2	8,845

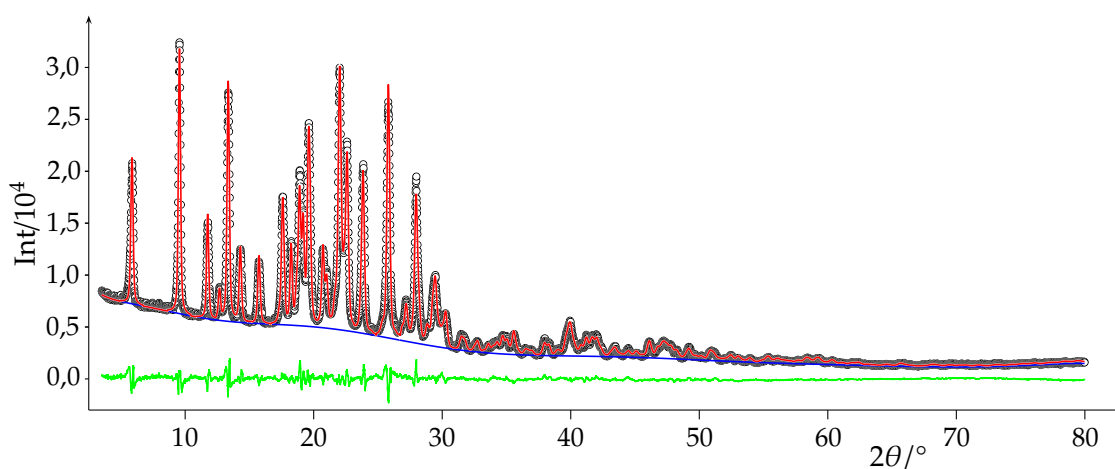


Abbildung 3.13: RIETVELD-Plot von 10. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; blaue Linie: Untergrund; grüne Linie: Differenzkurve.

3.4.3 Zusammenfassung

Trotz Schwierigkeiten in der Bestimmung der Raumgruppe konnte die Kristallstruktur von 10 erfolgreich gelöst und abschließend verfeinert werden.

Der mittlere Hauptteil der Moleküle ist planar; die endständigen Phenylgruppen sind um $77,5^\circ$ aus der Molekülebene herausgedreht (Abb. [CB5, Fig. 8]). Zwischen den Molekülen gibt es bis auf VAN-DER-WAALS- und schwache COULOMB-Kräfte (zwischen Atomen mit Partialladungen) keine bindenden Wechselwirkungen. Die Moleküle bilden eine Fischgrätenanordnung; die Molekülstapel zeigen dabei in Richtung [001] (Abb. [CB5, Fig. 9]).

Die Verbindung weist eine sehr hohe Packungsdichte auf. Außerdem liegen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen solcher Art vor, wie sie nach quantenchemischen Rechnungen Voraussetzung sind, um die beobachtete Fluoreszenz zu erklären.

³Die noch vorhandenen Anpassungsmängel sind zurückzuführen auf Schwierigkeiten in der mathematischen Beschreibung der Reflexprofile.

Weitere Details finden sich in [CB5].

3.5 RIETVELD-Verfeinerung eines falschen Kristallstrukturmodells^[CB6]

RIETVELD-Verfeinerungen werden eingesetzt, um aus Pulverdaten bestimmte Kristallstrukturen zu bestätigen. Die Beurteilung der „Richtigkeit“ einer Kristallstruktur richtet sich nach Aspekten wie niedrigen R -Werten (s. Abschnitt 2.4.3), einer „glatten“ Differenzkurve und einer chemisch sinnvollen (Molekül-)Struktur.

Umso erstaunlicher ist es, dass trotz eines völlig falschen Strukturmodells eine RIETVELD-Verfeinerung ein annehmbares Ergebnis lieferte.

3.5.1 „Richtige“ und „falsche“ Kristallstrukturen

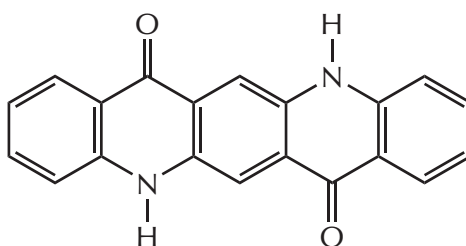
Es lässt sich zeigen, dass untergrundkorrigierte R -Werte größer sind als entsprechende Werte ohne Untergrundkorrektur. Dieser Umstand verleitet Autoren häufig dazu, R -Werte ohne Untergrundkorrektur anzugeben.

Die Differenzkurve zeigt die Unterschiede zwischen experimentellem und simuliertem Pulverdiagramm. Bei idealer Anpassung ist die Differenzkurve eine Linie parallel zur x -Achse (2θ -, d^{-1} -, Time-of-flight-Skala o. ä.).

Gelegentlich kommt es zu Schwierigkeiten in der mathematischen Beschreibung bestimmter Reflexe, insbesondere wenn sie bei niedrigen Beugungswinkeln auftreten und/oder eine hohe Asymmetrie aufweisen. Das resultiert in einer ungenauen Beschreibung des Reflexes und damit in Unterschieden zwischen gemessenem und simuliertem Pulverdiagramm. Die Differenzkurve zeigt diese Unterschiede deutlich auf.

Um die chemische Sinnhaftigkeit einer Struktur zu beurteilen, werden Kriterien wie Wasserstoffbrückenbindungsmuster, Packung der Moleküle etc. in die Betrachtungen einbezogen. Mit Hilfe von Kristallstrukturdatenbanken lässt sich ebenfalls abschätzen, inwiefern die vorhandene Struktur realistisch sein kann. Nicht zu unterschätzen ist außerdem der menschliche Faktor, genauer gesagt die Intuition des Chemikers, die es erlaubt, auch trotz gegenteiliger Indizien eine Struktur als sinnvoll zu erachten und umgekehrt, trotz guter R -Werte eine Struktur als falsch zu erachten.

3.5.2 Chinacridon (Pigment Violet 19)



11

Abbildung 3.14: Struktur von Pigment Violet 19 (Chinacridon).

Chinacridon (**11**) ist das bedeutendste Pigment für rot-violette Farbtöne. Es kristallisiert in

vier polymorphen Formen (α^I , α^{II} , β und γ), wobei die β - und γ -Phasen die meistverwendeten Produkte darstellen.

Die „richtigen“ Kristallstrukturen von β - und γ -Chinacridon wurden aus Einkristalldaten bestimmt,^[57-59] die Struktur von α^I wurden vom Autor dieser Dissertation aus Röntgen-Pulverdaten verfeinert.^[59] Die Moleküle sind im α^I -, β - und γ -Chinacridon planar; lediglich die Molekülpackungen sind unterschiedlich: In der α^I - und β -Phase bilden die Moleküle mit je zwei Nachbarn Ketten, während sie in der γ -Phase mit je vier Nachbarn ein Jägerzaunmuster aufbauen.

3.5.3 Verfeinerung der „falschen“ Kristallstruktur

Zufälligerweise zeigte sich, dass das Pulverdiagramm von γ -Chinacridon mit einer leicht modifizierten Struktur des β -Chinacridons erklärt werden kann. Trotz völlig unterschiedlicher Gitterkonstanten und Packungen konvergiert die RIETVELD-Verfeinerung mit annehmbaren R -Werten (Tab. 3.7); zu allem Überfluss sind außerdem die Kristall- wie auch die Molekülstruktur anscheinend chemisch sinnvoll.

Tabelle 3.7: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung.

	LE BAIL	RIETVELD
R_{wp}	0,0702	0,0847
R_p	0,0452	0,0522
χ^2_{red}	54,56	98,79

Das Pulverdiagramm ist von mäßiger Qualität; zurückzuführen ist dies auf Reflexverbreiterung durch die geringe Kristallitgröße der Probe.

Der LE BAIL-Fit konvergierte mit – für ein Pulverdiagramm dieser Qualität – akzeptablen Werten.

Die anschließende RIETVELD-Verfeinerung lieferte ebenfalls annehmbare R -Werte. Allerdings wurden zwei Reflexe nicht oder nur unzureichend wiedergegeben. Erklären lassen sich diese Umstände mit Vorzugsorientierung oder Fremdphasenreflexen.

Die Moleküle weisen eine „S“-förmige Verzerrung auf, was aber wiederum mit der unzureichenden Datenqualität der Messung erklärt werden kann. Abgesehen davon zeigten die Moleküle aus den ersten Einkristallstrukturbestimmungen ebenfalls eine starke „S“-förmige Verzerrung auf.^[60]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die RIETVELD-Verfeinerung insgesamt plausibel erscheint.

Trotz allem ist die Kristallstruktur *falsch!*

3.5.4 Diskussion

Es stellt sich die Frage, wie es möglich ist, dass die Kristallstruktur falsch ist, obwohl das Ergebnis der RIETVELD-Verfeinerung akzeptabel erscheint.

Um diesen Umstand erklären zu können, ist es zunächst wichtig, den Zusammenhang zwischen falscher und richtiger Elementarzelle zu verstehen.

Tabelle 3.8: Gitterkonstanten der verschiedenen hier untersuchten Chinacridon-Phasen; $P2_1/c$, $Z = 2$.

	β	γ -falsch	γ
$a/\text{\AA}$	5,692(1)	6,666(1)	13,697(9)
$b/\text{\AA}$	3,975(1)	3,8680(5)	3,881(3)
$c/\text{\AA}$	30,02(4)	27,386(5)	13,402(1)
$\beta/^\circ$	96,76(6)	100,58(6)	100,44(1)

Es ergeben sich dabei folgende Beziehungen:

$$a_{\gamma\text{-falsch}} = \frac{1}{2}c_{\gamma},$$

$$b_{\gamma\text{-falsch}} = b_{\gamma},$$

$$c_{\gamma\text{-falsch}} = 2a_{\gamma} \text{ und}$$

$$\beta_{\gamma\text{-falsch}} = \beta_{\gamma}.$$

Damit haben sowohl die falsche als auch die richtige Elementarzelle das gleiche Volumen.

Die Transformationsmatrix (sowohl $\gamma \rightarrow \gamma$ -falsch als auch umgekehrt) lautet

$$\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Durch diesen Umstand ändert sich entsprechend auch die Indizierung des Pulverdiagramms (Abb. 3.15).

Es stellt sich nun die Frage, ob früher hätte bemerkt werden können, dass Strukturmodell und Röntgen-Pulverdaten nicht zueinander passen.

1. Lediglich ein Reflex (bei $\approx 23,8^\circ$) wurde nicht durch die Kristallstruktur erklärt. Dieser kann beispielsweise durch Fremdphasen erklärt werden.
2. Die Reflexionsbedingungen für $P2_1/c$ sind sowohl bei der falschen als auch bei der richtigen Kristallstruktur erfüllt.
3. Niedrige Messtemperaturen würden zwar für Reflexverschiebungen sorgen, die Qualität des Pulverdiagramms verbessert sich allerdings dadurch nicht.
4. Reflexe in höheren 2θ -Bereichen lassen sich häufig mehrdeutig indizieren.
5. Synchrotronmessungen verbessern die Datenqualität nicht wesentlich, denn die Reflexbreiten haben ihre Ursache in der Kristallqualität, nicht im Diffraktometer.
6. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass das Molekül planar ist. Die Abweichungen von der Planarität im Kristall beschränken sich auf $(0,23 \pm 0,16) \text{\AA}$.
7. Einkristallstrukturanalysen zeigen, dass das Molekül planar ist. Allerdings sind die vermessenen Einkristalle stets von schlechter Qualität.

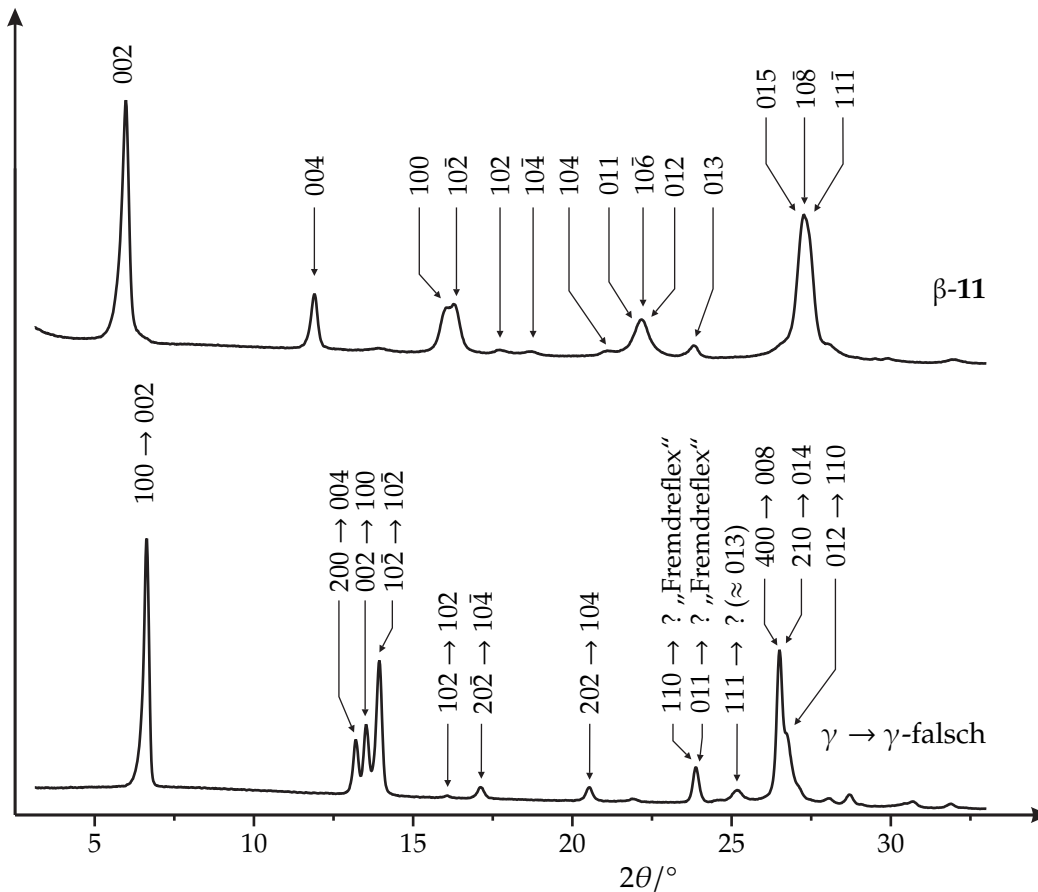


Abbildung 3.15: Pulverdiagramme von Pigment Violet 19 mit „richtiger“ und „falscher“ Indizierung.

8. IR-spektroskopische Untersuchungen hätten keinen Hinweis auf andersartige Wasserstoffbrückenbindungsmuster ergeben.
9. Elektronenbeugung an einzelnen Kristallen hätte gezeigt, dass die a -Achse verdoppelt und die c -Achse halbiert hätte werden müssen. Da die Kristallstruktur allerdings als bereits bestimmt betrachtet wurde, bestand kein Anlass, Elektronenbeugungsexperimente durchzuführen.
10. Neutronenbeugung hätte ebenfalls gezeigt, dass die Kristallstruktur falsch ist (Abb. 3.16). Auch hier gilt analog der Gedankengang bei der Elektronenbeugung: Die Kristallstruktur wurde als bestimmt betrachtet.
11. Die Farbe des Pigments wäre mit viel Erfahrung ein Hinweis darauf, dass die Molekül-anordnung nicht der experimentell bestimmten entspricht, s. dazu [CB6, Abschnitt 4.3., Punkt (xi)].

3.5.5 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass trotz einem annehmbaren Ergebnis aus einer RIETVELD-Verfeinerung die so erhaltene Kristallstruktur eingehend geprüft werden muss.

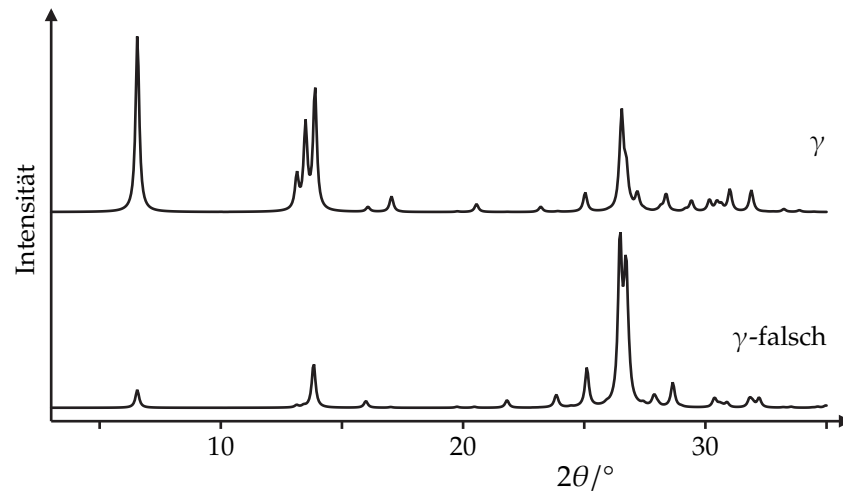


Abbildung 3.16: Simulierte Neutronenbeugungs-Pulverdiagramme von Pigment Violet 19.

Das vorliegende Beispiel zeigt auf schöne Weise, dass mehrere vermeintlich sinnvolle Kristallstrukturen ein Pulverdiagramm erklären können – insbesondere, wenn das Pulverdiagramm von mäßiger Qualität ist.

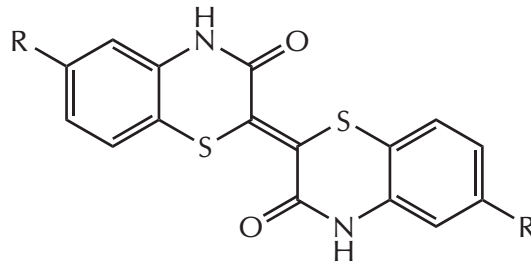
Weitere Details finden sich in [CB6].

3.6 (CF₃)₂-Thiazinindigo^[CB7]

Thiazinindigo (THI, **12**) und seine Derivate repräsentieren eine neuartige Klasse organischer Pigmente. Die meisten THI-Derivate zeigen orange bis rote Farbtöne; im Gegensatz dazu ist die Verbindung 6,6'-Bis(trifluormethyl)-thiazinindigo (**13**, kurz: (CF₃)₂-THI) gelb.

Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung war nur eine Kristallstruktur eines chlorierten Thiazinindigo-Derivates bekannt.^[61]

Das Pigment **13** ist äußerst schwerlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Es konnten daher keine Einkristalle gezüchtet werden, so dass die Kristallstruktur aus Pulverdaten bestimmt wurde.



12: R = H

13: R = CF₃

Abbildung 3.17: Struktur von (CF₃)₂-Thiazinindigo.

3.6.1 Strukturlösung

Das Pulverdiagramm weist einen hohen Untergrund auf, der auf die geringe Kristallinität der Probe zurückzuführen ist. Eine Abschätzung mit der SCHERRER-Formel (2.1) liefert eine Kristallitgröße von (21 ± 1) nm.

Dennoch konnten die Reflexpositionen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, so dass das Pulverdiagramm indiziert werden konnte. Die Ergebnisse der Indizierung sind in Tab. 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Indizierung von (CF₃)₂-THI mit TREOR. Es wurde eine monokline Elementarzelle ermittelt.

(CF ₃) ₂ -THI	
$a/\text{Å}$	15,43
$b/\text{Å}$	7,84
$c/\text{Å}$	7,74
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	112,68
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	863,9

Das Molekylvolumen von **13** wurde mittels eines mittleren Volumens von 16 \AA^3 pro Nicht-Wasserstoffatom auf 480 \AA^3 geschätzt; Volumeninkremente^[14] ergeben ein Molekylvolumen von $V_{\text{Molekül}} = 454,1 \text{ \AA}^3$. Die Elementarzelle enthält somit zwei Formeleinheiten.

Aus den Reflexionsbedingungen

hkl : keine,

$h0l$: $l = 2n$ und

$0k0$: $k = 2n$ (soweit sichtbar)

wurde das Auslöschungssymbol $P 1 2_1/c 1$ ermittelt, entsprechend Raumgruppe $P2_1/c$.

Aufgrund statistischer Analysen folgt, dass das Molekül (Symmetrie $2/m$) mit seinem Inversionszentrum auf einem Inversionszentrum in der Elementarzelle liegt.^[42]

Die Struktur wurde mit dem Programm *CRYSCA* gelöst. Dazu wurde das Molekül ausgehend von den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse des Cl-Derivats^[61] konstruiert.

3.6.2 RIETVELD-Verfeinerung

LE BAIL-Fit und RIETVELD-Verfeinerung wurden mit dem Programm *GSAS* durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.10 sowie in den Abbildungen [CB7, Fig. 3] und [CB7, Fig. 4].

Es wurden Restraints für Bindungslängen, Bindungswinkel und Planargruppen eingeführt; da *GSAS* maximal zwölf Atome pro Planargruppe erlaubt, wurden überlappende Gruppen angelegt. Im Laufe der Verfeinerung wurden die Gewichtungsfaktoren der Restraints gesenkt; dabei trat keine signifikante Abweichung von der Planarität auf. Ein Entfernen der Restraints führte allerdings zu Divergenz der RIETVELD-Verfeinerung.

Zusätzlich wurde die Orientierung der CF_3 -Gruppe überprüft: Die Gruppe wurde um jeweils 30° , 60° und 90° gedreht. Außerdem wurden die Besetzungsfaktoren sowie die isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Es gab keinen Hinweis auf Rotationsfehlordnung.

Die planaren Moleküle bilden Stapel in $[001]$ -Richtung, mit einem Schichtabstand von $3,47 \text{ \AA}$. Das Wasserstoffbrückenbindungsmuster (Abb. [CB7, Fig. 5]) entspricht dem des Cl_2 -THI, jedoch sind die Ketten unterschiedlich angeordnet:

Die Ketten in Cl_2 -THI (Raumgruppe $P\bar{1}$) sind parallel angeordnet, wohingegen Kettenpaare in $(\text{CF}_3)_2$ -THI über eine 2_1 -Achse miteinander verknüpft sind. Daraus resultiert eine antiparallele Anordnung der Ketten (Abb. [CB7, Fig. 7]).

3.6.3 Modellierung

Es ist bekannt, dass Strukturen, die aus gestapelten Molekülketten bestehen, dazu neigen, fehlgeordnet zu sein. Deshalb wurde zusätzlich untersucht, ob eine Stapel-Fehlordnung vorliegen könnte.

Es wurden drei mögliche Fehlordnungsmodelle untersucht:

1. Drehung eines einzelnen Moleküls um 180° um die Moleküllängsachse,
2. Drehung einer einzelnen Molekülkette um 180° um die b -Achse,
3. Drehung eines einzelnen Stapels um 180° um die b -Achse (entspricht einer Translation des Stapels um $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) und

Tabelle 3.10: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung von (CF₃)₂-THI.

(CF ₃) ₂ -THI	
$a/\text{Å}$	15,4136(12)
$b/\text{Å}$	7,8384(5)
$c/\text{Å}$	7,7102(6)
$\beta/^\circ$	112,736(6)
$V/\text{Å}^3$	859,14(8)
R_{wp}	0,0880
R_{p}	0,0679
R_{F^2}	0,1155
χ_{red}^2	32,14

4. Drehung eines Blocks von vier Stapeln.

Für Modell 1 wurde eine „Überzelle“ mit $2\mathbf{a} \times 3\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ konstruiert, für Modelle 2, 3 und 4 eine mit $2\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$.

Die Raumgruppensymmetrie der Modelle 1 und 2 ergibt sich damit zu $P\bar{1}$, für Modelle 3 und 4 zu $I12/a1$ ($Z = 4$).

Die Rechnungen wurden mit CERIUS² durchgeführt. Gitterkonstanten und Atompositionen wurden ohne Beschränkungen optimiert.

Die Ergebnisse der Gitterenergie-Minimierungen sind in Tab. 3.11 zusammengefasst. Aus den berechneten Energien lässt sich mithilfe der BOLTZMANN-Formel

$$\frac{N_{\text{geordnet}}}{N_{\text{fehlgeordnet}}} = \frac{n_{\text{geordnet}}}{n_{\text{fehlgeordnet}}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (3.1)$$

das Ausmaß der Fehlordnung abschätzen. N gibt dabei die jeweiligen Besetzungszahlen an, n die Entartungsgrade; es wird $n_{\text{geordnet}} = n_{\text{fehlgeordnet}}$ angenommen.

Tabelle 3.11: Ergebnisse der Gitterenergie-Minimierungen von Fehlordnungsmodellen des (CF₃)₂-THI.

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
$\Delta E/(\text{kJ/mol})$	107,4	10,2	6,71	6,68
Domänengröße/EZ	$1,5 \cdot 10^{13}$	17,81	6,65	6,60
Domänengröße/Å	$2,14 \cdot 10^{14}$	274,45	102,48	101,71

Anschließende RIETVELD-Verfeinerungen der fehlgeordneten Strukturen erbrachten, dass die Reflexintensitäten in den simulierten Pulverdiagrammen nicht signifikant anders waren als im gemessenen.

Die Ergebnisse der BOLTZMANN-Verteilung lassen sich folgendermaßen interpretieren: Eine Energiedifferenz von 6,7 kJ/mol ergibt eine Wahrscheinlichkeit von 16 % für eine Fehlordnung. Das entspricht einer Domänengröße von etwa sechs bis sieben Elementarzellen. Bei einer Gitterkonstanten von $a = 15,41 \text{ Å}$ ergibt sich die Domänengröße damit zu etwa 100 Å. Geht

man nun noch davon aus, dass die Kristallitgröße etwa 200 Å beträgt, stellt sich die Frage, ob eine sinnvolle Aussage über eine mögliche Fehlordnung angebracht ist.⁴

3.6.4 Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von $(\text{CF}_3)_2$ -THI konnte erfolgreich gelöst und verfeinert werden. Die Qualität des Pulverdiagramms war ausreichend, um die genaue Orientierung der CF_3 -Gruppen zu bestimmen. Mehrere in Frage kommende Fehlordnungsmodelle wurden diskutiert; die Kristallite der Substanz waren allerdings nicht groß genug, um exakte Aussagen über Fehlordnungen zu treffen.

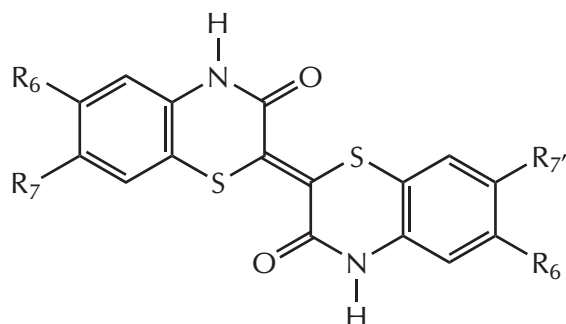
Weitere Details finden sich in [CB7].

⁴Mit der gleichen Betrachtung ergibt sich, dass Modell 1 nicht in Frage kommt (Kristallitgröße ca. 21 nm) und Modell 2 unwahrscheinlich ist.

3.7 Thiazinindigo-Derivate^[CB8]

Die Polymorphie sowie die Kristallstrukturen von sechs Thiazinindigo-Derivaten (Abb. 3.18) wurden untersucht.

Hintergründe zu und Eigenschaften von $(\text{CF}_3)_2$ -Thiazinindigo werden in Abschnitt 3.6 behandelt.



	R ₆	R ₇	R _{7'}
12	H	H	H
13	CF ₃	H	H
14	H	Cl	Cl
15	H	CH ₃	CH ₃
16	H	OCH ₃	OCH ₃
17	H	Cl	H

Abbildung 3.18: Struktur von Thiazinindigo (**12**) und den in dieser Arbeit untersuchten Derivaten.

Es stellte sich heraus, dass drei der sechs untersuchten Verbindungen Polymorphe bilden.

Von zwei Polymorphen (α und β) der unsubstituierten Verbindung sowie von **14**^[61] wurden die Kristallstrukturen aus Einkristalldaten bestimmt.

Die Pulverdiagramme (Abb. 3.19, S. 57) legen die Vermutung nahe, dass die Kristallstrukturen von β -**12**, **14**, **15**, β -**16** und **17** isotyp sind.

Die Ausgangsstrukturen für die RIETVELD-Verfeinerung von **15**, **16** und **17** wurden mit dem Programm CERius² auf Basis der Struktur von β -**14** berechnet; es kamen das DREIDING-Kraftfeld sowie GASTEIGER-Ladungen zum Einsatz. Die Kristallstruktur von **17** wird gesondert in Abschnitt 3.7.1 beschrieben.

3.7.1 RIETVELD-Verfeinerung

Die Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde teils mit GSAS (**15**), teils mit TOPAS (**16** und **17**) durchgeführt. Die strukturlose Verfeinerung wurde mit GSAS unter Anwendung der LE BAIL-, mit TOPAS unter Anwendung der PAWLEY-Methode vorgenommen.

Die Verfeinerung von **15** und **16** wurde mit einem halben Molekül durchgeführt, welches im ersten Fall mit einem Dummy-Atom auf einem Inversionszentrum verknüpft war. Im zweiten Fall wurde ein halbes Molekül verwendet, dessen beide mittlere C-Atome mit halber

Besetzung verfeinert wurden; das Inversionszentrum zwischen diesen beiden Atomen erzeugt das ganze Molekül.

In allen Fällen wurden Restraints für Bindungslängen, Bindungswinkel und Planargruppen eingeführt. Am Ende der Verfeinerungen mit TOPAS wurde die Vorzugsorientierung mittels „Spherical Harmonics“^[62,63] beschrieben.

6,6'-Bis(trifluormethyl)-thiazinindigo (13)

Die Verbindung wird ausführlich in Abschnitt 3.6 beschrieben.

7,7'-Dimethyl-thiazinindigo (15)

Aufgrund der Isotypie zu β -12 wurde ausgehend von dieser Verbindung das Dimethyl-Derivat konstruiert. Dazu wurden CH₃-Gruppen an die beiden äußeren Ringe gesetzt. Anschließend wurde die Kristallstruktur mittels Gitterenergie-Minimierung optimiert; die Gitterkonstanten wurden dabei auf die experimentellen Werte von 15 fixiert. Das Ergebnis wurde als Eingabe für die RIETVELD-Verfeinerung verwendet.

Vor der RIETVELD-Verfeinerung wurden sämtliche Bindungslängen und -winkel gegen Einträge in der CSD^[20] abgeglichen. Die Verfeinerung konvergierte mit $R_p = 4,24\%$, $R_{wp} = 5,90\%$, $\chi^2_{red} = 9,545$. Der RIETVELD-Plot ist in Abb. [CB8, Fig. 8] dargestellt, die Ergebnisse der Verfeinerung in Tab. 3.13.

7,7'-Dimethoxy-thiazinindigo (16)

Die β -Phase ist die thermodynamisch stabile Phase von 16; sie ist isotyp zu β -12, 14 und 15. Das beste Pulverdiagramm von 16 zeigt vier Fremdphasenreflexe, die entsprechenden Winkelbereiche wurden für die RIETVELD-Verfeinerung herausgenommen.

Die Indizierung wurde mit DICVOL durchgeführt; sie bestätigte die Isotypie von β -16 und 15.

Die PAWLEY-Verfeinerung konvergierte mit $R_{pb} = 6,061\%$, $R_{wpb} = 7,139\%$, $\chi^2_{red} = 1,324$.

Um Aussagen über die Orientierung der Methoxy-Gruppen treffen zu können, wurde die RIETVELD-Verfeinerung mit C–O–C–C-Torsionswinkeln von 0° und 180° durchgeführt. Die ermittelte Orientierung wird durch die Qualität der Verfeinerung bestätigt.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 3.13 aufgeführt, der RIETVELD-Plot in Abb. [CB8, Fig. 10].

7-Monochlor-thiazinindigo (17)

Das Pulverdiagramm von 17 zeigt, dass diese Verbindung isotyp zu β -12, 14, 15 und β -16 ist. Diese Verbindungen kristallisieren in Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$ mit Molekülen auf Inversionszentren.

Jedoch besitzt 17 aufgrund der einfachen Substitution kein Symmetriezentrum, demzufolge muss die Kristallsymmetrie reduziert sein.

Aus diesem Grund wurden folgende Strukturmodelle konstruiert (Abb. 3.20, S. 58):

Modell 1: $P1, Z = 1$. Alle Moleküle sind parallel ausgerichtet. Als Folge davon bilden sich $\text{Cl} \cdots \text{H}$ -Kontakte auf beiden Stapelseiten aus. Weiterhin entstehen günstige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Stapeln.

Modell 2: $P\bar{1}, Z = 2, c' = 2c$, mit antiparallel ausgerichteten Molekülen in benachbarten Stapeln. Hierbei bilden sich $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ - und $\text{H} \cdots \text{H}$ -Kontakte. Sollte diese Struktur die richtige sein, sollte das Pulverdiagramm Überstrukturreflexe hkl' mit $l' = l/2$ zeigen.

Modell 3: $P\bar{1}, Z = 1$, mit statistischer H/Cl-Fehlordnung (halbbesetzte Cl- bzw. H-Positionen).

Modell 4: $P1, Z = 1$, mit anfangs halbbesetzten Cl-Positionen. Eine RIETVELD-Verfeinerung soll Aufschluss über die tatsächlich vorliegenden Besetzungszahlen geben.

Die Gitterkonstanten (ausgehend von **14**) wurden mittels PAWLEY-Fits ermittelt. Für die kleine Elementarzelle ($Z = 1$) konvergierte die Verfeinerung mit $R_{\text{pb}} = 0,0665$, $R_{\text{wpb}} = 0,0868$ und $\chi_{\text{red}}^2 = 2,024$. Es konnten keine Überstrukturreflexe beobachtet werden.

Mit den konstruierten Modellen wurden Gitterenergie-Minimierungen durchgeführt. Abb. 3.21 zeigt den Vergleich der simulierten Pulverdiagramme der jeweiligen Modelle im Vergleich zum experimentellen.

Es zeigt sich, dass Modell 2 deutliche Überstrukturreflexe aufweist (s. Abb. 3.21, S. 59); es sollte somit keinesfalls der tatsächlichen Struktur entsprechen.

Alle Modelle wurden einer RIETVELD-Verfeinerung unterzogen (Tab. 3.12).

Die RIETVELD-Verfeinerung von Modell 4 wurde mit freier Verfeinerung der Cl-Besetzungszahlen durchgeführt. Trotz völlig freier Verfeinerung dieser Parameter konvergierte die Verfeinerung reproduzierbar mit sinnvollen Ergebnissen. Interessanterweise ergab die Summe der Cl-Besetzungszahlen einen Wert von ca. $1,07^5$. Dieser Umstand deutet auf noch vorhandene Elektronendichte hin, die sich damit erklären lässt, dass ein H-Atom auf der gegenüberliegenden Molekülseite gebunden ist. Die Elektronendichte an einem H-Atom entspricht etwa $\frac{1}{17}$ eines Cl-Atoms, was in der Summe 1,06 ergibt. Im Rahmen der Genauigkeit einer RIETVELD-Verfeinerung an einem Pulverdiagramm beschränkter Qualität liegt dieser Wert deutlich im Toleranzbereich.

Abschließend wurde die Verfeinerung mit einem Strukturmodell durchgeführt, das sowohl H- als auch Cl-Atome an den Positionen 7 und 7' (und umgekehrt) aufwies. Die Besetzungszahlen wurden über Constraints aneinander gekoppelt:

$$\begin{aligned}\text{Occ}(7'\text{-Cl}) &= 1 - \text{Occ}(7\text{-Cl}) \\ \text{Occ}(7\text{-H}) &= 1 - \text{Occ}(7'\text{-H})\end{aligned}$$

mit den Ergebnissen

$$\begin{aligned}\text{Occ}(7'\text{-Cl}) &= \text{Occ}(7\text{-H}) = 0,28(1) \\ \text{Occ}(7\text{-Cl}) &= \text{Occ}(7'\text{-H}) = 0,72(1)\end{aligned}$$

⁵Die Besetzungszahl sollte 1 sein!

Aufgrund der niedrigeren R -Werte wird Modell 4 als die korrekte Struktur angesehen. Es sei deutlich darauf hingewiesen, dass mit einem Pulverdiagramm dieser Qualität letztlich nie Gewissheit über die Korrektheit der Struktur hergestellt werden kann (s. dazu auch Abschnitt 3.5).

Tabelle 3.12: Vergleich der Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerung der Strukturmodelle von ClH-THI.

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
R_{pb}	0,0623	0,1169	0,0718	0,0613
R_{wpb}	0,0639	0,1414	0,0736	0,0604
GoF	1,483	3,241	1,632	1,377

Tabelle 3.13: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen von **13**, **15**, β -**16** und **17**.

	(CF ₃) ₂ -THI 13	(CH ₃) ₂ -THI 15	β -(OCH ₃) ₂ -THI β - 16	Cl-THI 17
Summenformel	C ₁₈ H ₈ N ₂ O ₂ F ₆ S ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₆ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂ Cl
$M/(g/mol)$	462,39	354,43	386,45	360,82
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P1$
$a/\text{\AA}$	15,4136(12)	4,7483(2)	5,036(2)	4,6017(3)
$b/\text{\AA}$	7,8384(5)	7,7864(5)	7,740(3)	7,8046(6)
$c/\text{\AA}$	7,7102(6)	10,5182(5)	10,772(4)	10,3663(10)
$\alpha/^\circ$	90	91,750(5)	90,90(1)	92,835(4)
$\beta/^\circ$	112,736(6)	98,641(3)	101,24(1)	96,081(6)
$\gamma/^\circ$	90	94,630(7)	85,70(2)	94,077(5)
$V/\text{\AA}^3$	859,15(2)	382,85(3)	410,66(1)	368,66(5)
Z	2	1	1	1
$\rho/(g/cm^3)$	1,787	1,538	1,563	1,626
R_{wpb}	0,0880	0,0590	0,0783	0,0604
R_{pb}	0,0679	0,0424	0,0912	0,0613
χ	—	—	1,651	1,377
χ_{red}^2	32,14	9,545	—	—

3.7.2 Zusammenfassung

Die Verfeinerungen der untersuchten Thiazinindigo-Derivate bestätigten die aus den Gitterenergie-Minimierungen erhaltenen Strukturen. Zusätzlich zeigte sich beim monochlor-substituierten Thiazinindigo auf schöne Weise, welche Möglichkeiten eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten bietet und welche Aussagen sie zulässt.

Weitere Details finden sich in [CB8].

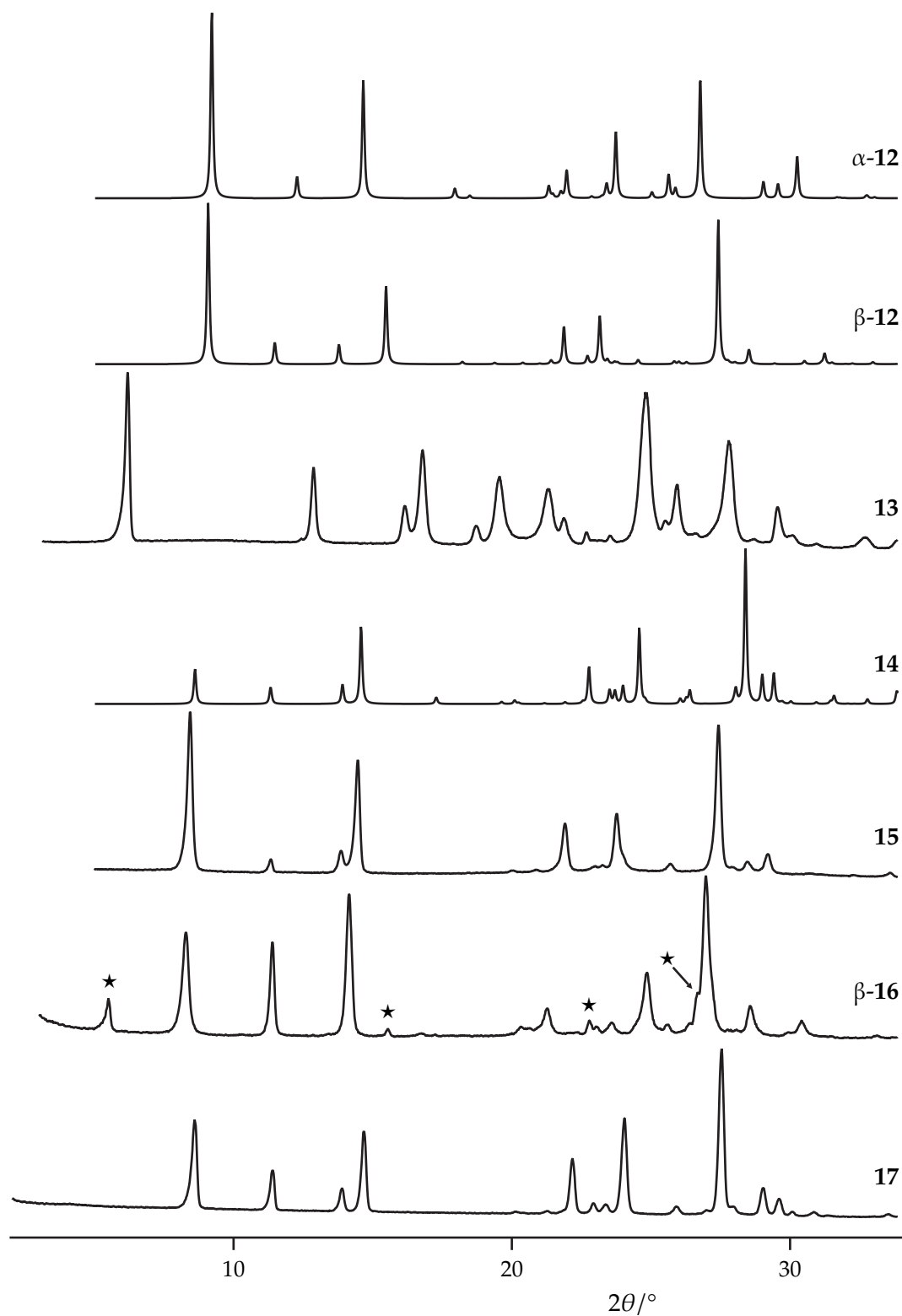


Abbildung 3.19: Vergleich der Pulverdiagramme der untersuchten Thiazinindigo-Derivate. Im Pulverdiagramm von β -16 sind Fremdphasenreflexe vorhanden (*). Die Isotypie von β -12, 14, 15, β -16 und 17 lässt sich deutlich erkennen.

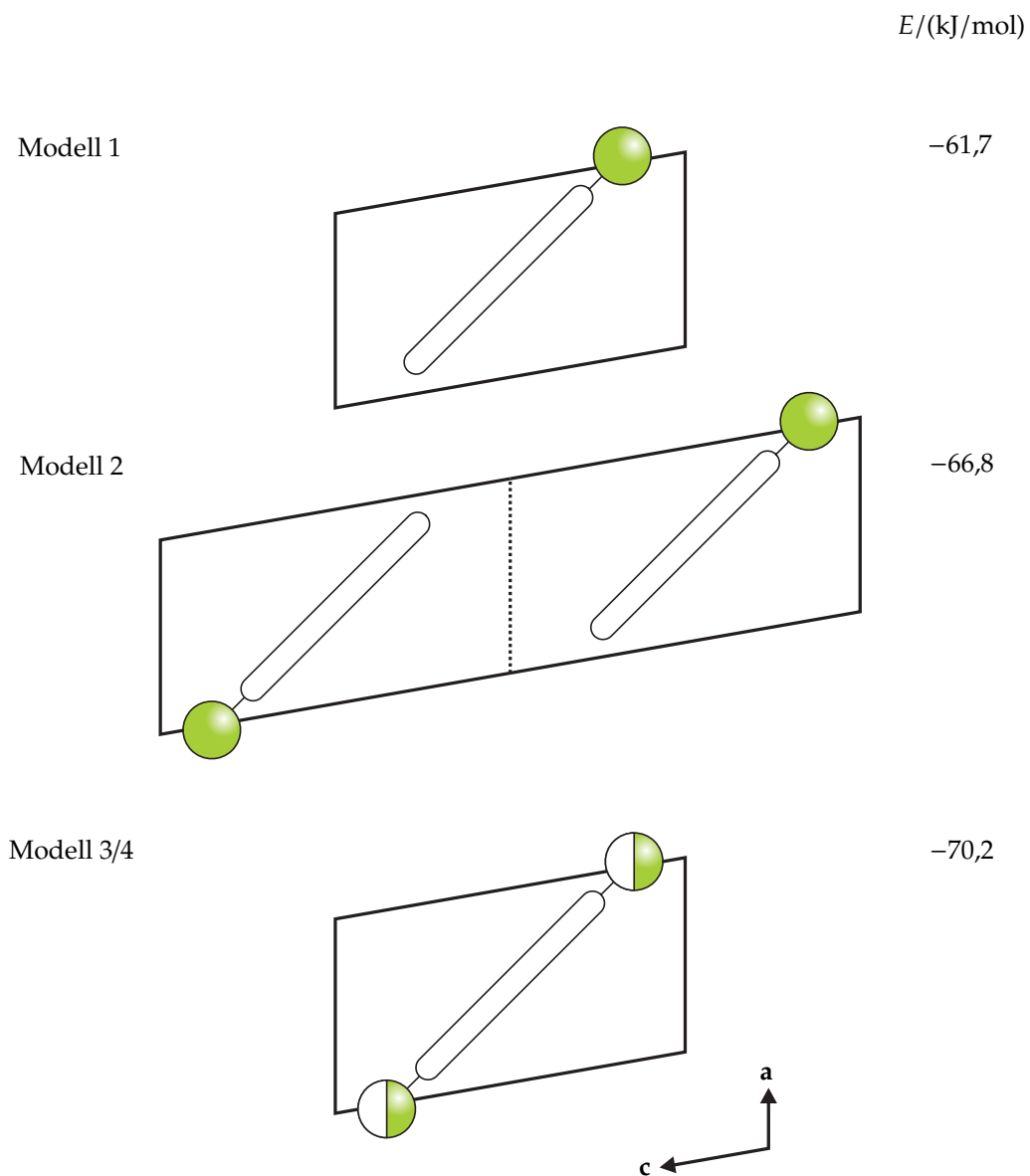


Abbildung 3.20: Darstellung der konstruierten Fehlordnungsmodelle für 17. Berechnete Gitterenergien sind rechts neben den Modellen aufgeführt.

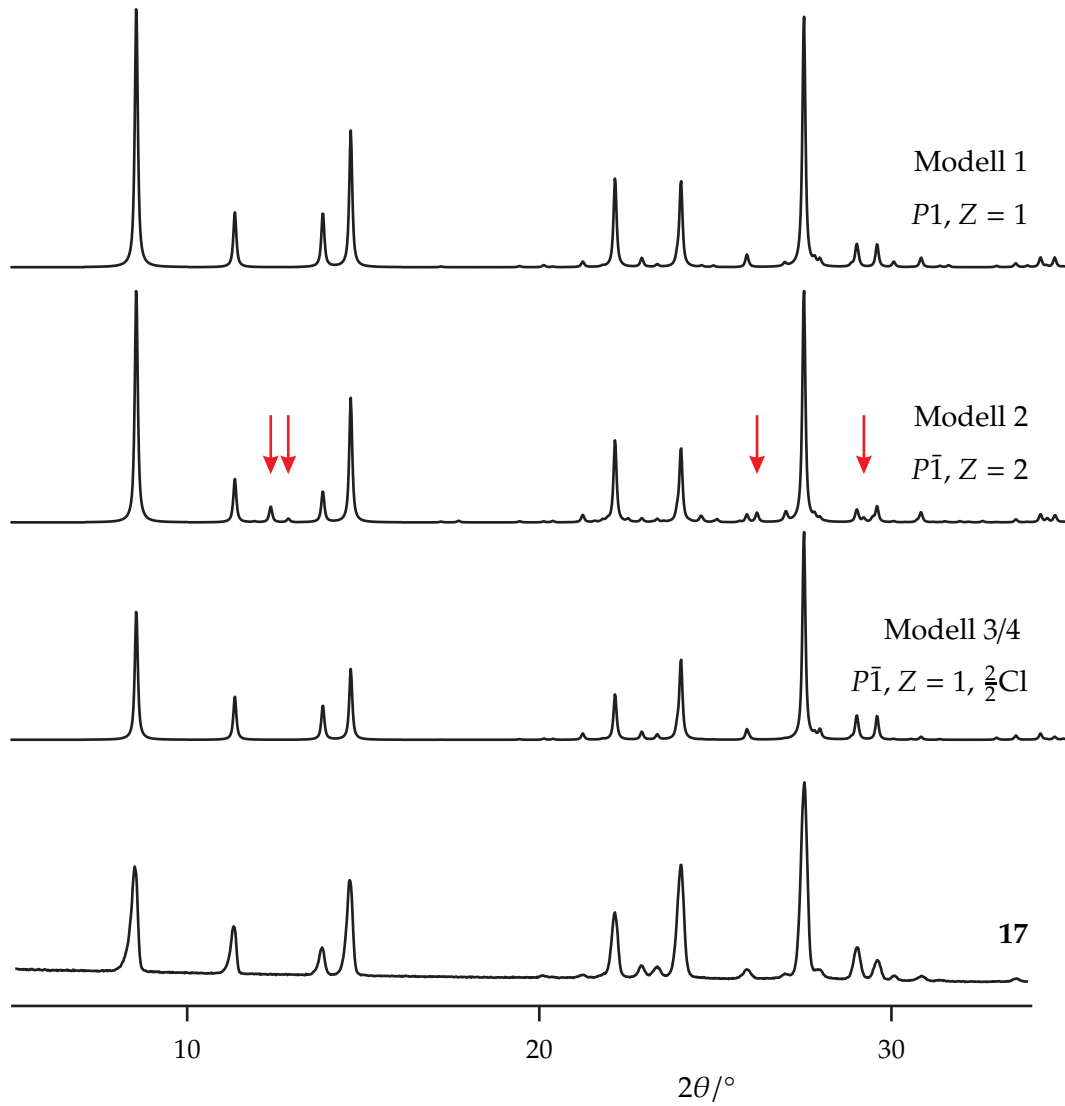


Abbildung 3.21: Simulierte Pulverdiagramme der Modelle 1, 2 und 3/4 von **17** im Vergleich zum experimentellen. Überstruktureflexe im Diagramm von Modell 2 sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

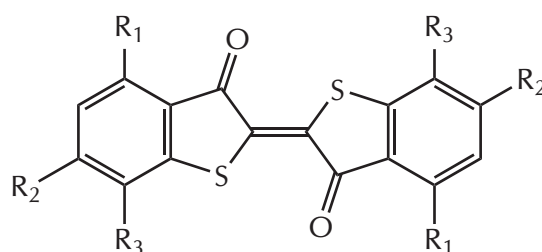
3.8 Pigment Red 181

3.8.1 Thioindigo-Pigmente

Indigo (Pigment Blue 66) gehört zu den ältesten verwendeten Farbmitteln. Nach der gelungenen Synthese^[64] wurde sehr viel Aufwand betrieben, Farbmittel auf Indigo-Basis zu synthetisieren und zu erforschen.^[40]

Eine Klasse intensiv untersuchter Pigmente bilden dabei die Thioindigo-Pigmente; sie entstehen durch Ersatz der NH-Gruppe im Indigo durch ein S-Atom. Von den zahlreichen Thioindigo-Derivaten sind nur noch wenige von industrieller Bedeutung: Pigment Red 181 („Kosmetik Rosa RC 01“, **18**), Pigment Red 88 (**19**) und Vat Red 41 (**20**).^[40]

Das Thioindigo-Derivat Pigment Red 181 wird für die Einfärbung von Kunststoffen verwendet. Außerdem wird es in kosmetischen Produkten wie Zahnpasta und Lippenstiften eingesetzt. Pigment Red 181 zeigt einen bläustichigen Rotton.



18: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{H}$

19: $R_1 = R_3 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$

20: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

Abbildung 3.22: Struktur dreier Thioindigo-Pigmente: Pigment Red 181 (**18**), Pigment Red 88 (**19**) und Vat Red 41 (**20**).

3.8.2 Strukturlösung I

Die anfängliche Strukturlösung mittels POWDERCRYST^[16] deutete auf eine Kristallstruktur mit einem Elementarzellvolumen von ca. $763,2 \text{ \AA}^3$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ hin.

Der LE BAIL-Fit^[33] konvergierte mit hinreichend zufriedenstellenden R -Werten ($R_p = 0,0296$, $R_{wp} = 0,0416$, $\chi^2_{red} = 4,336$).

3.8.3 RIETVELD-Verfeinerung I

Die anschließende RIETVELD-Verfeinerung^[1-3] mit GSAS^[30,31] wurde mit ganzen Molekülen sowie hohen Gewichtungsfaktoren für die eingesetzten Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Planargruppen-Restraints durchgeführt. Trotzdem wies das Molekül Verzerrungen auf. Die Verfeinerung lief sehr instabil, so dass die o. g. Gewichtungsfaktoren auf relativ hohen Werten belassen wurden.

Aus dem RIETVELD-Plot (Abb. 3.24) geht hervor, dass der starke Reflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ (Abb. 3.23) unzureichend durch das Strukturmodell erklärt wird. Eine chemisch unsinni-

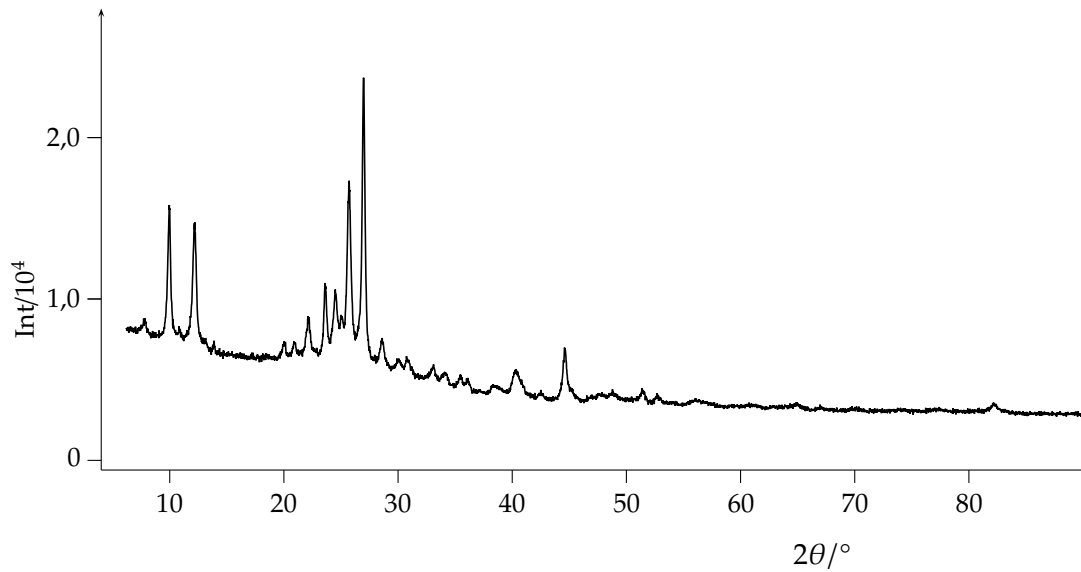


Abbildung 3.23: Röntgen-Pulverdiagramm von Pigment Red 181.

ge Fehlordnung, bei der das S-Atom in der Ringmitte liegt, zeigte eine bessere Beschreibung des Reflexes. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.17.

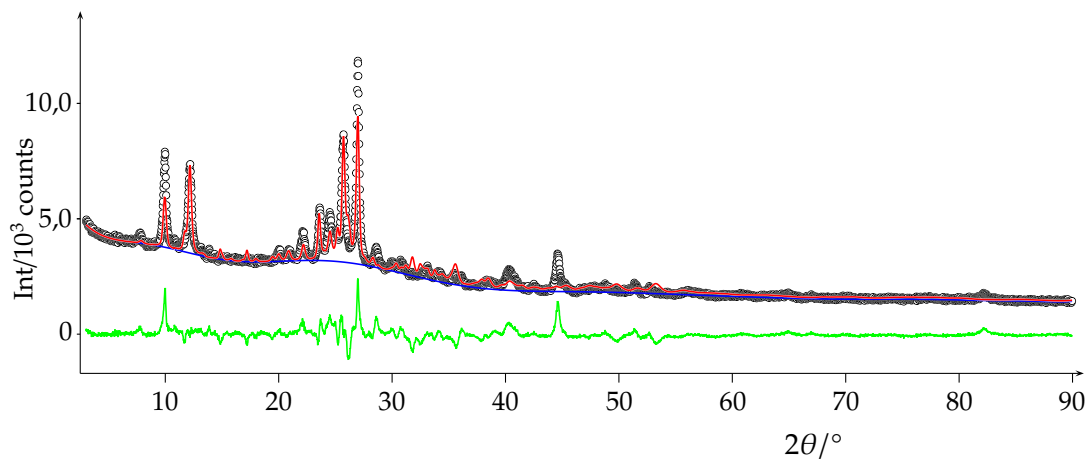


Abbildung 3.24: RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung I mit GSAS. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; blaue Linie: Untergrund; grüne Linie: Differenzkurve.

3.8.4 Strukturlösung II

Die bestimmte Struktur von P. R. 181 war alles andere als zufriedenstellend. Es wurde deshalb ein neuer Versuch der Strukturlösung unternommen.

Eine genaue Analyse zeigte, dass die Kristallstruktur ebenso mit einer halb so großen Elementarzelle wiedergegeben werden kann. Folgender Gedankengang bestätigt diese An-

nahme: Die Lage des Molekülmittelpunktes $m_{\text{Molekül}}$ wurde zu

$$m_{\text{Molekül}} = (0,258 ; 0,022 ; 0,492)$$

bestimmt. Das entspricht bei Halbierung der Gitterkonstanten a einer Position p von

$$p = (0,516 ; 0,022 ; 0,492) \quad ,$$

d. h., der Molekülmittelpunkt wäre bei halb so großer Elementarzelle in unmittelbarer Nähe eines kristallographischen Inversionszentrums, und nicht – wie bisher angenommen – auf allgemeiner Lage.

Die Gitterkonstante a wurde demgemäß halbiert. Außerdem wurden einige Indizierungen mit DASH^[51] durchgeführt. Um den Volumenbereich der Indizierungen einzuschränken, wurde das Molekülvolumen abgeschätzt.

Das Molekülvolumen ergibt sich mit dem Inkrementsystem^[14] zu $425,24 \text{ \AA}^3$, mit der Faustregel „ 18 \AA^3 pro Nicht-Wasserstoffatom“ zu 432 \AA^3 , und – da Pigmente im Allgemeinen eine sehr dichte Packung aufweisen – mit der Faustregel „ 16 \AA^3 pro Nicht-Wasserstoffatom in dichtgepackten Pigment-Kristallen“ zu 384 \AA^3 .

Für die nachfolgend durchgeführten Indizierungen wurde deshalb der Bereich für Elementarzellen-Volumina auf 350 bis 500 \AA^3 beschränkt.

Die Indizierungen mit DASH ergaben Elementarzellen u. a. mit 378 \AA^3 , 393 \AA^3 , 410 \AA^3 und 423 \AA^3 .

Anschließende LE BAIL-Fits wurden mit GSAS durchgeführt. Die Ergebnisse (Abb. 3.25, Tab. 3.14) lassen keine eindeutigen Schlüsse auf die Richtigkeit einer der ausgewählten Elementarzellen zu. Im Gegenteil: Es wird der Eindruck erweckt, dass sich nahezu jede Elementarzelle mit akzeptablen R -Werten anpassen lässt.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der LE BAIL-Fits von Pigment Red 181 mit unterschiedlichen Zellvolumina.

	$V = 378 \text{ \AA}^3$	$V = 410 \text{ \AA}^3$	$V = 423 \text{ \AA}^3$
R_{wpb}	0,0471	0,0512	0,0463
R_{wp}	0,0314	0,0321	0,0318
χ_{red}^2	2,236	2,014	2,064

3.8.5 RIETVELD-Verfeinerung II

Trotz der uneindeutigen Ergebnisse der LE BAIL-Fits wurde versucht, eine RIETVELD-Verfeinerung durchzuführen.

Die RIETVELD-Verfeinerung mit TOPAS^[32] wurde in der Zelle mit 378 \AA^3 durchgeführt; die Molekülgeometrie wurde aus der ersten Strukturlösung übernommen. Die Verfeinerung lief sehr instabil; dieser Umstand ist bemerkenswert, denn die Erfahrung zeigt, dass RIETVELD-Verfeinerungen mit TOPAS in den meisten Fällen stabiler laufen als mit GSAS. Auch konnte der Reflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ nicht beschrieben werden (Abb. 3.26). Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3.17.

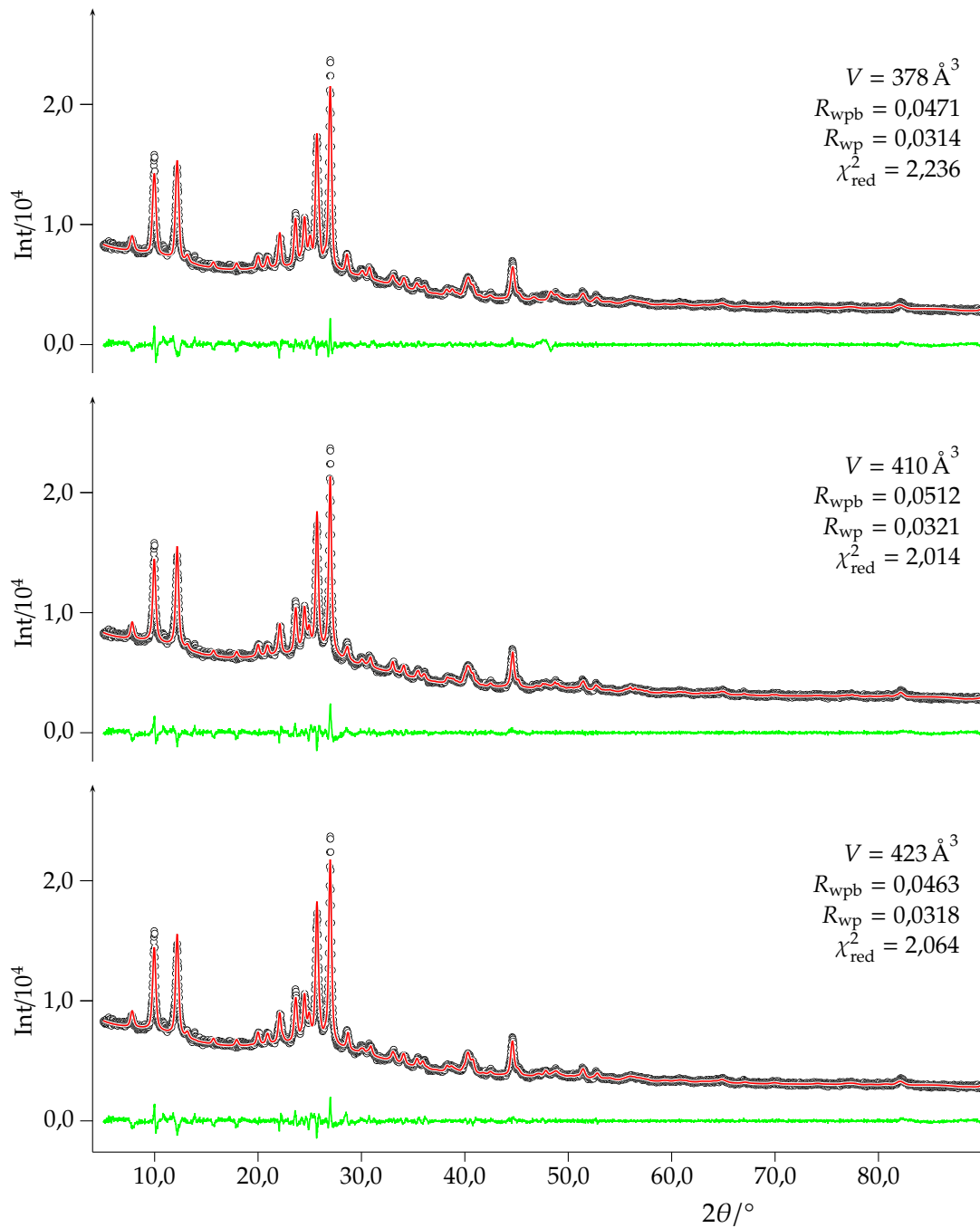


Abbildung 3.25: Vergleich der LE BAIL-Fits von Pigment Red 181. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; grüne Linie: Differenzkurve.

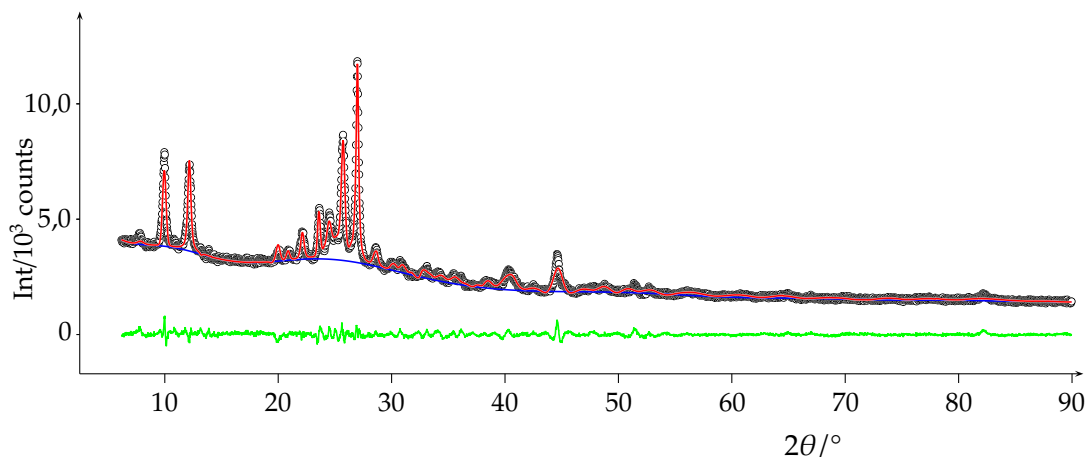


Abbildung 3.26: RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung II mit TOPAS. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; blaue Linie: Untergrund; grüne Linie: Differenzkurve.

3.8.6 Strukturlösung III

Von der vorhandenen Substanz des Pigment Red 181 wurde ein neues Pulverdiagramm in einer Langzeitmessung aufgenommen. Die Messung wurde auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer in Transmissionsgeometrie mit Ge(111)-monochromatisierter CuK_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) durchgeführt. Der Reflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ war nicht mehr vorhanden. Interessanterweise wurden sowohl die erste als auch die neue Messung mit Substanz aus der gleichen Charge („Kosmetik-Rosa RC 01, DEDA003005“) durchgeführt.

Bevor die Verfeinerung durchgeführt wurde, stellte man sich folgende Fragen:

1. Wie dicht packen Pigment-Moleküle im Kristall?

Es wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Molekülvolumens miteinander verglichen und anschließend in Relation zu den tatsächlichen Volumina gestellt. Als Grundlage dienten dabei Pigment Red 170 und seine Derivate. Tab. 3.15 (S. 65) zeigt den Vergleich. Das Volumen nach dem Inkrementsystem zeigt generell die richtige Tendenz und Größenordnung.

Auf dieser Datenbasis ergab sich ein Korrekturfaktor f_{Vol} von $0,953 \pm 0,030$ für das Inkrementsystem. Andere bereits untersuchte Pigmente wurden auf Reproduzierbarkeit untersucht (Tab. 3.16, S. 66).

2. Welches Molekülvolumen hat Pigment Red 181?

Es stellt sich die Frage, welches nun das „richtige“ Molekülvolumen des untersuchten Pigment Red 181 ist. Aus der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ergibt sich nach dem Inkrementsystem $V_{\text{Molekül}} = 425,24 \text{ \AA}^3$, nach Anwendung des Korrekturfaktors $V_{\text{Molekül}} = (405,25 \pm 12,76) \text{ \AA}^3$; mit $Z = 1$ ergibt sich damit als untere Grenze für das Volumen der Elementarzelle $V_{\text{EZ}} = 392,47 \text{ \AA}^3$, als obere Grenze $V_{\text{EZ}} = 418,01 \text{ \AA}^3$.

Die Strukturlösung mit DASH wurde in der Elementarzelle mit $V_{EZ} = 393 \text{ \AA}^3$ in Raumgruppe $P1$ mit einem ganzen Molekül durchgeführt. 25 Simulated-Annealing-Läufe konvergierten ausnahmslos mit einem Profil- χ^2 von $\approx 4,6$.

Tabelle 3.15: Vergleich von Molekülvolumina nach unterschiedlichen Methoden. V_{Inkr} bezeichnet das Molekülvolumen nach [14], $V_{18\text{\AA}^3}$ und $V_{16\text{\AA}^3}$ bezeichnen Volumina nach den Faustregeln „18“- bzw. „16 \AA^3 “ pro Nicht-Wasserstoffatom“, V_{tats} das „tatsächliche“ Volumen, berechnet aus V_{EZ}/Z .

Verbindung ^a	Summenformel	$V_{\text{Inkr}}/\text{\AA}^3$	$V_{18\text{\AA}^3}/\text{\AA}^3$	$V_{16\text{\AA}^3}/\text{\AA}^3$	$V_{\text{tats}}/\text{\AA}^3$	$\frac{V_{\text{tats}}}{V_{\text{Inkr}}}$
P. R. 170	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	565,14	612	544	541,00	0,957
F-P. R. 170	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{FN}_4\text{O}_4$	571,23	630	560	536,25	0,939
Cl-P. R. 170	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_4$	585,86	630	560	591,75	1,010
Br-P. R. 170	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{O}_4$	592,76	630	560	547,00	0,923
NO_2 -P. R. 170	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6$	594,64	666	592	563,25	0,947
CH_3 -P. R. 170	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$	589,17	630	560	554,75	0,942

^a Daten aus [CB1, CB2].

3.8.7 RIETVELD-Verfeinerung III

Für die RIETVELD-Verfeinerung mit TOPAS wurde ein halbes Molekül in Raumgruppe $P\bar{1}$ verwendet; die beiden dem Inversionszentrum nächsten C-Atome wurden mit halber Besetzung verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit exzellenten R -Werten (Abb. 3.27, Tab. 3.17).

Zusätzlich wurde mit GSAS eine Verfeinerung mit einem halben Molekül, geknüpft an ein Dummy-Atom auf dem Inversionszentrum, durchgeführt. Auch in diesem Fall war die Qualität der Verfeinerung außerordentlich gut (Abb. 3.28, Tab. 3.17).

Um die erhaltenen Kristallstrukturen von P. R. 181 mit den bereits veröffentlichten Ergebnissen^[16] vergleichen zu können, wurde keine Transformation der Elementarzelle in die Standardaufstellung vorgenommen. Zusätzlich ermöglicht die so erhaltene Position und Orientierung des Moleküls in der Elementarzelle einen guten Einblick in die Kristallstruktur.

3.8.8 Kristallstruktur

Im Kristall liegt Pigment Red 181 als planares Molekül vor (Abb. 3.29); für die Kristallstrukturen der bisher untersuchten Indigo- und Thioindigo-Derivate kam man zu dem gleichen Ergebnis.

Die Packung der Moleküle jedoch zeigte in den meisten Fällen ein „Jägerzaunmuster“;^[65–68] einzige Ausnahme war bisher ein Dichlor-Derivat des Indigos, bei dem die Moleküle Stapel bilden.^[69]

Tabelle 3.16: Vergleich der berechneten Molekülvolumina V_{ber} (mittels des empirischen Korrekturfaktors f_{Vol}) mit den tatsächlichen Volumina V_{tats} .

Verbindung	Summenformel	$V_{\text{ber}}/\text{Å}^3$	$V_{\text{tats}}/\text{Å}^3$	$\frac{V_{\text{tats}}}{V_{\text{ber}}}$
P. Y. 101 ^a	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	$432,76 \pm 13,62$	429	0,991
P. Y. 213 ^b	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	$359,16 \pm 11,31$	358,8	0,999
P. O. 5 ^c	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$	$680,44 \pm 21,40$	697	1,024
α -THI ^d	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$352,13 \pm 11,09$	345,75	0,982
β -THI ^d	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$352,13 \pm 11,09$	348,1	0,989
Cl_2 -THI ^d	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$391,63 \pm 12,33$	$367,8^{\text{f}}$	0,939
$(\text{CH}_3)_2$ -THI ^d	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$397,94 \pm 12,53$	382,85	0,962
$(\text{OCH}_3)_2$ -THI ^d	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	$419,64 \pm 13,21$	410,66	0,979
$(\text{CF}_3)_2$ -THI ^{d,e}	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_6\text{S}_2$	$432,76 \pm 13,62$	429,58	0,993
ClH -THI ^d	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}_2$	$371,67 \pm 11,71$	368,66	0,992

^a s. [CB5].

^b s. [CB4].

^c s. [CB3].

^d s. [CB8].

^e s. [CB7].

^f Messung bei $T = 93 \text{ K}$.

Tabelle 3.17: Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen I (mit GSAS), II (mit TOPAS) und III (mit GSAS und TOPAS) von Pigment Red 181. Der drastische Unterschied in den R -Werten von III liegt in der Implementierung verschiedener Formeln für die Berechnung: Gl. (2.29) für GSAS und Gl. (2.28) für TOPAS.

	I	II	III GSAS	III TOPAS
$a/\text{Å}$	7,5977(11)	3,7991(2)	11,7820(35)	11,7968(28)
$b/\text{Å}$	8,9265(27)	8,9258(10)	8,8838(9)	8,8927(21)
$c/\text{Å}$	11,334(4)	11,3283(11)	3,9231(5)	3,9279(7)
$\alpha/^\circ$	94,209(26)	94,448(10)	88,705(11)	88,759(9)
$\beta/^\circ$	96,020(25)	95,985(4)	106,355(12)	106,465(10)
$\gamma/^\circ$	92,139(23)	93,593(13)	94,794(12)	94,823(8)
$V/\text{Å}^3$	761,6(4)	379,93(6)	392,63(9)	393,76(3)
R_{pb}	0,0758	0,0320	0,0321	0,1549
R_{wpb}	0,1057	0,0434	0,0380	0,1710
χ_{red}^2	45,85	2,899	1,819	1,105 ^a
χ	6,77	1,703	1,340 ^a	1,051

^a berechnet gemäß $\chi = \sqrt{\chi^2}$

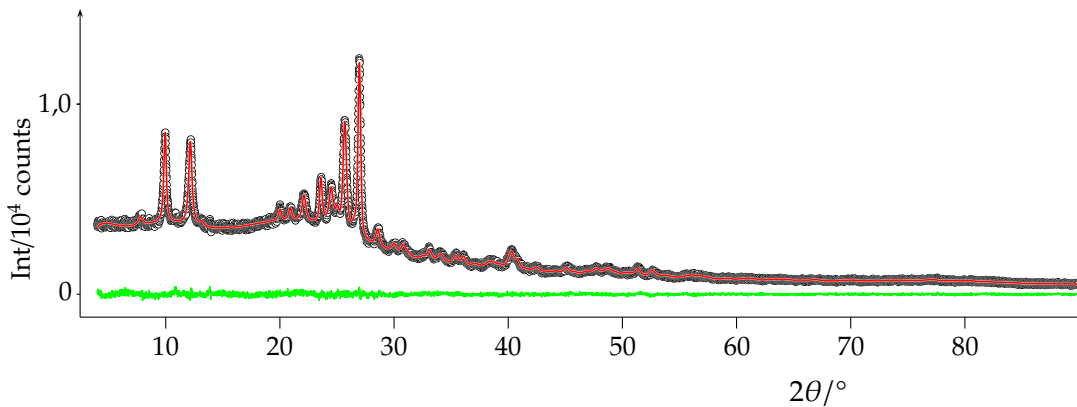


Abbildung 3.27: RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung III mit TOPAS. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; grüne Linie: Differenzkurve.

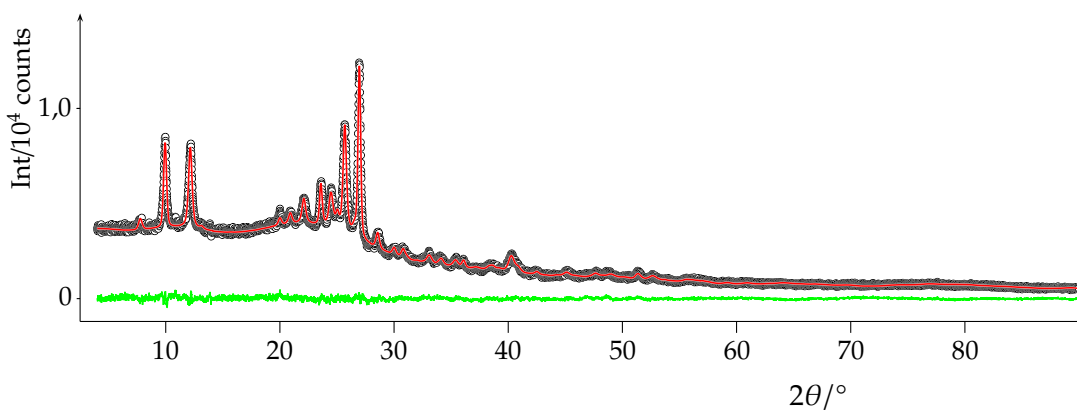


Abbildung 3.28: RIETVELD-Plot von Pigment Red 181; Verfeinerung III mit GSAS. Schwarze Kreise: gemessenes Pulverdiagramm; rote Linie: simuliertes Pulverdiagramm; grüne Linie: Differenzkurve.

Das in dieser Arbeit untersuchte Pigment Red 181 bildet ebenso Stapel; anders als beim Dichlor-Indigo bilden sich jedoch keine intermolekularen Wasserstoffbrücken innerhalb einer Schicht, da die dazu notwendige NH-Gruppe durch ein S-Atom ersetzt wurde (Abb. 3.30).

Die Kristallstrukturen, die aus den RIETVELD-Verfeinerungen mit GSAS bzw. TOPAS erhalten wurden, sind im Rahmen der Genauigkeit der Pulverdiffraktometrie deckungsgleich. Abb. 3.31 zeigt das Molekül aus der Verfeinerung mit GSAS in rot, aus der Verfeinerung mit TOPAS in gelb.

3.8.9 Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Pigment Red 181 wurde vollständig neu bestimmt. Es zeigte sich, wie empfindlich bereits die Strukturlösung auf „falsche“ Elementarzellen reagiert – von der RIETVELD-Verfeinerung ganz zu schweigen.

Abschließend ist festzuhalten, dass bei geeigneter Startstruktur die RIETVELD-Verfeinerung sowohl mit GSAS als auch mit TOPAS gelingt; dabei ist allerdings zu beachten, dass TOPAS in

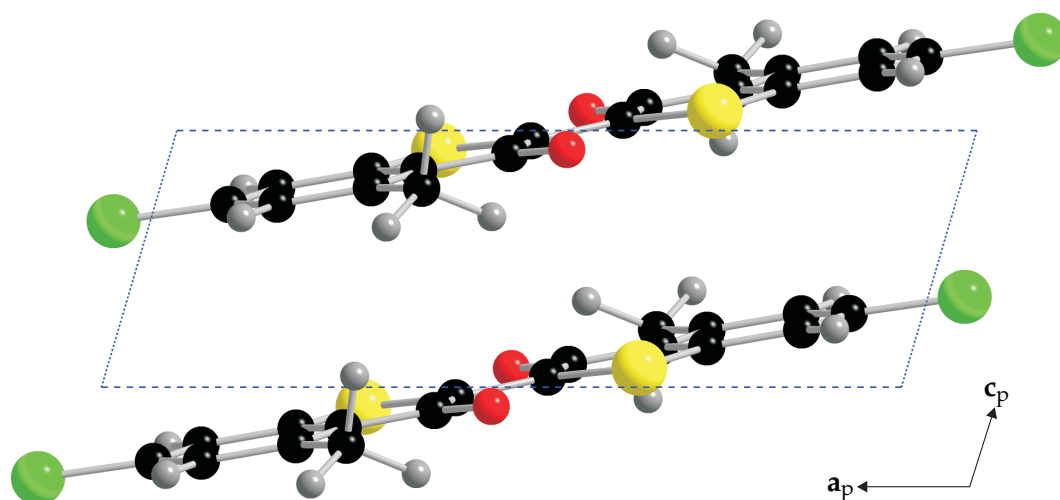


Abbildung 3.29: Kristallstruktur von Pigment Red 181, Blickrichtung [010]. Das Molekül ist völlig planar.

den genannten Fällen weitaus problemloser als *CSAS* Abweichungen von der Idealstruktur toleriert.

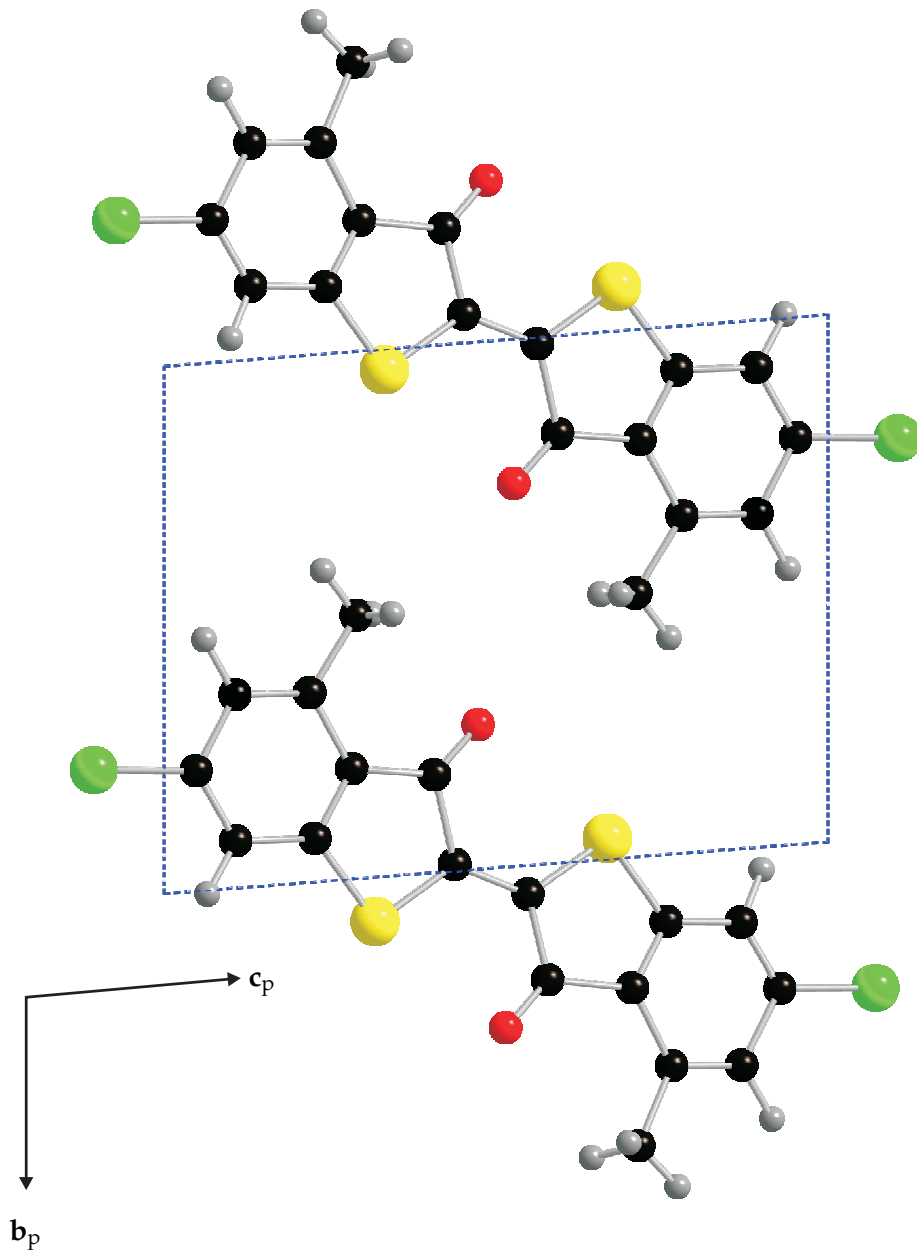


Abbildung 3.30: Kristallstruktur von Pigment Red 181, Blickrichtung [100].

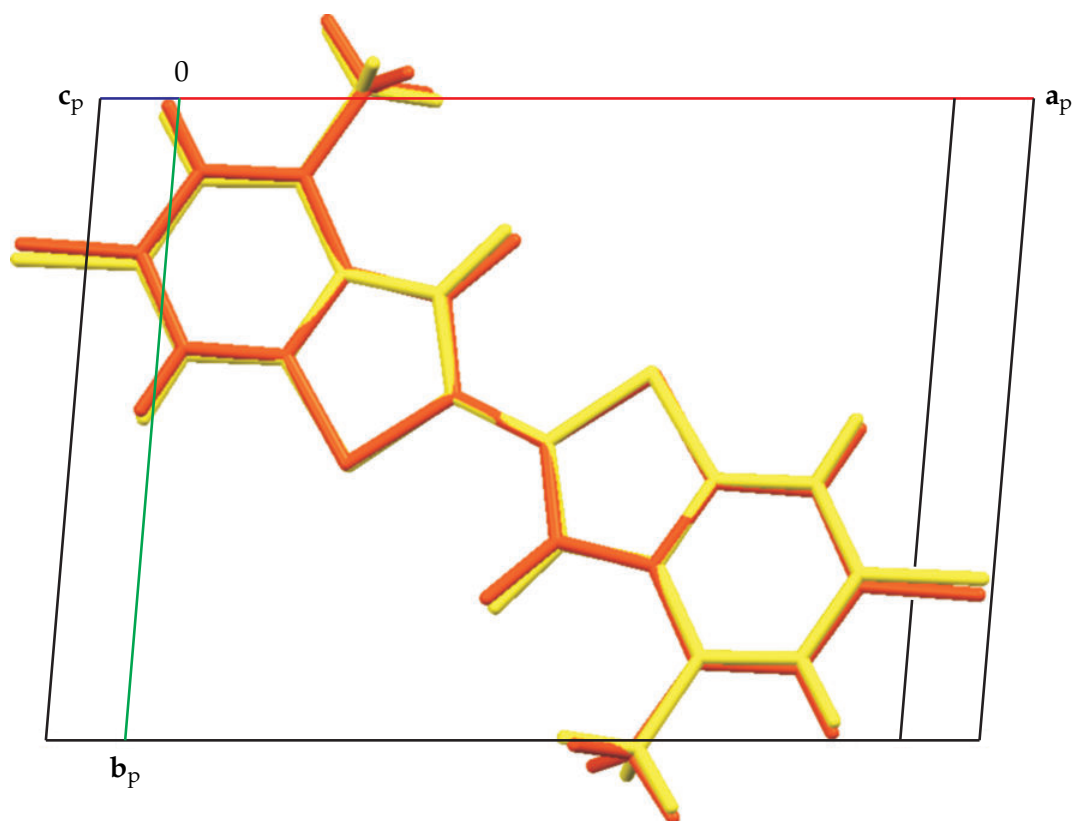


Abbildung 3.31: Vergleich der Kristallstruktur von Pigment Red 181 aus der Verfeinerung mit GSAS (rot) und der Verfeinerung mit TOPAS (gelb). Die Moleküle sind fast deckungsgleich.

[...] das sind die einzelnen Teile, die zusammengesetzt werden: Brennkammer, Kühlsystem, Neutronenbeschleuniger und die Sicherheitskuppel. [...] wenn man einen Fehler macht, gibt es auch eine kleine Explosion.

(Loriot)

4 Modellierung von Kristallstrukturen niedrig-dimensionaler Festkörper mit Kraftfeld- Methoden^[CB9–CB11]

In diesem Kapitel geht es ausschließlich um die Modellierung von Kristallstrukturen; es wurden keine RIETVELD-Verfeinerungen der untersuchten Verbindungen durchgeführt.

Im Rahmen der Forschergruppe 412 („Spin- und Ladungsträgerkorrelationen in niedrig-dimensionalen metallorganischen Festkörpern“) der DFG wurden dabei Modellsysteme erstellt, die vom Institut für Theoretische Physik (Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Valentí/Dr. H. O. Jeschke) der Universität Frankfurt zunächst mit Car-Parrinello-*ab-initio*-Moleküldynamik-Methoden^[70,71] nachoptimiert werden, und deren elektronische Struktur anschließend mit Full-potential-linear-augmented-plane-wave-Methoden berechnet wurde.

4.1 Hintergrund der Untersuchungen

Einige Verbindungen mit Übergangsmetallen der 4. Periode zeigen kooperative Übergänge zwischen Low- und High-Spin-Zuständen. Verstärkt wird diese Kooperativität in (eindimensionalen) polymeren Verbindungen, beispielsweise in Fe²⁺-Koordinationspolymeren. Bei den Liganden handelt es sich um stickstoffhaltige organische Verbindungen (Triazol, abgekürzt trz, sowie einige Derivate), die Fe²⁺-Ionen verbrücken; die Koordinationszahl am Eisen beträgt 6, Fe²⁺ ist oktaedrisch von Stickstoff-Atomen umgeben. Der Low-Spin-High-Spin-Übergang geht einher mit einer thermisch beeinflussten Hysterese. Das „Umschalten“ von einem in den anderen Spin-Zustand kann dabei ausgelöst werden durch Temperaturänderung, Druck oder Licht. Verbindungen dieser Art sind möglicherweise interessant als Temperatursensoren, für Anzeigen oder als Informationsspeicher.

Einige Möglichkeiten der Beschreibung dieses Phänomens wurden diskutiert, jedoch fehlte bislang die wichtigste Grundlage, diese Verbindungen theoretisch zu untersuchen: die Kenntnis der Kristallstrukturen.

Bei der Synthese fällt das Produkt als feinkristalliner Niederschlag an; Versuche, die Substanz umzukristallisieren oder zu sublimieren, scheitern, da die Substanz sich dabei zersetzt. Aufgrund der geringen Kristallitgröße zeigen die Pulverdiagramme sehr breite Reflexe, so dass es nicht möglich ist, die Kristallstruktur aus Pulverdaten zu bestimmen.

Um dennoch chemisch sinnvolle voroptimierte Modellstrukturen zu erhalten, wurden verschiedene Modelle mit Hilfe von Kraftfeld-Methoden konstruiert.

4.2 Kraftfeld-Entwicklung

Zum Modellieren der Kristallstrukturen wurde das Programmpaket CERIU²^[37] verwendet. Zum Einsatz kam dabei das Kraftfeld DREIDING, das in Abschnitt 2.5 beschrieben wird.

Die Schwierigkeit bei der Anpassung des Kraftfeldes bestand darin, dass das Fe²⁺-Ion ideal-oktaedrisch von N-Atomen umgeben sein soll:

Aus programmtechnischen Gründen lassen sich nur Kraftfeld-Terme für Bindungswinkel innerhalb eindeutiger Dreiergruppen von Atomen implementieren: gewinkelte/lineare Moleküle (H₂O, CO₂), trigonal-planare/-pyramidale Moleküle (BF₃, NH₃) oder tetraedrische Moleküle (CH₄). Bereits bei quadratisch-planarer Koordination (z. B. [Cu(NH₃)₄]²⁺) tritt das Problem auf, dass N–Cu–N-Winkel mit 180° (2×) und 90° (4×) vorkommen. Im Falle eines Oktaeders (z. B. [Fe(CN)₆]⁴⁻) gibt es drei Winkel mit 180° und zwölf mit 90°.

Trotz dieser offensichtlichen Schwierigkeit des Kraftfeldes ist es gelungen, das DREIDING-Kraftfeld so anzupassen, dass reguläre Oktaeder erhalten werden können.

Das in CERIU² implementierte DREIDING-Kraftfeld verwendet Gl. (2.44) für die Berechnung des Bindungswinkel-Beitrags zur Gesamtenergie.

Das modifizierte Kraftfeld gibt als Gleichgewichts-Bindungswinkel 180° vor, mit einer Kraftkonstanten $K_{XFeX} = 5000 \text{ kcal}/(\text{mol rad}^2)$. Obwohl 90°-Winkel also nicht explizit vorgesehen sind, erhält man trotzdem stabile Oktaedersymmetrien. Der Energiebeitrag E_{XFeX} im idealen Oktaeder ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned} E_{XFeX} &= 3E_{180^\circ} + 12E_{90^\circ} & (4.1) \\ &= 0 + 12 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \\ &\approx 74\,022 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Es sei darauf hingewiesen, dass die mit diesem modifizierten Kraftfeld erhaltenen Gitterenergien nur dazu dienen, eine relative Abfolge der Modellstrukturen zu erhalten; es ist mit diesem Verfahren nicht möglich, (sinnvolle) absolute Energiewerte zu erhalten.

4.3 Modelle

Im Folgenden werden die konstruierten Modellverbindungen diskutiert (Abb. 4.1 und 4.3).

4.3.1 Fe(II)-Triazol^[CB9,CB10]

Die Untersuchung dieser Verbindung setzt eine Kenntnis der (möglichen) Kristallstruktur voraus. In diesem Fall soll die Verbindung Fe(hyetrz)₃(4-chlorphenylsulfonat)₂ · 3 H₂O (hyetrz = Hydroxyethyl-triazol) untersucht werden.

In der Literatur sind bisher nur Einkristallstrukturen von trimeren Eisen-Verbindungen bekannt. Die Ketten werden dabei durch jeweils drei Wasser-Moleküle terminiert.

Ausgehend von diesen Informationen wurden Kristallstrukturmodelle erzeugt, die einen polymeren Aufbau zeigen (Abb. 4.1, Verb. **21**). Die Strukturen wurden in Raumgruppe $P112_1/m$ (Nicht-Standardaufstellung von $P2_1/m$) konstruiert.

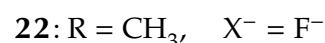
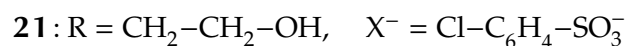
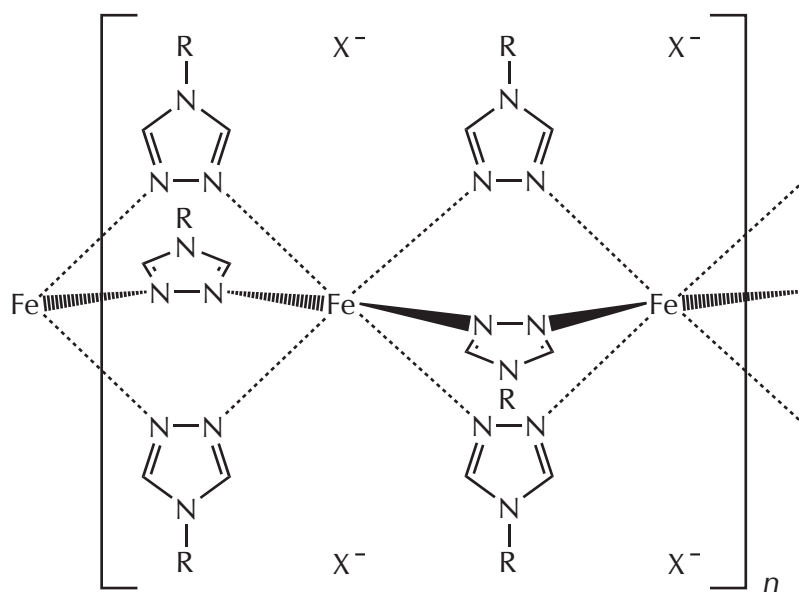


Abbildung 4.1: Struktur von Fe-triazol-Verbindungen.

Um die quantenmechanischen Rechnungen weniger aufwendig zu gestalten, mussten einige Vereinfachungen an dem Strukturmodell vorgenommen werden. Der Einfluss der Substituenten R und der Gegenionen X^- ist von untergeordneter Bedeutung für den HS–LS-Übergang; aus diesem Grund wurde der Ethoxy- durch einen Methyl-Rest sowie das Sulfonat- durch ein Fluorid-Anion ersetzt (**22**).

Um verschiedene Ligandenfeld-Aufspaltungen zu simulieren, wurden mehrere Modelle mit verschiedenen Fe–N-Abständen konstruiert: 2,00 Å, 2,05 Å, 2,08 Å, 2,09 Å, 2,10 Å, 2,12 Å, 2,15 Å und 2,20 Å. Dabei war es essentiell, das Koordinations-Oktaeder ideal zu halten.

Die resultierende Kristallstruktur ist für $d_{\text{Fe-N}} = 2,00 \text{ \AA}$ in Abb. 4.2 gezeigt.

4.3.2 Cu(II)-Koordinationspolymer (CuCCP)^[CB11]

Ziel der Untersuchungen war es, eine Korrelation zwischen chemischen (Umgebung des zentralen Cu^{2+} -Ions) und physikalischen (elektronische und magnetische) Eigenschaften herzustellen bzw. zu verstehen. Cu^{2+} als d^9 -Ion zeigt naturgemäß keinen Low-Spin–High-Spin-Übergang.

Die Cu–Cu-Wechselwirkung hängt sehr stark von der Art des verbrückenden Liganden ab. Durch Änderungen des Restes R (Abb. 4.3) oder der Liganden X^- lassen sich diese Wechsel-

wirkungen beliebig beeinflussen. Diese Kopplung zwischen den Cu-Ionen soll hier untersucht werden.

Auch in diesem Fall gelang es nicht, verlässliche Kristallstrukturen zu bestimmen (außer für die unsubstituierte Verbindung^[72]); außerdem zeigten zahlreiche Experimente, dass die Kristallite des Cu-Polymers eine hohe Konzentration von Gitter-Defekten aufwiesen. Aus diesem Grund wurden mehrere Modellsysteme mit Kraftfeld-Methoden erzeugt; diese Strukturen dienten als Ausgangspunkt für die späteren quantenmechanischen Berechnungen.

Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch die unsubstituierte Verbindung **23**.

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten der experimentellen Kristallstruktur von **23** sowie der mit Kraftfeld-Methoden optimierten Strukturen von **26** und **27**; Raumgruppe $P\bar{1}$.

	23/24/25/	26	27
$a/\text{Å}$	5,172	5,234	5,459
$b/\text{Å}$	7,959	11,249	11,597
$c/\text{Å}$	8,230	8,072	8,349
$\alpha/^\circ$	118,221	117,611	118,423
$\beta/^\circ$	91,520	68,822	68,840
$\gamma/^\circ$	100,148	127,155	130,883
$V/\text{Å}^3$	291,47	330,43	350,49

4.4 Zusammenfassung

Das Hauptproblem, nämlich die oktaedrische Koordination an einem Zentral-Ion zu simulieren, ließ sich mit einem Trick erstaunlicherweise leicht lösen. Die Entscheidung, den X–M–X-Gleichgewichtswinkel im Kraftfeld auf 180° vorzugeben, sorgte dafür, dass eine ideale oktaedrische Koordination am Zentralteilchen erzeugt wird. Dass die Energie durch die ebenfalls vorhandenen 90° -Winkel immens hoch wird, spielt dabei keine Rolle. Energien, die mit Kraftfeld-Methoden berechnet werden, gelten allenfalls als Vergleichsmaßstab für verschiedene Modelle. Sie sind nicht geeignet, zuverlässige Aussagen über absolute Energien zu treffen.

Die aus den vorgenommenen Modellierungen erhaltenen Strukturen erwiesen sich als sehr gut geeignet für die nachfolgenden quantenmechanischen Rechnungen der Arbeitsgruppe Valentí/Jeschke.

Für weitere Details sei auf die Publikationen [CB9–CB11] hingewiesen.

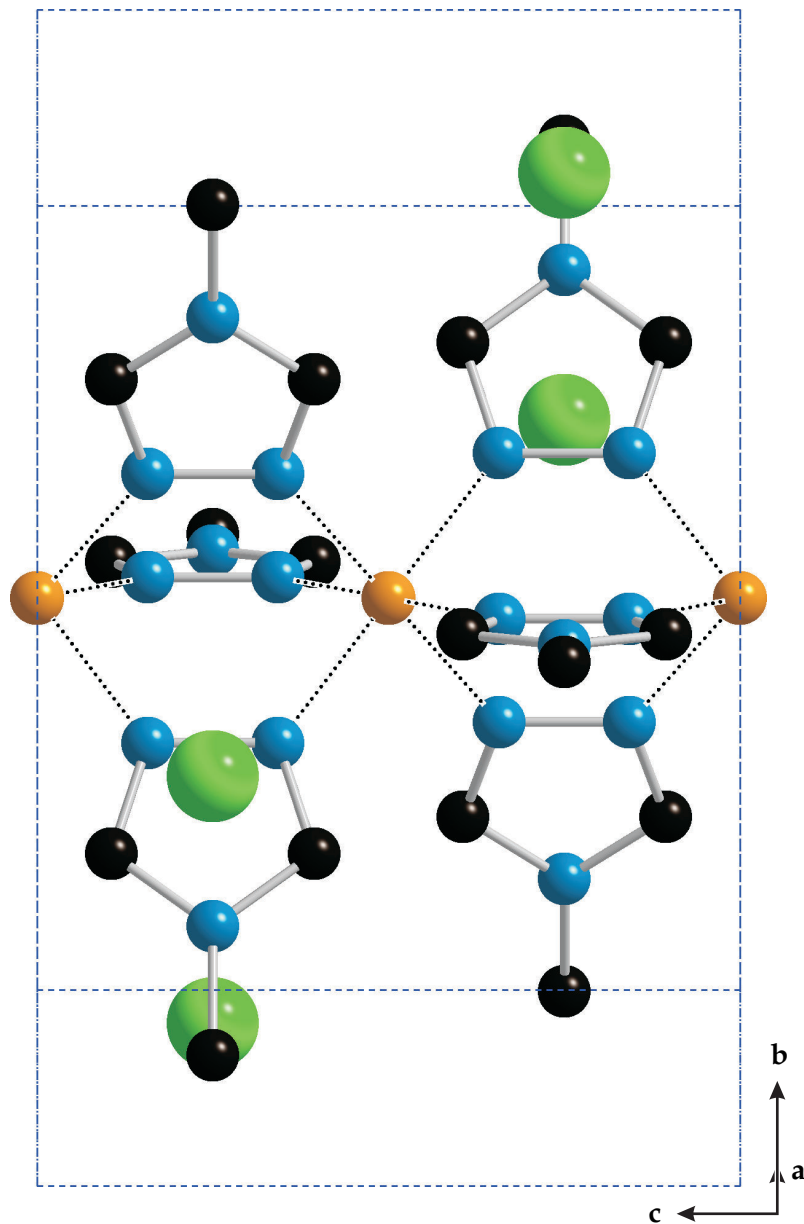
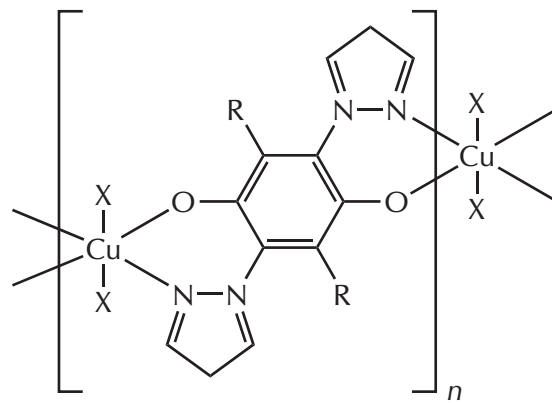


Abbildung 4.2: Kristallstrukturmodell von Fe-triazol mit F^- als Gegenion. Das Modell zeigt einen Fe—N-Abstand von 2,00 Å. Blickrichtung $\approx [510]$. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht halber ausgeblendet.



	R	X
23	H	—
24	NH ₂	—
25	CN	—
26	H	H ₂ O
27	H	NH ₃

Abbildung 4.3: Struktur von CuCCP.

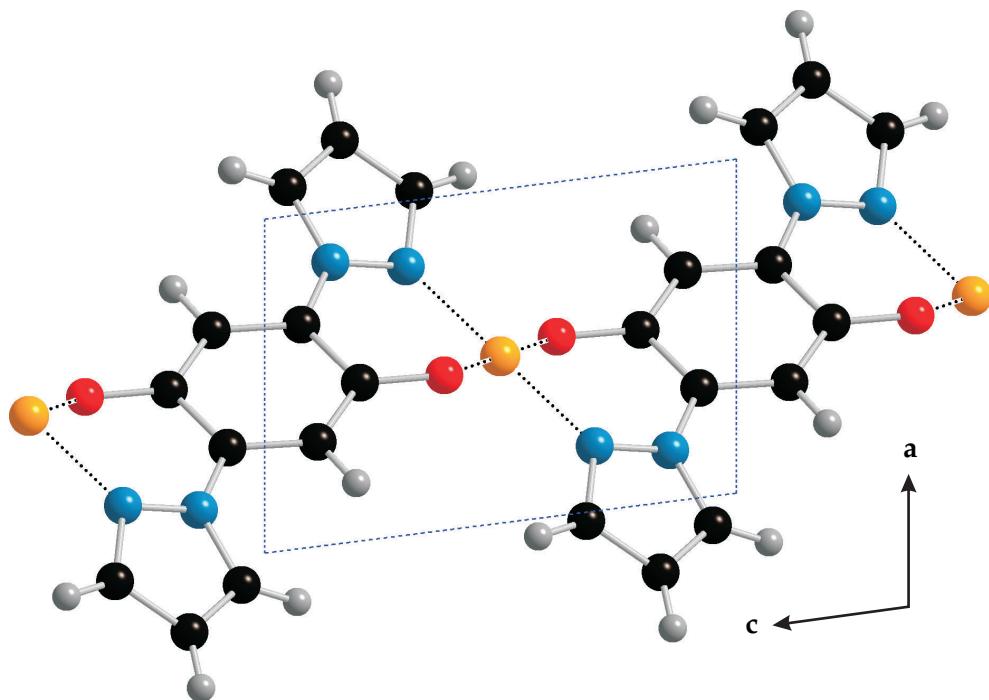


Abbildung 4.4: Kristallstrukturmodell von CuCCP. Blickrichtung $[0\bar{1}0]$.

[...] und damit möchte ich schließen, hier und heute stellen sich die Fragen, und ich glaube, Sie stimmen mit mir überein, wenn ich sage, letzten Endes, wer wollte das bestreiten.

Ich danke Ihnen.

(Loriot)

5 Zusammenfassung

Die Bestimmung von Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung ist aus den modernen Natur- und Materialwissenschaften nicht mehr wegzudenken. Sie ist die Methode der Wahl, um zerstörungsfrei Informationen über den inneren Aufbau von Festkörpern zu erhalten.

Da nicht in jedem Fall Einkristalle zur Verfügung stehen – besonders bei Pigmenten –, müssen Kristallstrukturbestimmungen aus Kristallpulvern erfolgen.

In dieser Arbeit wurden folgende Pigmentklassen behandelt: Naphthol-AS- und β -Naphthol-Pigmente, Monoazo-, Aldazin-, Chinacridon- und Indigo-artige Pigmente. Aus der Klasse der Naphthol-AS-Pigmente wurden Pigment Red 170 sowie 5 Derivate untersucht, Pigment Orange 5 bildet den Vertreter der β -Naphthol-Pigmente, Pigment Yellow 213 den eines Monoazo-Pigmentes. Zu der Gruppe der Aldazin-Pigmente gehört das untersuchte Derivat von Pigment Yellow 101. Pigment Violet 19 stammt aus der Klasse der Chinacridon-Pigmente. Aus der großen Gruppe der Indigo-Pigmente wurden die Derivate Pigment Red 181 (Thioindigo) sowie 5 Thiazinindigo-Pigmente untersucht.

Dabei lassen sich folgende Ergebnisse festhalten:

- Pigment Red 170, α -Phase. Die Kristallstrukturbestimmung dieses Pigments war äußerst schwierig, da die Kristallite von außerordentlich geringer Größe sind und somit das Pulverdiagramm extrem breite Reflexe zeigt. Dennoch zeigte sich, dass ein struktureller Zusammenhang zwischen Pigment Red 170 und seinem Methyl-Derivat besteht: Die Strukturen sind isotyp. Die Kristallstruktur von Me-Pigment Red 170 ließ sich verhältnismäßig einfach mittels Gitterenergie-Minimierung lösen. Die anschließende Verfeinerung lieferte ein Kristallstruktur-Modell, das geeignet war, um die Strukturen von Pigment Red 170 (α -Phase) sowie der F-, Cl-, Br- und NO_2 -Derivate zu bestimmen. (Veröffentlichungen: [CB1], [CB2].)
- Pigment Orange 5. Die Kristallstruktur wurde mittels Gitterenergie-Minimierung gelöst; ein neuartiger Ansatz des Vergleichs von gemessenem und simuliertem Pulverdiagramm kam dabei zum Einsatz. Die Strukturverfeinerung lieferte sehr gute und chemisch sinnvolle Daten. (Veröffentlichung: [CB3].)
- Pigment Yellow 213. Die Lösung der Kristallstruktur gestaltete sich extrem schwierig: Bereits die Indizierung mit mehreren verschiedenen Methoden lieferte Elementarzellen, die zwar alle sinnvoll waren, jedoch nicht letzte Sicherheit über deren Richtigkeit geben konnten. Hinzu kam, dass die Kristallstruktur erst dann gelöst werden konnte, als eine

unerwartete (weil chemisch unübliche) Molekülkonformation berücksichtigt wurde. (Veröffentlichung: [CB4].)

- Derivat von Pigment Yellow 101. Die Indizierung des Pulverdiagramms sowie die Interpretation der Reflexionsbedingungen ließen mehrere sinnvolle Raumgruppen-Vorschläge zu. In diesem Projekt spielten Symmetrie- und Volumenbetrachtungen eine wesentliche Rolle: Ist es möglich, die Molekülsymmetrie und das Molekülvolumen in Einklang mit Raumgruppensymmetrie und Volumen der Elementarzelle zu bringen? Dies gelang.

Besonders hervorzuheben an dieser Stelle ist der Umstand, dass sich während der RIETVELD-Verfeinerung die endständigen Phenyl-Gruppen um ca. 36° aus der Molekülebene gedreht haben; dieses Phänomen ist deswegen erwähnenswert, da der Einfangradius bei einer RIETVELD-Verfeinerung im Allgemeinen sehr klein ist. (Veröffentlichung: [CB5].)

- Chinacridon. Die Kristallstrukturen von α - und β -Chinacridon waren vor Beginn dieses Projektes bekannt. Was als Verwechslung begann (Verfeinerung des Strukturmodells der β -Phase gegen das Pulverdiagramm der γ -Phase), entwickelte sich im Laufe dieser Arbeit zu einer lehrreichen Erfahrung: Es ist tatsächlich möglich, Strukturmodelle gegen falsche Daten zu verfeinern. Die dabei auftretenden Unstimmigkeiten lassen sich allesamt wegdiskutieren. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte, dass nicht nur niedrige R -Werte zählen¹, sondern auch die chemische Sinnhaftigkeit der erhaltenen Struktur. Eine gute Verfeinerung bedeutet weiterhin nicht unbedingt, dass die Struktur richtig ist. (Veröffentlichung: [CB6].)

- Thiazinindigo und Derivate. Eine Kombination von Gitterenergie-Minimierungen und Untersuchungen sowie Vergleich isotyper Strukturen ermöglichte es, die Kristallstrukturen von fünf Verbindungen vollständig zu bestimmen.

Die Untersuchung der Fehlordnung im einfach Cl-substituierten Thiazinindigo war äußerst interessant und lehrreich, denn hier wurden Kraftfeld-Methoden (zum Generieren der Modellstrukturen, das Kraftfeld musste stellenweise modifiziert werden) und RIETVELD-Verfeinerung kombiniert. Bei der Strukturverfeinerung ergab sich eine Besetzungs-Fehlordnung der Cl-Atome im Verhältnis 0,28 : 0,72 – ein Ergebnis, das zeigt, welche Informationen mittels aktueller Methoden aus Routine-Labordaten extrahiert werden können. (Veröffentlichungen: [CB7], [CB8].)

- Pigment Red 181. Zunächst schien die gefundene Kristallstruktur-Lösung sehr sinnvoll zu sein. Die RIETVELD-Verfeinerung zeigte jedoch, dass die Struktur Fehler enthielt (falsche Elementarzelle).

Verschiedene Betrachtungen bezüglich Molekülsymmetrie, Raumgruppensymmetrie, Molekülvolumen (ein modifiziertes Inkrementsystem für Pigmente wurde entwickelt) und Volumen der Elementarzelle wurden angestellt. Als schließlich ein neues Pulverdiagramm aufgenommen wurde, ließ sich die Kristallstruktur widerspruchsfrei bestimmen.

¹Als der Autor das entsprechende Poster präsentierte, kam ein Tagungsteilnehmer und berichtete, dass er endlich ein Argument gegen die „ R -Wert-Gläubigkeit“ seines Chefs hätte.

Außerdem wurden die Ergebnisse der RIETVELD-Verfeinerungen von GSAS und TOPAS miteinander verglichen: Sowohl die Gütekriterien als auch die Kristallstrukturen sind in beiden Fällen äußerst gut; die bestimmten Kristallstrukturen sind im Rahmen der Fehlergrenzen deckungsgleich.

Ähnlich wie bei Pigmenten sind bei den untersuchten Eisen-Triazol-Komplexen und Kupfer-Koordinationspolymeren (CuCCP) kaum Kristallstrukturen bekannt. Für die theoretischen Rechnungen, die im Rahmen der Forschergruppe 412 angestellt wurden, wurden Modellstrukturen erzeugt und mit Kraftfeld-Methoden optimiert:

- Fe-triazol-Komplexe. Für die Erstellung von Modellen mit oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ionen musste zunächst das DREIDING-Kraftfeld angepasst werden, da dieses keinen Term für oktaedrische Koordination vorsieht. Es stellte sich heraus, dass – obwohl im Oktaeder XMX -Winkel von 180° und 90° vorliegen – es völlig ausreichend ist, einen Kraftfeld-Term für die im Oktaeder vorhandenen 180° -Winkel vorzugeben. Die dabei berechneten Gitterenergien eignen sich, um verwandte Strukturen miteinander zu vergleichen, die absoluten Energien verfügen über keinerlei Aussagekraft.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass in den Naturwissenschaften zwar Fakten zählen, eine gewisse Kreativität sowie unkonventionelles Denken durchaus Erfolge zeitigen können.

- CuCCP. Für diese Verbindung konnte auf die Erfahrungen aus dem Fe-triazol zurückgegriffen werden. Um verschiedene Effekte auf die Cu–Cu-Kopplung zu simulieren, wurden verschiedene Liganden in das Strukturmodell eingeführt.

Die aus den vorgenommenen Modellierungen erhaltenen Strukturen erwiesen sich als sehr gut geeignet für die nachfolgenden quantenmechanischen Rechnungen der Arbeitsgruppe Valentí/Jeschke. (Veröffentlichungen: [CB9], [CB10], [CB11].)

A Bibliographie

A.1 Eigene Veröffentlichungen

- [CB1] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen“, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1335–1340.
- [CB2] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Crystal Structures of Pigment Red 170 and Derivatives, as Determined by X-ray Powder Diffraction“, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1313–1317.
- [CB3] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, J. M. Schnorr, D. W. M. Hofmann, M. Ermrich, „Pigment Orange 5: crystal structure determination from a non-indexed X-ray powder diagram“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, *222*, 30–33.
- [CB4] M. U. Schmidt, S. Brühne, A. K. Wolf, A. Rech, J. Brüning, E. Alig, L. Fink, C. Buchsbaum, J. Glinnemann, J. van de Streek, F. Gozzo, M. Brunelli, F. Stowasser, T. Gorelik, E. Mugnaioli, U. Kolb, „Electron diffraction, X-ray powder diffraction and pair-distribution-function analyses to determine the crystal structures of Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}N_5O_9$ “, *Acta Crystallographica Section B* **2009**, *65*, 189–199.
- [CB5] M. U. Schmidt, J. Brüning, C. Buchsbaum, E. Alig, L. Fink, „Crystal-structure determination of the fluorescent bisazomethine pigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ from X-ray powder data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, *222*, 539–545.
- [CB6] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Rietveld refinement of a wrong crystal structure“, *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63*, 926–932.
- [CB7] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, „Structure determination of 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo from laboratory powder data and lattice-energy minimisation“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2008**, *223*, 418–423.
- [CB8] C. Buchsbaum, E. F. Paulus, M. U. Schmidt, „Crystal Structures of Thiazine-Indigo Pigments, Determined from Single-Crystal and Powder Diffraction Data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2011**, *226*, 822–831.
- [CB9] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, B. Rahaman, C. Buchsbaum, V. Pashchenko, M. U. Schmidt, T. Saha-Dasgupta, R. Valentí, „Microscopic modeling of a spin crossover transition“, *New Journal of Physics* **2007**, *9*, 448.

- [CB10] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, R. Valentí, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, M. Wagner, „Classical and ab initio preparation of reliable structures for polymeric coordination compounds“, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, 10, 82–88.
- [CB11] L. A. Salguero, H. O. Jeschke, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, R. Valentí, „Cu-based metalorganic systems: an ab initio study of the electronic structure“, *New Journal of Physics* **2007**, 9, 26.

A.2 Literatur

- [1] H. M. Rietveld, „Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement“, *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151–152.
- [2] H. M. Rietveld, „A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures“, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65–71.
- [3] H. M. Rietveld, „The Rietveld Method: a retrospection“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2010**, 225, 545–547.
- [4] *Colour Index, Bd. 1–4*, (Hrsg.: Society of Dyers and Colourists).
- [5] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., **2003**.
- [6] P.-E. Werner in *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, (Hrsg.: W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Baerlocher), IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press, Oxford, New York, **2006**.
- [7] P. M. de Wolff, „A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing“, *Journal of Applied Crystallography* **1968**, 1, 108–113.
- [8] G. S. Smith, R. L. Snyder, „ F_N : A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing“, *Journal of Applied Crystallography* **1979**, 12, 60–65.
- [9] T. Ito, „A General Powder X-Ray Photography“, *Nature* **1949**, 164, 755–756.
- [10] J. W. Visser, „A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data“, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 89–95.
- [11] A. Boultif, D. Louër, „Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method“, *Journal of Applied Crystallography* **1991**, 24, 987–993.
- [12] A. Boultif, D. Louër, „Powder pattern indexing with the dichotomy method“, *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37, 724–731.
- [13] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, „TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries“, *Journal of Applied Crystallography* **1985**, 18, 367–370.
- [14] D. W. M. Hofmann, „Fast estimation of crystal densities“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 489–493.

- [15] M. U. Schmidt, H. Kalkhof, CRYSCA. Program for crystal structure calculations of flexible molecules, Frankfurt am Main, **1997**.
- [16] D. W. M. Hofmann, L. Kuleshova, „New similarity index for crystal structure determination from X-ray powder diagrams“, *Journal of Applied Crystallography* **2005**, *38*, 861–866.
- [17] D. W. M. Hofmann, L. Kuleshova, M. Y. Antipin, „Supramolecular Synthons and Crystal Structure Prediction of Organic Compounds“, *Crystal Growth & Design* **2004**, *4*, 1395–1402.
- [18] G. M. Day, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Dzyabchenko, J. D. Dunitz, B. Schweizer, B. P. van Eijck, P. Erk, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, C. Liang, C. C. Pantelides, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, T. C. Lewis, A. T. H. Nowell, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, P. Verwer, „A third blind test of crystal structure prediction“, *Acta Crystallographica Section B* **2005**, *61*, 511–527.
- [19] D. W. M. Hofmann, J. Apostolakis, „Crystal structure prediction by data mining“, *Journal of Molecular Structure* **2003**, *647*, 17–39.
- [20] F. H. Allen, „The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 380–388.
- [21] J. van de Streek, „Searching the Cambridge Structural Database for the ‘best’ representative of each unique polymorph“, *Acta Crystallographica Section B* **2006**, *62*, 567–579.
- [22] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch, „New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design“, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 364–369.
- [23] C. Buchsbaum, S. Höhler-Schlimm, S. Rehme in *Data Mining in Crystallography*, (Hrsg.: D. W. M. Hofmann, L. N. Kuleshova), Structure and Bonding, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, **2010**, Kap. 2, S. 37–58.
- [24] A. L. Patterson, „A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals“, *Zeitschrift für Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* **1935**, *90*, 517–542.
- [25] D. Harker, J. S. Kasper, „Phases of Fourier Coefficients directly from Crystal Diffraction Data“, *Acta Crystallographica* **1948**, *1*, 70–75.
- [26] D. Sayre, „The Squaring Method: a New Method for Phase Determination“, *Acta Crystallographica* **1952**, *5*, 60–65.
- [27] G. Oszlányi, A. Sütő, „Ab initio structure solution by charge flipping“, *Acta Crystallographica Section A* **2003**, *60*, 134–141.
- [28] G. Oszlányi, A. Sütő, „The charge flipping algorithm“, *Acta Crystallographica Section A* **2007**, *64*, 123–134.
- [29] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt Jr., M. P. Vecchi, „Optimization by Simulated Annealing“, *Science* **1983**, *220*, 671–680.

- [30] A. C. Larson, R. B. von Dreele, „General Structure Analysis System (GSAS)“, *Los Alamos National Laboratory Report* **1994**, 86–748.
- [31] B. H. Toby, „EXPGUI, a graphical user interface for GSAS“, *Journal of Applied Crystallography* **2001**, *34*, 210–221.
- [32] A. A. Coelho, TOPAS Academic 4.1, **2007**, <http://www.topas-academic.net/>.
- [33] A. Le Bail, H. Duroy, J.-L. Fourquet, „Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction“, *Materials Research Bulletin* **1988**, *23*, 447–452.
- [34] G. S. Pawley, „Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans“, *Journal of Applied Crystallography* **1981**, *14*, 357–361.
- [35] B. H. Toby, „R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?“, *Powder Diffraction* **2006**, *1*, 67–70.
- [36] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, „DREIDING: a generic force field for molecular simulations“, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8897–8909.
- [37] Accelrys Ltd., Cerius², Version 4.9, 334 Cambridge Science Park, Cambridge CB4 0WN, England, **2003**.
- [38] J. Gasteiger, M. Marsili, „Iterative partial equalization of orbital electronegativity — a rapid access to atomic charges“, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219–3222.
- [39] R. S. Mulliken, „Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions“, *Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [40] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, Wiley-VCH, **2004**.
- [41] J. Apostolakis, D. W. M. Hofmann, T. Lengauer, „Derivation of a scoring function for crystal structure prediction“, *Acta Crystallographica Section A* **2001**, *57*, 442–450.
- [42] E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, „A database survey of molecular and crystallographic symmetry“, *Acta Crystallographica Section B* **2003**, *59*, 634–640.
- [43] *International Tables for Crystallography, Bd. A*, (Hrsg.: T. Hahn), International Union of Crystallography, Dordrecht, Boston, **1983**.
- [44] D. Kobelt, E. F. Paulus, W. Kunstmann, „Röntgeneinkristallstrukturanalyse von 1-(2,5-Dichlorphenylazo)-2-hydroxy-3-naphthoesäure-(4-chlor-2,5-dimethoxy-anilid) (Chlorderivat von Permanentbraun FG[®])“, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, *28*, 1319–1324.
- [45] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, A. Lyčka, G. Gilli, „The Nature of Solid-State N–H···O/O–H···N Tautomeric Competition in Resonant Systems. Intramolecular Proton Transfer in Low-Barrier Hydrogen Bonds Formed by the $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}\cdots \rightleftharpoons \cdots\text{HO}-\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}\cdots$ Ketohydrazone-Azoenol System. A Variable-Temperature X-ray Crystallographic and DFT Computational Study“, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13554–13567.
- [46] B. Stengel-Rutkowski, H. J. Metz, „A new yellow azo pigment“, *European Coatings Journal* **2001**, *3*, 126–129.
- [47] Stoe & Cie, *WinXPOW*, Stoe & Cie, Darmstadt, **2004**.

- [48] A. Le Bail, „Monte Carlo indexing with McMaille“, *Powder Diffraction* **2004**, *19*, 249–254.
- [49] J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley, V. Zlokazov, „Renewed interest in powder diffraction data indexing“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2004**, *219*, 783–790.
- [50] R. Shirley, *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*, The Lattice Press, Surrey, **2000**.
- [51] W. I. F. David, K. Shankland, J. van de Streek, E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, „DASH: a program for Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data“, *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39*, 910–915.
- [52] T. Egami, S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: structural analysis of complex materials*, (Hrsg.: R. W. Cahn), Pergamon Press, Amsterdam, **2003**.
- [53] D. Guo, J. Li, J. Xie, C. Duan, Q. Meng, „Synthesis and Crystal Structure of Triple-Helical Di-iron (III) Complex“, *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *18*, 1215–1220.
- [54] A. Dreuw, J. Plötner, L. Lorenz, J. Wachtveitl, J. E. Djanhan, J. Brüning, T. Metz, M. Bolte, M. U. Schmidt, „Molekularer Mechanismus der Festkörperfluoreszenz des organischen Pigments Yellow 101 und seiner Derivate“, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 7961–7964.
- [55] A. Dreuw, J. Plötner, L. Lorenz, J. Wachtveitl, J. E. Djanhan, J. Brüning, T. Metz, M. Bolte, M. U. Schmidt, „Molecular Mechanism of the Solid-State Fluorescence Behavior of the Organic Pigment Yellow 101 and Its Derivatives“, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7783–7786.
- [56] C. J. E. Kempster, H. Lipson, „A rapid method of assessing the number of molecules in the unit cell of an organic crystal“, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, *28*, 3674.
- [57] E. F. Paulus, E. Dietz, A. Kroh, F. Prockschy, „Structures of quinacridones“, *12th European Crystallographic Meeting Moscow Collected Abstracts* **1989**, *2*, 23–24.
- [58] T. Senju, T. Sasaki, J. Mizuguchi, „Refinement of the crystal structure of 5,7,12,14-tetrahydro[2,3-*b*]quinolinoacridine (γ -form), $C_{20}H_{12}N_2O_2$, at 223 K“, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2002**, *217*, 249–250.
- [59] E. F. Paulus, F. J. J. Leusen, M. U. Schmidt, „Crystal structures of quinacridones“, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 131–143.
- [60] Y. Otaka, „Similarity on the crystal structure of γ -form of 5,7,12,14-tetrahydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione and β -form of its 2,9-dimethyl derivative“, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, *10*, 1838–1840.
- [61] T. Senju, J. Mizuguchi, „Crystal structure of (2*E*)-7-chloro-2-(7-chloro-3,4-dihydro-3-oxo-2*H*-1,4-benzothiazin-2-ylidene)-2*H*-1,4-benzothiazine-3(4*H*)-one, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2S_2$, at 93 K“, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* **2003**, *218*, 129–130.
- [62] M. Järvinen, „Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect“, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 525–531.

- [63] R. B. von Dreele, „Quantitative texture analysis by Rietveld refinement“, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, 30, 517–525.
- [64] A. von Baeyer, A. Emmerling, „Reduction des Isatins zu Indigblau“, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin* **1870**, 3, 514–517.
- [65] H. von Eller, „Crystal structure of indigo“, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1955**, 106, 1433–1438.
- [66] H. von Eller, „The structure of indigo and its derivatives“, *Acta Crystallographica* **1952**, 5, 142.
- [67] H. von Eller, „Crystal structure of thioindigo“, *Bulletin de la Société Chimique de France* **1955**, 106, 1438–1444.
- [68] J. Brüning, D. Heintz, A. Meents, M. Bolte, M. U. Schmidt, „Monothioindigo, determined by microcrystal structure analysis“, *Acta Crystallographica Section C* **2010**, 66, o459–o462.
- [69] P. Süsse, R. Wäsche, „Parallel Molecular Arrangement in the Crystal Structure of 6,6'-Dichloro-Indigo“, *Naturwissenschaften* **1978**, 65, 157.
- [70] R. Car, M. Parrinello, „Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory“, *Physical Review Letters* **1985**, 55, 2471–2474.
- [71] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, M. Parrinello, „Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics“, *Physical Review Letters* **2007**, 98, 0664011–0664014.
- [72] R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W. I. F. David, P. W. Stephens, M. Wagner, „One-Dimensional Spin Chains from Cu^{II} Ions and 2,5-Bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene“, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, 628, 310–314.

A.3 Eigener Beitrag zu den Veröffentlichungen

[CB1,CB2] RIETVELD-Verfeinerung.

[CB3] RIETVELD-Verfeinerung.

[CB4] Indizierung, RIETVELD-Verfeinerung.

[CB5] Indizierung, Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, RIETVELD-Verfeinerung.

[CB6] Indizierung, RIETVELD-Verfeinerung.

[CB7] Indizierung, Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, RIETVELD-Verfeinerung.

[CB8] Indizierung, Strukturvorhersage, Strukturlösung, Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, RIETVELD-Verfeinerung.

[CB9] Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, Struktur-Modellierung.

[CB10] Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, Struktur-Modellierung.

[CB11] Kraftfeld-Entwicklung, Gitterenergie-Minimierung, Struktur-Modellierung.

B Eigene Veröffentlichungen

B.1 Pigment Red 170 (deutsch)

- [CB1] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen“, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1335–1340.

Aus rechtlichen Gründen ist die Veröffentlichung nur in der gedruckten Fassung dieser Dissertation zu finden.

doi:10.1002/ange.200502468

B.2 Pigment Red 170 (englisch)

- [CB2] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Crystal Structures of Pigment Red 170 and Derivatives, as Determined by X-ray Powder Diffraction“, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1313–1317.

Aus rechtlichen Gründen ist die Veröffentlichung nur in der gedruckten Fassung dieser Dissertation zu finden.

doi:10.1002/anie.200502468

B.3 Pigment Orange 5

- [CB3] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, J. M. Schnorr, D. W. M. Hofmann, M. Ermrich, „Pigment Orange 5: crystal structure determination from a non-indexed X-ray powder diagram“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, 222, 30–33.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Oldenbourg.

doi:10.1524/zkri.2007.222.1.30

Pigment Orange 5: crystal structure determination from a non-indexed X-ray powder diagram

Martin U. Schmidt^{*I}, Christian Buchsbaum^I, Jan M. Schnorr^I, Detlef W. M. Hofmann^{II, J} and Martin Ermrich^{III}

^I Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Frankfurt, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

^{II} Schleifweg 23, 91080 Uttenreuth, Germany

^{III} X-ray laboratory Dr. Ermrich, Am Kandelborn 7, 64354 Reinheim/Odenwald, Germany

Received May 25, 2006; accepted August 14, 2006

Pigments / X-ray diffraction / Rietveld refinement / Powder diffraction structure analysis / Lattice energy minimization

Abstract. Pigment Orange 5, also known as “Dinitroaniline Orange”, is an industrially produced azo pigment. The structure was solved from routinely measured lab X-ray powder data without indexing, by means of a newly developed combination of lattice energy minimization and simultaneous fit to the X-ray powder diagram. Finally, the structure was refined by Rietveld methods using restraints. Pigment Orange 5 crystallizes in space group $P2_1/a$ with $a = 16.365(5)$ Å, $b = 12.874(4)$ Å, $c = 6.924(2)$ Å, $\beta = 100.143(2)^\circ$, $Z = 2$. The molecules are almost planar and form stacks along the c axis.

Pigment Orange 5 (P.O. 5) is an industrial azo pigment, also known as “Dinitroaniline Orange” and “Hansa Red GG”. The compound is produced since almost 100 years and is still one of the most significant organic orange pigments. Nevertheless, its crystal structure was hitherto unknown. The molecular formula of P.O. 5 is shown in Fig. 1.

The compound was invented in 1907 [1]. Already in 1911 it was produced industrially, and sold under the trade names “Permanent Rot 2G” (Manufacturer: Deutsche Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Treptow bei Berlin) and “Litholechtorange R” (BASF). These data are given in the confidential internal publication “Konstitutions-Tabellen neuerer Konkurrenz-Farbstoffe (sic!)” (Structure tables of new competitors’ dyestuffs) of the “Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning” (later: Hoechst AG, today: Clariant GmbH) [2]. In the report of the British intelligence objectives sub-committee (spying investigations in Germany in 1946), the compound is listed as “Permanent Red 2G” and “Lithol Fast Orange RN”; both were produced by I.G. Farben in Höchst [3].

Today, the worldwide production of P.O. 5 totals to approximately 1500 tons per year with a market share of

about 15 million € annually. The high production rate is caused by the good application properties: P.O. 5 combines a high colour strength, pure shades, and a good light fastness (photostability), with a relatively low price. The main applications of P.O. 5 are air drying lacquers, and emulsion paints. To an appreciable extent it is used in printing inks, especially for offset, flexo and packaging gravure printing inks as well as for textile printing. It is also suitable for a variety of other applications, including office articles and artists’ colours, *e.g.* pigmented drawing inks, coloured pencils, wax and marking crayons and water colours. Likewise it is used in the mass and surface colouration of paper [4].

P.O. 5 is industrially synthesized by diazotizing 2,4-dinitroaniline and subsequent coupling on β -naphthole. The synthesis is done in water, and the pigment immediately precipitates as a fine, insoluble powder. In the solid state all naphthol azo pigments exhibit the hydrazo tautomeric form, *i.e.* the hydrogen of the OH group of the β -naphthole fragment moves to the nitrogen atom of the diazo group forming a hydrazo group as depicted in Fig. 1.

Pigments are generally insoluble or hardly soluble in water and all organic solvents, even at elevated temperatures. In most cases the growth of single crystals fails. Hence many crystal structures of organic pigments have been determined from powder diffraction data, either with indexing, [5–7] or even without a previous indexing [8–10].

For recording the X-ray powder diagram, a sample of commercial Hansa Red GG from Clariant was placed be-

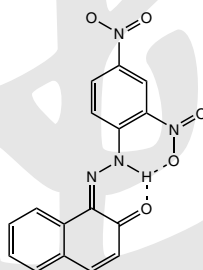


Fig. 1. Molecular formula of Pigment Orange 5.

* Correspondence author

(e-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de)

^I Work done at the Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Frankfurt

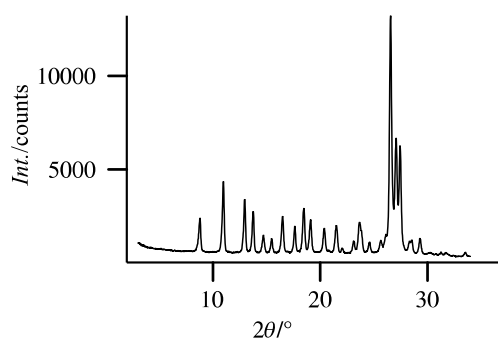


Fig. 2. Measured powder diagram used for crystal structure solution, background subtracted.

tween polymer films (mylar foils) and measured in transmission mode on a STOE STADI-P diffractometer, equipped with a curved Ge(111) monochromator and a linear position sensitive detector. $\text{CuK}\alpha_1$ radiation was used. The total measuring time was almost two hours for a 2θ range of $2\text{--}34^\circ$ (Fig. 2). The sample was rotated during the measurement. These lab data generated in a routine manner were fully sufficient to determine the crystal structure.

The structure was solved by the program internally called ‘‘PowderCryst’’, which was recently developed in our group [11]. Its algorithm combines a global lattice energy minimization with a comparison of simulated and experimental powder diagrams. As input, only an approximated molecular geometry and a laboratory X-ray powder diagram are required. The knowledge of the lattice parameters is not required; *i.e.* it is not necessary to index the X-ray powder diagram (This is the main advantage of this procedure against most other methods to solve crystal structures from powder diffraction data). The lattice energy is calculated using trained potentials [12], as implemented in our program FlexCryst [13, 14].

In order to find out, whether a calculated crystal structure corresponds to the experimental one, the powder diffractogram is calculated and compared with the experimental powder diffraction data. Since the peak positions in powder diagrams depend on the lattice parameters, a com-

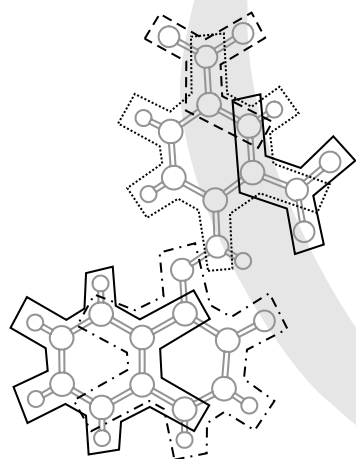


Fig. 3. The 5 planar groups (each differently outlined) used as restraints in the Rietveld refinement. The current version of GSAS allows for only up to 12 atoms per restraint.

Table 1. Crystallographic data for Pigment Orange 5.

Formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$
Formula weight	338.28
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/a$
$a/\text{\AA}$	16.365(5)
$b/\text{\AA}$	12.874(4)
$c/\text{\AA}$	6.924(2)
$\beta/^\circ$	100.143(2)
$V/\text{\AA}^3$	1436.0(13)
Z	2
R_p	2.19%
wR_p	3.11%
R_{F^2}	17.39%

Table 2. Atomic coordinates and displacement parameters (in \AA^2). Remark: the small ESDs are due to the use of strong restraints for the molecular geometry. *I.e.* the ESDs do not show the accuracy of the individual atomic coordinates but the accuracy of the position and orientation of the whole molecule. Refining only x , y and z while keeping U_{iso} fixed led to the results given below; refining additionally U_{iso} of the N and O atoms would not change the fractional coordinates significantly (about 0.003).

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} \cdot 100$
C1	0.5100(5)	0.7818(6)	0.3560(13)	2.50
C2	0.5717(7)	0.8474(6)	0.4146(19)	2.50
C3	0.6540(5)	0.8174(7)	0.4361 (23)	2.50
C4	0.6702(7)	0.7112(9)	0.4071(19)	2.50
C5	0.6073(7)	0.6445(7)	0.3471(24)	2.50
C6	0.5241(4)	0.6742(6)	0.3264(15)	2.50
C7	0.4237(5)	0.4408(7)	0.1765(16)	2.50
C8	0.4493(5)	0.3294(6)	0.1609(16)	2.50
C9	0.5317(7)	0.2988(8)	0.2178(24)	2.50
C10	0.5512(6)	0.1994(9)	0.2111(24)	2.50
C11	0.4965(7)	0.1331(7)	0.1538(17)	2.50
C12	0.4128(7)	0.1614(8)	0.1084(19)	2.50
C13	0.3915(6)	0.2580(6)	0.1095(20)	2.50
C14	0.3047(6)	0.2893(8)	0.0466(19)	2.50
C15	0.2796(6)	0.3876(10)	0.0463(22)	2.50
C16	0.3365(6)	0.4694(8)	0.1170(26)	2.50
H17	0.5592(9)	0.9163(17)	0.430(5)	2.50
H18	0.7234(14)	0.6878(13)	0.438(5)	2.50
H19	0.6194(10)	0.5794(19)	0.322(7)	2.50
H20	0.4051(13)	0.6257(12)	0.231(6)	2.50
H21	0.5697(13)	0.3440(14)	0.258(8)	2.50
H22	0.6063(14)	0.1802(12)	0.247(8)	2.50
H23	0.5116(10)	0.0689(18)	0.134(6)	2.50
H24	0.3722(12)	0.1125(14)	0.066(5)	2.50
H25	0.2665(12)	0.2411(14)	−0.003(6)	2.50
H26	0.2240(13)	0.4028(13)	0.009(5)	2.50
N27	0.4298(5)	0.8295(6)	0.3001(13)	2.50
N28	0.4600(5)	0.6038(8)	0.2623(17)	2.50
N29	0.4803(5)	0.5024(10)	0.2244(23)	2.50
N30	0.7218(5)	0.8922(6)	0.4934(11)	2.50
O31	0.3626(8)	0.7792(8)	0.2971(19)	2.50
O32	0.4246(6)	0.9301(10)	0.2719(17)	2.50
O33	0.3134(6)	0.5600(10)	0.1250(21)	2.50
O34	0.7913(8)	0.8635(8)	0.5635(19)	2.50
O35	0.7106(6)	0.9883(10)	0.4455(19)	2.50

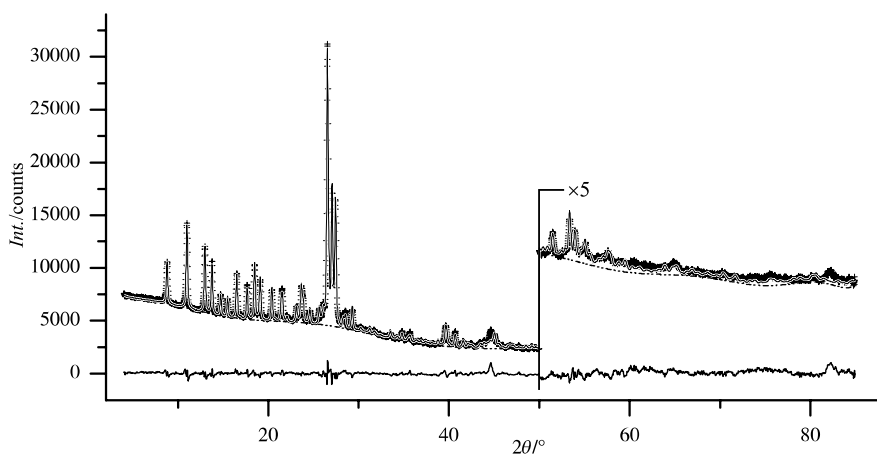


Fig. 4. Rietveld plot of P.O. 5; crosses: observed, continuous line: calculated, dashed line: background, difference profile at the bottom.

comparison of powder diagrams by calculating a difference curve point-by-point does not work as long as the calculated lattice parameters do not match with the experimental ones. Therefore we developed a new similarity index, which is based on the comparison of the integrated powder diagrams instead of comparing the powder diagrams themselves [11]. The new index is defined as the mean difference between the normalized simulated and observed integrated powder diagrams; it is proportional to the area between the two integrated curves. The index is zero, if the peak positions and the peak intensities match completely; the value increases with deviating lattice parameters and increasing differences in peak intensities. This algorithm, implemented in our program PowderCryst, is also used for a preliminary refinement of the crystal structure against the experimental X-ray powder diagram. The resulting structures are generally by far accurate enough for a subsequent Rietveld refinement.

For P.O. 5 the molecular geometry was calculated using the Dreiding force field [15] with Gasteiger charges [16]. The molecule was assumed to be planar. Lattice energy minimizations were performed in the 11 most common space groups: $P\bar{1}$, $P2_1$, $C2$, Cc , $P2_1/c$, $C2/c$, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pna2_1$, $Pbcn$, and $Pbca$. These space groups cover 83% of all molecular crystal structures [17]. In all cases the molecule was placed on a general position. Since P.O. 5 possesses an intramolecular mirror plane, additionally space groups with molecules on crystallographic mirror planes can be reached during the minimizations. *E.g.* during calculations in $P\bar{1}$, $Z = 2$ one can reach the supergroups $P2/m$, $P2_1/m$ (both with $Z = 2$), or $C2/m$, $Z = 4$; whereas minimizations in $P2_1/c$, $Z = 4$ can result in structures having symmetries $P2_1/m$ ($Z = 2$), $C2/m$, $Pnma$, $Pmna$, $Pbam$, $Pbcm$, $Pnmm$ (all $Z = 4$), or $Cmce$ ($Z = 8$) [18]. Thereby more than 82% of all organic structures with molecules on crystallographic mirror planes are covered. The 100 energetically most favourable structures were refined using the above described similarity index. The resulting best structure (which was not the number one in energy) was already quite close to the experimental structure, as it could be seen by comparing simulated and measured X-ray powder diagrams.

The lattice energy calculations and the subsequent refinements with PowderCryst are quite fast; thus the most

time consuming step was not the structure solution, but the final Rietveld refinement, which had to be carried out very carefully, because the powder data were of limited quality. Since indexing is not necessary for our procedure, we did not make any attempt to index the powder data of P.O. 5. (After submission of this manuscript we tried indexing of the laboratory data, but did not get a unique solution. With DICVOL [19] the correct cell would have been found: $a = 16.37(1)$, $b = 12.848(8)$, $c = 6.92(5)$ Å, $\beta = 101.0(7)^\circ$, but with other indexing programs we got different solutions).

Finally a Rietveld refinement was carried out with GSAS [20]. In order to get more information about structural details we measured the powder diagram with higher accuracy: The powder was filled in a 0.7 mm capillary and placed on a STOE STADI-P diffractometer with rotating capillary, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation and a linear position sensitive detector. The total measuring time was about 8 h for a 2θ range of $4\text{--}85^\circ$.

A Le Bail fit was done to determine the peak profile. The lattice parameters changed only slightly during this step. The Rietveld refinement was started by refining the scaling factor only. In a second step restraints were set up for bond lengths and angles as well as for planar groups (Fig. 3).

During the following steps the atomic positions (except for hydrogen atoms) and thereafter the cell parameters

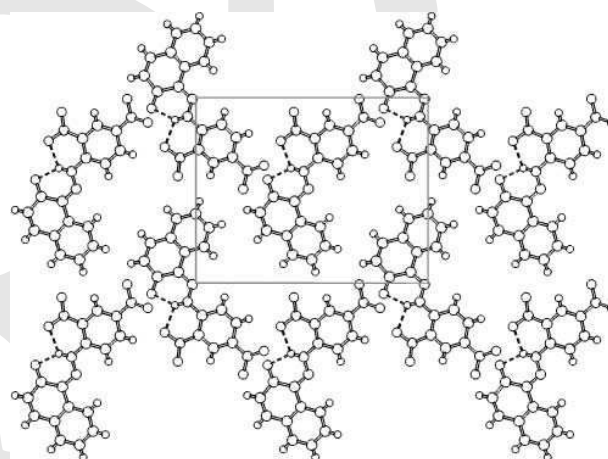


Fig. 5. View along [001].

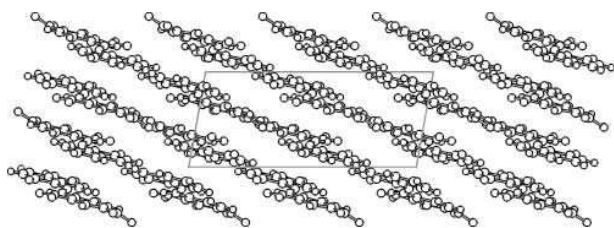


Fig. 6. View along [010].

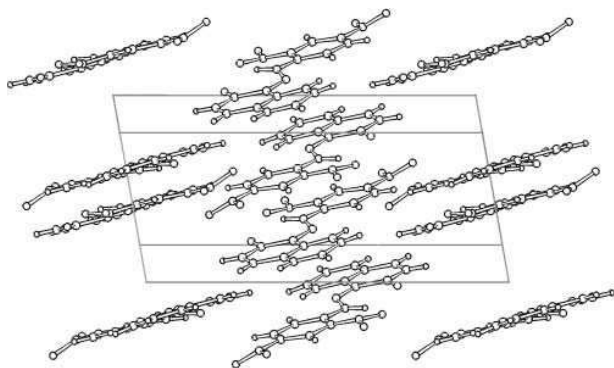


Fig. 7. View along $[0\bar{4}1]$.

were refined, too. The restraints weight factor was gradually decreased during the refinement. Subsequently the positions of the hydrogen atoms were included, and the profile parameters were successively refined. The Rietveld refinement converged with $R_p = 2.19\%$, $wR_p = 3.11\%$, $R_{F^2} = 17.39\%$ and red. $\chi^2 = 3.838$. Crystallographic details are given in Tables 1 and 2¹. The Rietveld plot is shown in Fig. 4. Both the R -values and the smooth difference curve show that the refined structure closely matches the experimental data.

The crystal structure of P.O. 5. consists of almost planar molecules, as it was found also for other β -naphthol azo pigments [10, 21, 22]. In P.O. 5 the molecules form stacks along the c axis. The normal vector of the molecule is slightly tilted against the c direction, leading to the formation of weakly undulating layers (Figs. 5–7).

This work is another example, which shows that it is possible to determine organic crystal structure from lab powder data, even without indexing.

References

- [1] Lauch, R.: Deutsche Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Trepow bei Berlin. Deutsches Reichspatent No. 217266 (1907). Reprinted in: *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*. Springer-Verlag, Berlin, Vol. 9 (1911), p. 418.

¹ Supplementary Material: Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. 601924. Copies of available material can be obtained, free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033. The list of measured powder data is available from the author up to one year after the publication has appeared.

- [2] N. N.: Konstitutions-Tabellen neuerer Konkurrenz-Farbstoffe. Edited by Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main (1911), p. 7.
- [3] British intelligence objectives sub-committee. Vol. 1661: "German organic pigments and lake dyestuffs", Technical Information & Documents Unit, London (1946), pp. 94–95 and 135–136.
- [4] Herbst, W., Hunger, K.: *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, (2004).
- [5] Schmidt, M. U.; Englert, U.: Prediction of Crystal Structures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2077–2082.
- [6] Schmidt, M. U.: Crystal Structures of Organic Pigments Determined from X-ray Powder Data. In *Colour Science '98*, Vol. 1: *Dye and Pigment Chemistry*. (Ed. Griffiths, J.) pp. 72–81. Univ. of Leeds, England, (1999).
- [7] Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E.: Combination of Energy Minimization and Rigid Body Rietveld Refinement: The Structure of 2,5-Dihydroxy-benzo[*de*]benzo[4,5]-imidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 178–186.
- [8] Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E.: Determination of the structure of the violet pigment $C_{22}H_{12}Cl_2N_6O_4$ from a non-indexed X-ray powder diagram. *Acta Cryst.* **B61** (2005) 37–45.
- [9] Erk, P.: Crystal Design of High Performance Pigments. In: *High Performance Pigments*. (Ed. by Smith, H. M.) pp. 103–123. Weinheim: Wiley-VCH, (2002).
- [10] Schmidt, M. U.; Hofmann, D. W. M.; Buchsbaum, C.; Metz, H. J.: Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen. *Angew. Chem.* **118** (2006) 1335–1340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 1313–1317.
- [11] Hofmann, D. W. M.; Kuleshova, L.: New similarity index for crystal structure determination from X-ray powder diagrams. *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 861–866.
- [12] Hofmann, D. W. M.; Apostolakis, J.: Crystal structure prediction by data mining. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **647** (2003) 17–39.
- [13] Hofmann, D. W. M.; Kuleshova, L. N.; Antipin, M. Yu.: Supramolecular Synthons and Crystal Structure Prediction of Organic Compounds. *Crystal Growth & Design* **4** (2004) 1395–1402.
- [14] Day, G. M.; Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Boerrigter, S. X. M.; Della Valle, R. G.; Venuti, E.; Dzyabchenko, A.; Dunitz, J. D.; Schweizer, B.; van Eijck, B. P.; Erk, P.; Facelli, J. C.; Bazterra, V. E.; Ferraro, M. B.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Liang, C.; Pantelides, C. C.; Karamertzanis, P. G.; Price, S. L.; Lewis, T. C.; Nowell, H.; Torrisi, A.; Scheraga, H. A.; Arnautova, Y. A.; Schmidt, M. U.; Verwer, P.: A third blind test of crystal structure prediction. *Acta Cryst.* **B61** (2005) 511–527.
- [15] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. III.: DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* (1990) 8897–8909.
- [16] Gasteiger, J.; Marsili, M.: Iterative partial equalization of orbital electronegativity – a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron* **36** (1980) 3219–3222.
- [17] Cambridge Structural Database, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England, 2006.
- [18] Schmidt, M. U.: *Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülverbindungen*. Aachen: Verlag Shaker (1995). (ISBN 3-8265-0588-3), p. 43.
- [19] Boultaf, A.; Louer, D.: Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 724–731.
- [20] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.: *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR (1994) 86–748.
- [21] Kobelt, D.; Paulus, E. F.; Kunstmann, W.: Röntgeneinkristallstrukturanalyse von 1-(2,5-dichlorphenylazo)-2-hydroxy-3-naphthoesäure-(4-chlor-2,5-dimethoxy-anilid) (Chlorderivat von Permanentbraun FG). *Acta Cryst.* **B28** (1972) 1319–1324.
- [22] Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lycka, A.; Gilli, G.: The Nature of Solid-State N–H...O/O–H...N Tautomeric Competition in Resonant Systems. Intramolecular Proton Transfer in Low-Barrier Hydrogen Bonds Formed by the ...O=C–C=N–NH... \rightleftharpoons ...HO–C=C–N=N... Keto-hydrazone-Azoenol System. A Variable-Temperature X-ray Crystallographic and DFT Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13554–13567.

B.4 Pigment Yellow 213

- [CB4] M. U. Schmidt, S. Brühne, A. K. Wolf, A. Rech, J. Brüning, E. Alig, L. Fink, C. Buchsbaum, J. Glinemann, J. van de Streek, F. Gozzo, M. Brunelli, F. Stowasser, T. Gorelik, E. Mugnaioli, U. Kolb, „Electron diffraction, X-ray powder diffraction and pair-distribution-function analyses to determine the crystal structures of Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}N_5O_9$ “, *Acta Crystallographica Section B* **2009**, *65*, 189–199.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Wiley-VCH.

doi:10.1107/S0108768109003759

Electron diffraction, X-ray powder diffraction and pair-distribution-function analyses to determine the crystal structures of Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}N_5O_9$

Martin U. Schmidt,^{a*} Stefan Brühne,^{a,b} Alexandra K. Wolf,^a Anette Rech,^a Jürgen Brüning,^a Edith Alig,^a Lothar Fink,^a Christian Buchsbaum,^a Jürgen Glinnemann,^a Jacco van de Streek,^a Fabia Gozzo,^c Michela Brunelli,^d Frank Stowasser,^e Tatiana Gorelik,^f Enrico Mugnaioli^f and Ute Kolb^f

^aGoethe Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany, ^bGoethe Universität, Physikalisches Institut, Max-von-Laue-Strasse 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany, ^cSwiss Light Source, Paul Scherrer Institut, PSI 5232 Villigen, Switzerland, ^dEuropean Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble CEDEX, France, ^eNovartis Pharma AG, Inhalation Development and Technology, 4002 Basel, Switzerland, and ^fInstitut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Welderweg 11, 55099 Mainz, Germany

Correspondence e-mail:
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de

The crystal structure of the nanocrystalline α phase of Pigment Yellow 213 (P.Y. 213) was solved by a combination of single-crystal electron diffraction and X-ray powder diffraction, despite the poor crystallinity of the material. The molecules form an efficient dense packing, which explains the observed insolubility and weather fastness of the pigment. The pair-distribution function (PDF) of the α phase is consistent with the determined crystal structure. The β phase of P.Y. 213 shows even lower crystal quality, so extracting any structural information directly from the diffraction data is not possible. PDF analysis indicates the β phase to have a columnar structure with a similar local structure as the α phase and a domain size in column direction of approximately 4 nm.

Received 11 August 2008

Accepted 30 January 2009

1. Introduction

Some years ago, the automotive industry switched from solvent-based to water-based coatings. This led to the need for new, water-dispersible pigments. Greenish-yellow shades appeared to be one of the most problematic, because all existing greenish-yellow pigments were either not dispersible in water (*i.e.* they showed severe agglomeration and aggregation) or had an insufficient weather fastness, *i.e.* they faded out after a few years. Moreover, clear greenish-yellow shades cannot be achieved by mixing green and yellow pigments, since this would lead to dull shades.

Under these demands one company (Clariant GmbH) developed Pigment Yellow 213 (P.Y. 213, Fig. 1) as a new compound for water-based coatings (Stengel-Rutkowski & Metz, 2001). P.Y. 213 exists in (at least) two polymorphs: the brown β phase is formed as an intermediate product during synthesis. Subsequent heating in organic solvents to 423–473 K results in the greenish-yellow (lemon-yellow) α phase (Fig. 2). The α phase shows good weather fastness and it does not agglomerate in water. Currently the α phase is industrially used for water-based car coatings.

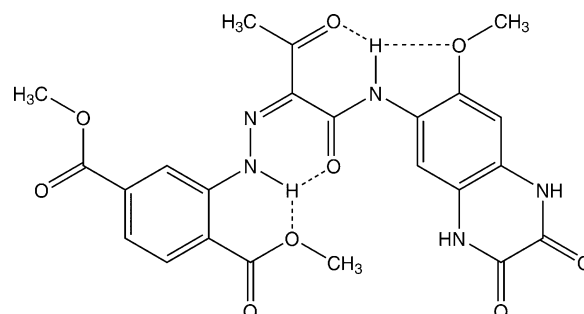


Figure 1
Pigment Yellow 213 (P.Y. 213, $C_{23}H_{21}N_5O_9$).

During the development of P.Y. 213, dozens of similar compounds with other substitution patterns were tested; all had either a dull shade or a worse light stability. It was observed that the colour and properties of these pigments depend not only on the molecular constitution, but also, and strongly, on the solid-state structure – as can be seen *e.g.* by the colour differences between the yellow α phase and the brown β phase of P.Y. 213. It is obvious that the crystal structure of the α phase of P.Y. 213 is responsible for its outstanding properties.

Although P.Y. 213 is industrially produced, its crystal structures are not known. All attempts to grow single crystals failed, since the pigment is hardly soluble at all in water or organic solvents, even at temperatures of 473 K. Crystal growth from the melt or by sublimation is not possible either, because the pigment melts at 642 K with decomposition and does not sublime. The crystallinity of the α phase of P.Y. 213 is never really good, and thus the X-ray powder data are always of so limited quality that the peaks cannot be reliably indexed.

After considerable effort in synthesis, recrystallization, X-ray powder diffraction, electron diffraction and lattice-energy minimization, we were able to determine the crystal structure of the α phase of P.Y. 213 by combining electron diffraction and X-ray powder diffraction methods.

The powder diagram of the β phase of P.Y. 213 shows no well defined Bragg reflections at all. Nevertheless, the humps in the X-ray powder diagram still contain some information, which can be analysed by total scattering methods, especially the analysis of the atomic pair-distribution function (PDF).

PDF analyses have long been used for liquids, glasses, fibres and other disordered, amorphous or nanocrystalline inorganic compounds (Billinge & Kanatzidis, 2004) as well as for quasicrystals (Brühne *et al.*, 2006). However, molecular compounds have rarely been investigated by PDF analyses; examples include C₆₀ (Juhas *et al.*, 2006) and a few pharmaceutical compounds (Bates & Ivanisevic, 2005; Nollenberger *et*



Figure 2
Pigment Yellow 213: powders of the α phase (greenish-yellow) and the β phase (brown).

al., 2009). Here, to our knowledge, the PDF technique is applied to an organic pigment for the first time.

2. Experimental

2.1. Synthesis and crystallization experiments

P.Y. 213 was synthesized by azo coupling in water (Herbst & Hunger, 2004).

The crystallinity of the α phase could be improved by heating a suspension in *N*-methylpyrrolidone to 423 K for 3 h with subsequent recrystallization from large amounts of boiling DMSO at 462 K; alternatively the pigment could be treated with a melt of benzoic acid (m.p. 395 K). Different analytical methods (DSC, DTA/TG, IR, elemental analysis) proved that the α phase consists of P.Y. 213 molecules only, without any water or solvent molecules in the crystal lattice.

2.2. X-ray powder diffraction

2.2.1. In-house. Powder diffraction of both the α and β phases of P.Y. 213 were performed with Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) using a STOE Stadi-P diffractometer in transmission mode. The samples were placed in glass capillaries 0.7 mm in diameter and spun, or prepared between two Mylar[®] films and rotated during the measurements. Measurements were also carried out at lower temperatures (80–250 K).

2.2.2. Synchrotron. Synchrotron X-ray powder diffraction experiments (SR-XRPD) were performed at the Swiss Light Source Materials Science beamline (SLS-MS) at Paul Scherrer Institut and at the ID 31 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

At the SLS-MS powder station, with a high resolution and a high counting rate, diffraction patterns for Rietveld refinement were collected on the α phase at $\lambda = 0.92571 (3) \text{ \AA}$, as a function of temperature (from 100 to 300 K with 50 K steps) using the silicon microstrip detector MYTHEN I (Gozzo *et al.*, 2004; Schmitt *et al.*, 2004).

At the ESRF-ID31 high-resolution PD beamline, experiments for the analysis of the PDF on the α and β phases were performed at 30.73 keV photon energy [$\lambda = 0.40007 (7) \text{ \AA}$] and the powder pattern was collected up to $2\theta = 120^\circ$ using the multicrystal analyser detector. To ensure good counting statistics at high 2θ values, a variable counting-time scheme (VCT) was adopted (Shankland *et al.*, 2004). The total acquisition time for each phase was 8 h.

All experiments were performed in Debye–Scherrer (transmission) geometry using cylindrical borosilicate 0.5 mm diameter capillaries which were spun for improved powder averaging.

2.3. Indexing attempts and LeBail fits

For extracting the peak positions and indexing the powder patterns of the α phase, various programs were used, including the STOE *WinX^{POW}* suite (STOE & Cie, 2004) with *ITO* (Visser, 1969), *TREOR* (Werner *et al.*, 1985) and *DICVOL* (Boultif & Louër, 1991), *McMaille* (LeBail, 2004), the *Crysfire/Checkcell* suite (Shirley, 2006), the *DASH* suite (David *et al.*,

2006) and *TOPAS* (Coelho, 2006). All resulting unit cells were transformed to the standard setting (for triclinic: $a \leq b \leq c$; α, β, γ all $> 90^\circ$ or all $< 90^\circ$).

Subsequent LeBail fits were carried out with *GSAS* (Larson & von Dreele, 1994).

2.4. Electron diffraction

Samples of the α and β phases were prepared for transmission electron microscopy (TEM) by suspending the pigment powders in ethanol in an ultrasonic bath. A drop of the suspension was placed on a carbon film with underlying copper grid and dried in air. TEM investigations were performed on a TECNAI F30 ST transmission electron microscope with a field-emission gun, scanning unit (STEM), high angular annular dark-field detector (HAADF) and a $10 \mu\text{m}$ C2 aperture for nano electron diffraction (NED). STEM images were obtained in μ -probe mode, accepting a lower resolution to allow the sequential recording of NED patterns. Electron-diffraction data were collected using a double-tilt rotational holder (GATAN) as well as a tomography holder (FISCHIONE) within a tilt range of $\pm 30^\circ$ in two ways, firstly by manual tilt of a crystal around a low-index crystallographic axis (Kolb & Mateeva, 2003) and secondly by a recently developed automated diffraction tomography (ADT) module (Kolb *et al.*, 2007, 2008).

2.5. Prediction of possible crystal structures by lattice-energy minimizations

For α -P.Y. 213, calculations were performed with *CRYSCA* (Schmidt & Kalkhof, 1997) in $P\bar{1}$ with lattice parameters obtained by electron diffraction; additional calculations were performed with variable lattice parameters in various space groups.

2.6. Structure solution of the α -phase from X-ray powder data by real-space methods

At first a Pawley fit was performed (*TOPAS*). The resulting, more accurate lattice parameters were used for structure solution with *TOPAS*. The Pawley refinement had indicated the presence of anisotropic peak broadening.

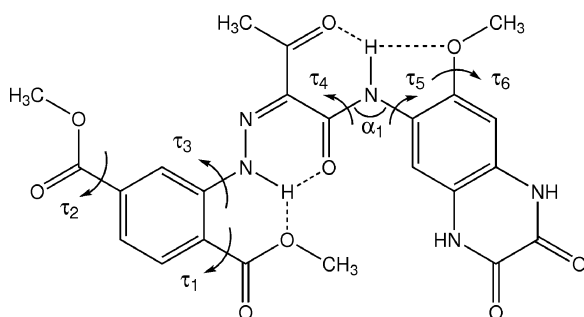


Figure 3

Intramolecular degrees of freedom: The torsion angles τ_1 – τ_3 and τ_5 – τ_6 were treated as variable during the structure solution by real-space methods. In the lattice-energy minimizations additionally τ_4 and α_1 were varied.

The molecular structure was calculated using the Dreiding force field (Mayo *et al.*, 1990). The molecular geometry was set up as a rigid body with the exception that five torsion angles of the molecule were refined independently during the calculations (Fig. 3). The torsion angles were not constrained to any ranges. First calculations were undertaken using the space group $P\bar{1}$ ($Z = 2$).

All calculations were performed in real space by a combination of Monte-Carlo and simulated-annealing methods. The X-ray powder diffraction patterns were directly used without prior intensity extraction. Refined parameters during the minimization were the rotational and positional parameters of the rigid body, selected torsion angles and the scaling factor (altogether 12 parameters). Lattice parameters, profile and background parameters were kept fixed at values from the Pawley refinement in order to speed up the calculations. The global optimization procedure was repeated until the minimization routine showed several low minima at comparable levels after 2000 cycles taking all-in-all 4 h calculation time on a 3 GHz computer. It has to be pointed out that the anisotropic peak broadening and preferred orientation were not taken into account during these calculations; however, a fit that is very good visually to the data had been achieved. The resulting best model was considered further.

2.7. Rietveld refinement of the α phase

The Rietveld refinement of the α phase was performed with the program *TOPAS*. For the room-temperature structure, synchrotron data with a wavelength of $\lambda = 0.40 \text{ \AA}$ were chosen, because they showed only a small degree of preferred orientation. Data out to $2\theta = 18.75^\circ$ were used, which corresponds to a real-space resolution of 1.23 \AA . For the temperature-dependent refinements, synchrotron data with $\lambda = 0.92571 \text{ \AA}$ were used.

Suitable chemical restraints were added for all bond lengths, valence angles and the planarity of all aromatic systems. In the last step of the Rietveld refinement, all parameters were allowed to refine simultaneously.

The laboratory data had shown that the preferred orientation mainly affects the strong (211) reflection (at $\sim 27^\circ$ for $\text{Cu K}\alpha$). Therefore, also for the synchrotron data a respective preferred orientation correction using the March–Dollase expression (March, 1932; Dollase, 1986) was included.

2.8. Generation of PDFs

The measured $2\theta_{\text{max}}$ of 120° at $\lambda = 0.40 \text{ \AA}$ corresponds to a maximal scattering-vector length of $\sim 30 \text{ \AA}^{-1}$. The background was determined from the measurement of an empty capillary and subtracted. Data corrections, normalization and generation of PDFs were performed using the software *PDFgetX2* (Qiu *et al.*, 2004).

Since the sample consisted exclusively of weak scatterers, only data up to $Q_{\text{max}} = 15 \text{ \AA}^{-1}$ could be used to generate clean $G(r)$ functions.

3. Results and discussion

3.1. α phase

3.1.1. Synthesis and crystallization experiments. The crystallinity of α -P.Y. 213 could be improved by recrystallizing P.Y. 213 from boiling DMSO and suspension treatment in molten benzoic acid. The resulting powder diagram is shown in Fig. 4.

3.1.2. Indexing attempts and LeBail fits. Indexing was extensively tried on different laboratory and synchrotron X-ray powder diagrams from different samples. Various triclinic and monoclinic unit cells were suggested, but it was not possible to determine which was the correct one. Even extensive LeBail fits with *GSAS* did not help: LeBail fits with considerably different unit cells gave similar *R* values, but

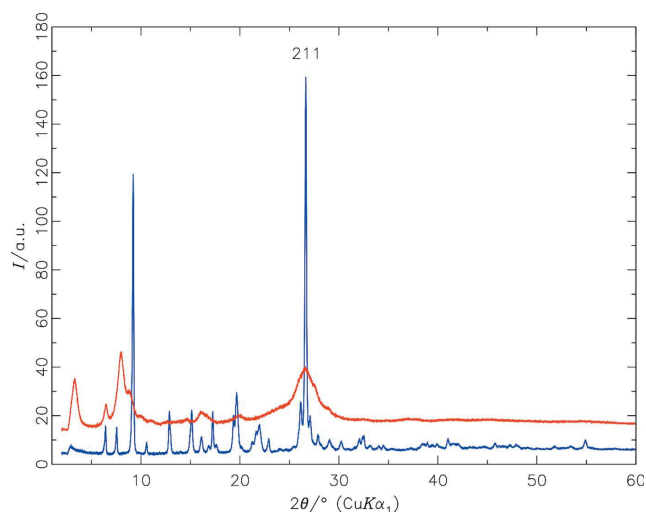


Figure 4
Pigment Yellow 213: X-ray powder diagrams of the α phase (blue, lower line) and the β phase (red, upper line); Cu $K\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. This figure is in colour in the electronic version of this paper.

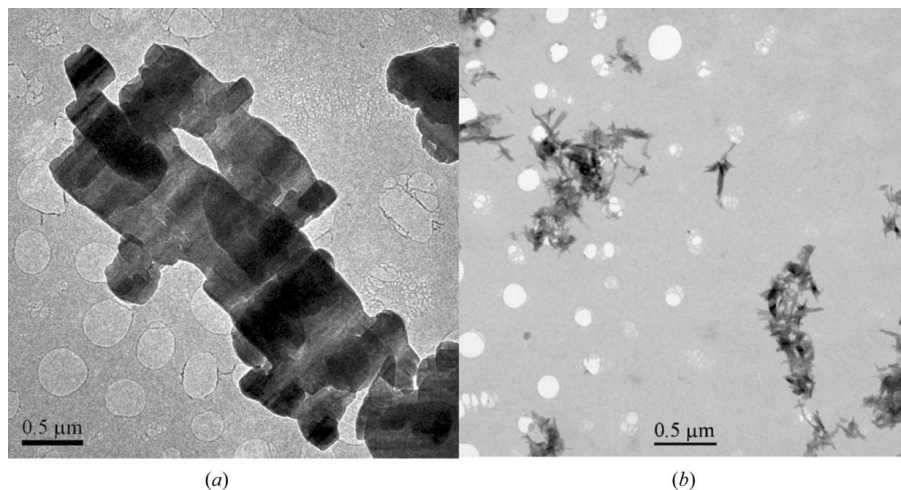


Figure 5
(a) TEM photograph of α -P.Y. 213. The platelet morphology is apparent; (b) μ -STEM image (inverted) of β -P.Y. 213 with needle-shaped crystals.

none of the fits were really convincing. Therefore, we used electron diffraction to determine the lattice parameters.

3.1.3. Determination of lattice parameters by electron diffraction. The crystallites of α -P.Y. 213 are platelets with a lateral size of $0.5\text{--}2 \mu\text{m}$ (Fig. 5). The material was fairly stable under electron radiation: the crystals could tolerate an electron dose rate of $10\text{--}15 \text{ e \AA}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Electron-diffraction patterns were collected around several low-index axes by manual tilt. Fig. 6 shows two selected patterns of the main crystallographic zones [001] and [010], from which the reciprocal lattice parameters a^* , b^* , c^* , β^* and γ^* could be measured directly. Using least-squares refinement (*CRISP*; Hovmöller, 1992) to minimize the statistical error in the angle determination, the values for β^* and γ^* could be determined with an error of less than 0.5° . Due to the platelet morphology, the crystallites have a strong preferred orientation, therefore the [100] crystallographic zone was not accessible, and the angle α^* could not be measured directly. Its value was determined from Vainstein plots (Vainstein, 1964; Kolb & Gorelik, 2005) built from three-dimensional diffraction data. The corresponding lattice parameters in direct space are listed in Table 1.

Alternatively, the lattice parameters were accessed through a tilt (tilting interval of $\pm 30^\circ$, step size of 1°) of the crystal around an arbitrary axis, whereby diffraction patterns were collected automatically using an automated diffraction tomography (ADT) module. Fig. 6(c) shows an integrated diffraction volume viewed along the [001] direction: periodic rows of reflections are clearly seen. After the data were carefully examined for consistency, unit-cell parameters were determined using the previously reported procedure (Kolb *et al.*, 2008). The parameters found from ADT data are included in Table 1. The determined parameters are comparable with those obtained by manual tilting. Apparently, the α angle is still difficult to determine precisely.

3.1.4. Prediction of possible crystal structures by lattice-energy minimizations. In our attempts to solve the crystal structure of α -P.Y. 213, we predicted structures using global lattice-energy minimization. This procedure has repeatedly been used to solve organic crystal structures from unindexed X-ray powder data (Hofmann & Kuleshova, 2005; Schmidt *et al.*, 2005, 2006a,b; Paulus *et al.*, 2007).

For P.Y. 213, one of the resulting low-energy structures looked promising in terms of molecular packing and intermolecular hydrogen bonds, and had a simulated powder diagram similar to the experimental diagram of the α phase. The subsequent Rietveld refinement with *GSAS* converged with a nearly acceptable fit. However, a

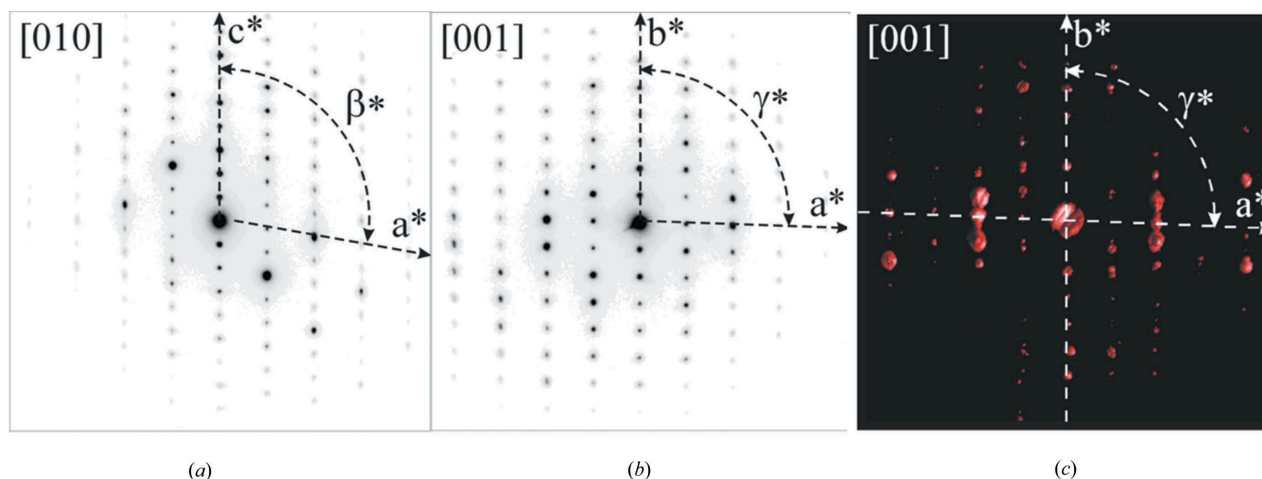


Figure 6 Electron-diffraction patterns of α -P.Y. 213: (a) [010] zone; (b) [001] zone; (c) three-dimensional fully integrated automated diffraction tomography (ADT) data projected along the c^* direction.

Table 1

Lattice parameters of α -P.Y. 213 at 293 K.

	Electron diffraction, manual tilting	Electron diffraction, automated diffraction tomography (ADT)	Final values from Rietveld refinement
a (Å)	6.83	7.0 (3)	6.9006 (3)
b (Å)	11.86	11.6 (6)	11.8347 (6)
c (Å)	14.31	13.8 (2)	14.0592 (7)
α (°)	<i>ca</i> 77	81.5	81.811 (4)
β (°)	79.7	78.7	81.032 (9)
γ (°)	86.1	86.3	87.542 (1)
V (Å ³)	1114	1045	1122.32 (1)
Space group	$P1$ or $P\bar{1}$	$P1$ or $P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2

Errors in lattice parameters from ADT were calculated by the standard deviation of the cluster centre and refined vector position.

Rietveld refinement is not always definite proof for the correctness of a crystal structure, especially if the powder data are of limited quality (Buchsbaum & Schmidt, 2007). For α -P.Y. 213 a comparison of simulated and experimental electron-diffraction intensities revealed that the calculated structure was not the correct one.

After the structure had been solved by *TOPAS* (see §3.1.5), it turned out that the lattice-energy minimizations failed because the molecule shows an unusual conformation which was not included in the minimizations. This results in a different molecular shape, which considerably changes the crystal structure and the lattice energies.

3.1.5. Structure solution from X-ray powder data by real-space methods. The crystal structure of the α phase could finally be solved by real-space methods using recent developments of the program *TOPAS*. The quality of the laboratory data turned out to be fully sufficient. From the various indexing suggestions, one was chosen which had lattice parameters similar to the values obtained by electron-diffraction data (it was the indexing from *DASH/DICVOL* and *TOPAS*

on laboratory data). Although the LeBail fit with *GSAS* was not convincing, the Pawley fit with *TOPAS* converged with good agreement factors ($\chi^2 = 0.020$, $R'_{wp} = 0.072$, $R'_p = 0.073$; the prime indicates background-subtracted values). The structure solution trials converged with $\chi^2 = 5.4$, $R'_{wp} = 0.227$, $R'_p = 0.219$ (background-subtracted values). The resulting molecular conformation was not the expected one: the COOCH_3 group neighbouring the NH group rotated by 180° . In order to test the obtained structure, individual torsion angles of the molecule were rotated by 180° off their orientation and the minimization was repeated; for τ_1 (COOCH_3 group) refinements were even carried out in steps of 30° . In no case was a lower minimum obtained, thus proving the overall conformation to be the correct one.

3.1.6. Rietveld refinement. For the Rietveld refinement, synchrotron data were used. The refinement converged with a smooth difference curve with $\chi^2 = 1.34$, $R_{wp} = 0.0312$ and $R_p = 0.0238$ (without background subtraction), $R'_{wp} = 0.1746$ and $R'_p = 0.2610$ (after background subtraction). The Rietveld plot is shown in Fig. 7. Crystallographic data are given in Table 2. Atomic coordinates are given in the supplementary material.¹

Ultra-high-resolution powder diffraction patterns measured at ESRF-ID31 with $\lambda = 1.53494$ (4) Å showed strong anisotropic peak broadening; this points to anisotropic domain sizes, as it is frequently observed in organic pigments and other solids with large, almost planar molecules.

The temperature-dependent high-resolution synchrotron data of the α phase collected at SLS showed no phase transition between 100 and 300 K, which confirms the results obtained from the in-house data. Rietveld refinements were made on all datasets (Table 3). The molecular arrangement changed very slightly with decreasing temperature; however, the overall packing arrangement remained the same and the

¹ Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: OG5034). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

Table 2

 Experimental data for α -P.Y. 213 (Rietveld refinement at 293 K).

Crystal data	
Chemical formula	C ₂₃ H ₂₁ N ₅ O ₉
M_r	511.45
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	293
a, b, c (Å)	6.9006 (3), 11.8347 (6), 14.0592 (7)
α, β, γ (°)	81.811 (4), 81.032 (9), 87.541 (10)
V (Å ³)	1122.31 (10)
Z	2
Radiation type	Synchrotron
Wavelength of incident radiation (Å)	0.40007
μ (mm ⁻¹)	0.03
Specimen shape, size (mm)	Cylinder, 10 × 0.5
Data collection	
Diffractometer	High resolution (ID31, ESRF)
Specimen mounting	Borosilicate capillary
Scan method	Continuous
Data-collection mode	Transmission
2θ values (°)	$2\theta_{\min} = 1.300, 2\theta_{\max} = 18.750, 2\theta_{\text{step}} = 0.005$
Refinement	
$R_p, R_{wp}, R_{exp}, \chi^2$	0.261, 0.175, 0.130, 1.80
Excluded region(s)	None
No. of data points	5356
No. of parameters	1375
No. of restraints	159

variations observed are just due to the volume contraction of ~ 2.5% between 300 and 100 K.

3.1.7. Crystal structure of the α phase. The α polymorph of P.Y. 213 crystallizes in $P\bar{1}$, $Z = 2$. The molecule is almost planar. There are two intermolecular hydrogen bonds, both involving the NH groups of the two *cis*-amide fragments of the quinoxalinedione fragment: one of the NH groups forms an intermolecular hydrogen bond with a C=O group of a

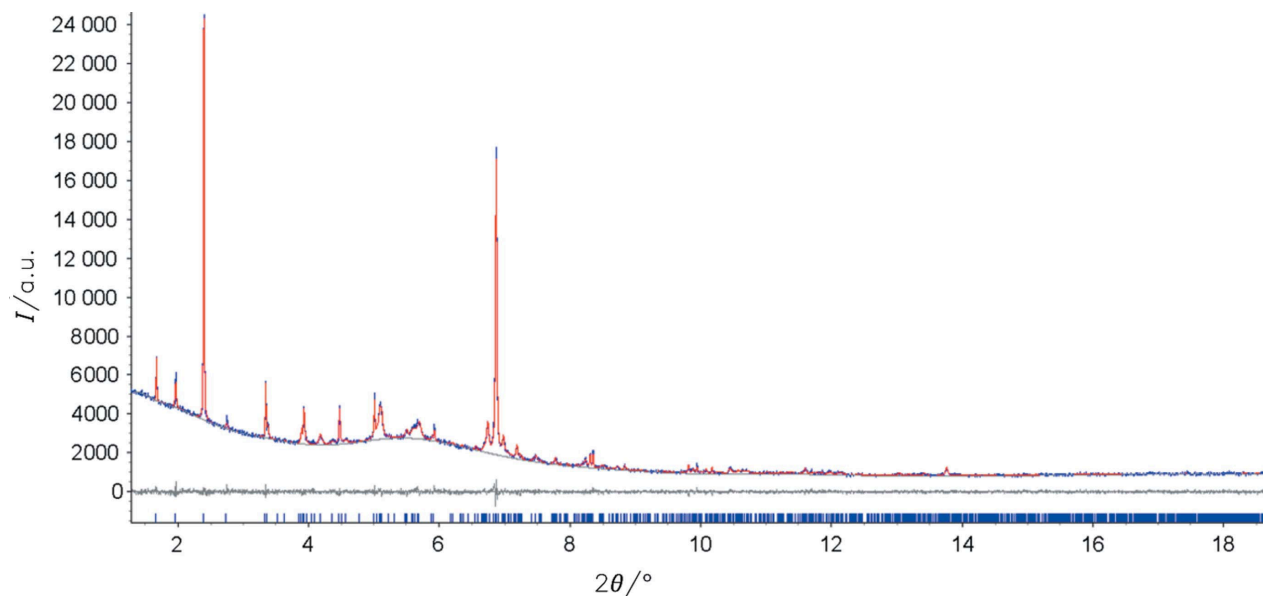
Table 3

 Temperature dependence of the lattice parameters of α -P.Y. 213 determined by Rietveld refinement.

	100 K	200 K	300 K
a (Å)	6.7716 (1)	6.8326 (1)	6.9034 (2)
b (Å)	11.7653 (3)	11.7988 (3)	11.8358 (3)
c (Å)	14.0269 (4)	14.0483 (3)	14.0628 (3)
α (°)	82.209 (2)	81.997 (2)	81.796 (2)
β (°)	81.394 (4)	81.155 (4)	81.016 (3)
γ (°)	88.394 (4)	87.968 (5)	87.526 (5)
V (Å ³)	1094.72 (5)	1108.04 (4)	1123.06 (5)

neighbouring molecule, resulting in an eight-membered ring across an inversion centre, as is frequently found for *cis*-amide systems, *e.g.* in benzimidazolones (van de Streek *et al.*, 2009). The other NH group of the quinoxalinedione moiety forms a second intermolecular hydrogen bond to a C=O of the acetyl fragment (Fig. 8). The remaining two NH groups form intramolecular hydrogen bonds to carbonyl groups, as is always found for yellow azo pigments with acetoacetyl groups. The intermolecular hydrogen bonds connect the molecules into double chains running in the $[01\bar{1}]$ direction. The chains arrange in layers parallel to the (211) plane, with a layer distance of 3.34 Å (Fig. 9). It is this layer arrangement which causes the strong intensity for the (211) peak in the X-ray powder diagram. Molecules of successive layers are stacked on top of each other, but rotated by 180°, and form columns along the $[100]$ direction. The layers are connected by van der Waals and Coulomb interactions.

The most remarkable feature of the crystal structure is the rare molecular conformation with an NH group forming an intramolecular hydrogen bond to the OCH₃ fragment of the COOCH₃ group (as shown in Fig. 1). In the Cambridge Structural Database (CSD; Allen, 2002) there are 32 struc-


Figure 7

Rietveld plot of α -P.Y. 213 ($\lambda = 0.40$ Å). Calculated (red), observed (blue), and difference (black, below) profiles are shown. Reflection positions are shown as blue tick marks. This figure is in colour in the electronic version of this paper.

tures with NH groups neighbouring a COOCH₃ group; in all cases, a hydrogen bond to the C=O fragment is formed. Fig. 8 suggests that this unusual conformation of P.Y. 213 is necessary to allow close packing: If the COOCH₃ group were rotated by 180°, there would be an awkward gap in the crystal structure that would be difficult to fill.

Fig. 8 also gives an explanation for the role of the COOCH₃ and OCH₃ groups in the crystal structure: These substituents allow for an efficient packing: Changing *e.g.* the position of the COOCH₃ or OCH₃ groups or substituting *e.g.* one of the COOCH₃ groups by a COOC₂H₅ group would result in steric hindrance and consequently in a less dense packing. It is this efficient, dense packing which explains the observed good fastness properties of P.Y. 213.

3.2. β phase

The β phase of P.Y. 213 is a brown, metastable, nanocrystalline powder (see Fig. 5*b*). The powder diagram is included in Fig. 4. All recrystallization attempts failed: either the crystallinity did not change or the powder transformed to the more stable α phase. Due to the low crystallinity of the β phase, no indexing of the powder-diffraction data was attempted.

No reliable information has yet been obtained by electron diffraction.

Crystal-structure predictions were made by lattice-energy minimizations with variable lattice parameters in various space groups, but it was not possible to select which of the calculated structures actually corresponds to the β phase.

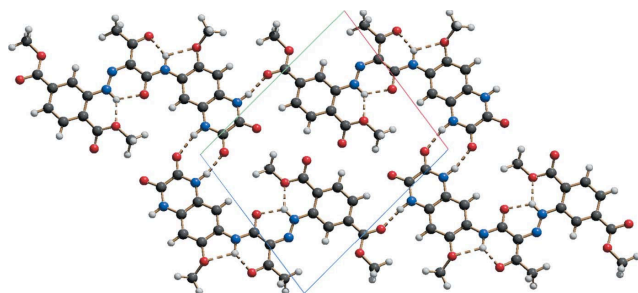


Figure 8
Crystal structure of the α phase of P.Y. 213. View along [100].

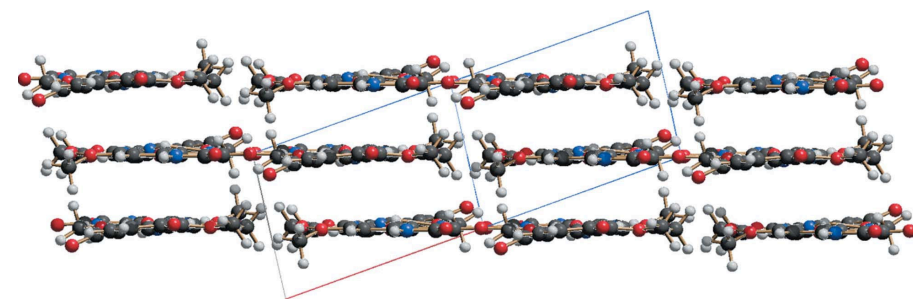


Figure 9
Crystal structure of the α phase of P.Y. 213. View along [011], showing the layer arrangement.

To obtain structural information on the β phase, we used the pair-distribution-function analysis.

3.3. Pair-distribution-function analysis of the α and β phases

3.3.1. PDF analysis of the α phase. The atomic pair-distribution function (PDF) represents the probability to find two atoms separated by a distance r (Egami & Billinge, 2003).

For the PDF analyses of α -P.Y. 213, high-resolution synchrotron data were used (Figs. 10*a* and *b*). After data correction and normalization, the reduced structure function $F(Q)$ was obtained, see Fig. 10(*c*). This figure reveals similarities in $F(Q)$ for the α and β polymorphs of P.Y. 213 which are not revealed by conventional (not normalized, low Q) powder diffractograms $I(Q)$: the general appearances of the two curves with Q and the oscillations are clearly related.

The PDF of the α phase of P.Y. 213 is shown in Fig. 11(*a*). The first peak includes the C–C, C–O and C–N distances, the second peak the 1,3- and 1,4-distances. From the third peak on, intermolecular distances are also included. The characteristic feature is an oscillation of the PDF with a period of ~ 3.3 Å. This feature is caused by the molecular stacking: The distance between neighbouring molecules in a column is ~ 3.3 Å; this distance occurs for many atoms and consequently dominates the PDF. Perpendicular to the column direction, the distribution of atom–atom distances is more homogeneous and does not lead to a pronounced feature in the PDF.

The oscillation in the PDF still persists at $r = 100$ Å (Fig. 11*a*). This indicates a long-range translational order in the column direction, which is also confirmed by the small peak width of the (211) reflection.

For quantitative analysis, model PDFs can be simulated using (1)

$$G(r)_{\text{calc}} = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[\frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \times \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0, \quad (1)$$

where f_i is the scattering factor of atom i and $\langle f \rangle^2$ is the average scattering power of all atoms in the sample.

For a PDF refinement a reliability factor is defined by

$$R_{\text{PDF}} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N [G_{\text{obs}}(r_i) - G_{\text{calc}}(r_i)]^2}{\sum_{i=1}^N G_{\text{obs}}^2(r_i)} \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

R values of PDF refinements should never be mistaken for R values from Rietveld or single-crystal structure refinements!

The least-squares refinement software *PDFFIT* (Proffen & Billinge, 1999) was employed to fit the model PDF of the α phase to the experimental one using the crystal structure determined from X-ray powder data as a structural model. At present a PDF fit for organic molecules is hampered by

Table 4

PDF refinement parameters for α - and β -P.Y. 213 obtained with *PDFFIT*, different r ranges, datasets at $Q_{\max} = 15 \text{ \AA}^{-1}$; $r_{\text{cut}} = 1.8 \text{ \AA}$; δ and φ describe the PDF peak width.

Phase	r range (\AA)	R	Scale factor	δ	φ
α	0.8–32.0	0.389	0.83 (3)	0.29128 (4)	0.840 (13)
	0.8–4.0	0.406	0.97 (4)	0.29131 (2)	0.832 (7)
	0.8–7.0	0.452	0.99 (4)	0.29125 (3)	0.852 (10)
	0.8–10.0	0.469	0.88 (4)	0.29141 (3)	0.800 (7)
	0.8–13.0	0.465	0.88 (4)	0.29141 (3)	0.834 (9)
	13.0–32.0	0.234	0.8 (3)	1 (6)	0.8
β	0.8–4.0	0.391	1.05 (5)	0.29131 (2)	0.832 (7)
	0.8–7.0	0.463	0.98 (5)	0.29121 (4)	0.863 (13)
	0.8–10.0	0.485	0.92 (5)	0.29125 (4)	0.850 (13)
	0.8–13.0	0.561	0.84 (5)	0.29133 (4)	0.823 (13)

the fact that (to our knowledge) all PDF software is dedicated to inorganic materials and cannot yet handle rigid bodies, constraints or restraints, which are required for the refinement of organic compounds. Therefore, we refined only a scale factor, and two parameters describing the PDF peak width (Jeong *et al.*, 1999). All lattice, positional and displacement parameters were fixed to the values obtained from the Rietveld refinement.

The model PDF could be fitted to the measured $G(r)_{\text{exp}}$ for $0.8 \text{ \AA} < r < 32 \text{ \AA}$ with an accuracy of $R_{\text{PDF}} = 0.389$. The resulting fit is shown in Fig. 11(b). The refinements are summarized in Table 4.

Closer inspection of the fit in Fig. 11(b) reveals that there is a larger difference for $r < 13 \text{ \AA}$. Consequently, the r range was split into two ranges, $0.8 < r < 13$ and $13 < r < 32 \text{ \AA}$. Now R_{PDF} values are 0.465 for the low- r region and 0.234 for the high r region (Fig. 11c). We conclude here that the *average* long-range packing of the molecules is as found by Rietveld analysis. The long-range averaging is accounted for by a δ value increased about by a factor of three. Assignment of different displacement parameters to groups of atoms did not improve the fit. It would be very advantageous to make a combined Rietveld and PDF fit including restraints for the molecular structure, but the software has still to be developed.

3.3.2. On the structure of the β phase. The β phase shows only a few broad peaks in the X-ray powder pattern (Fig. 4), nevertheless, the PDF contains valuable real-space information on the *local* atomic structure. Fig. 12(a) plots the PDF up to $r = 100 \text{ \AA}$. Two features are apparent:

(i) The PDF oscillates with a period of $\sim 3.3 \text{ \AA}$, as for the α phase.

(ii) In contrast to the α phase, the PDF of the β phase is damped to zero beyond $r \simeq 40 \text{ \AA}$.

Consequently, the molecules in the β phase should form columnar stacks as in the α phase, but with a reduced coherence length: after 30–40 \AA – *i.e.* about 10 molecules – the translational order in column direction is interrupted either by a crystal surface or by a severe lattice defect. Correspondingly, the X-ray powder diagram does not show a sharp peak at $d \simeq 3.3 \text{ \AA}$ (corresponding to $2\theta = 7^\circ$ for $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$), but a broad hump whereas the α phase shows a sharp peak. For large, almost planar molecules like P.Y. 213 the domain sizes are

frequently strongly anisotropic, which is reflected in the occurrence of both broader and sharper peaks in the powder

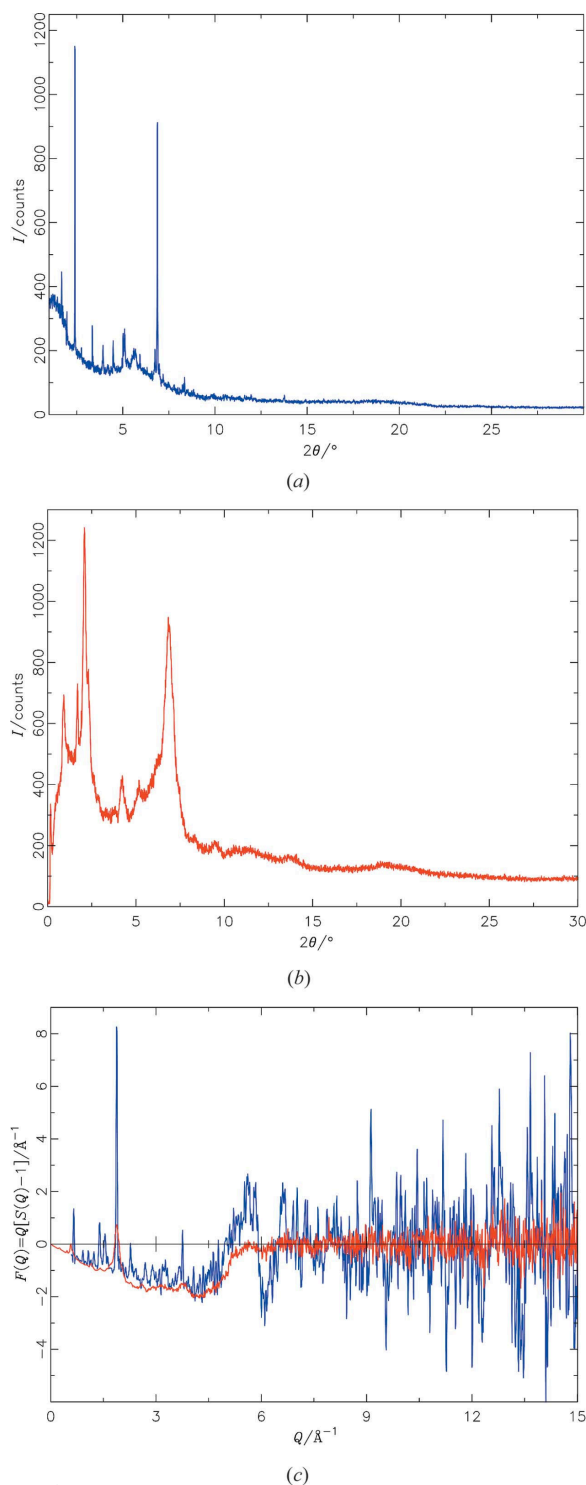


Figure 10 Synchrotron X-ray powder diffraction data used for the PDF analyses, measured with $\lambda = 0.40007 (7) \text{ \AA}$. (a) α phase; (b) β phase; (c) normalized structure function $F(Q)$ for the α phase (blue) and the β phase (red); note that the abscissa is Q in \AA^{-1} . The similar general behaviour of the curves $F(Q)$ with Q for α and β phases is apparent.

pattern. At lower 2θ angles ($1\text{--}2^\circ$ for $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$) there are four peaks which probably correspond to the lateral arrangement

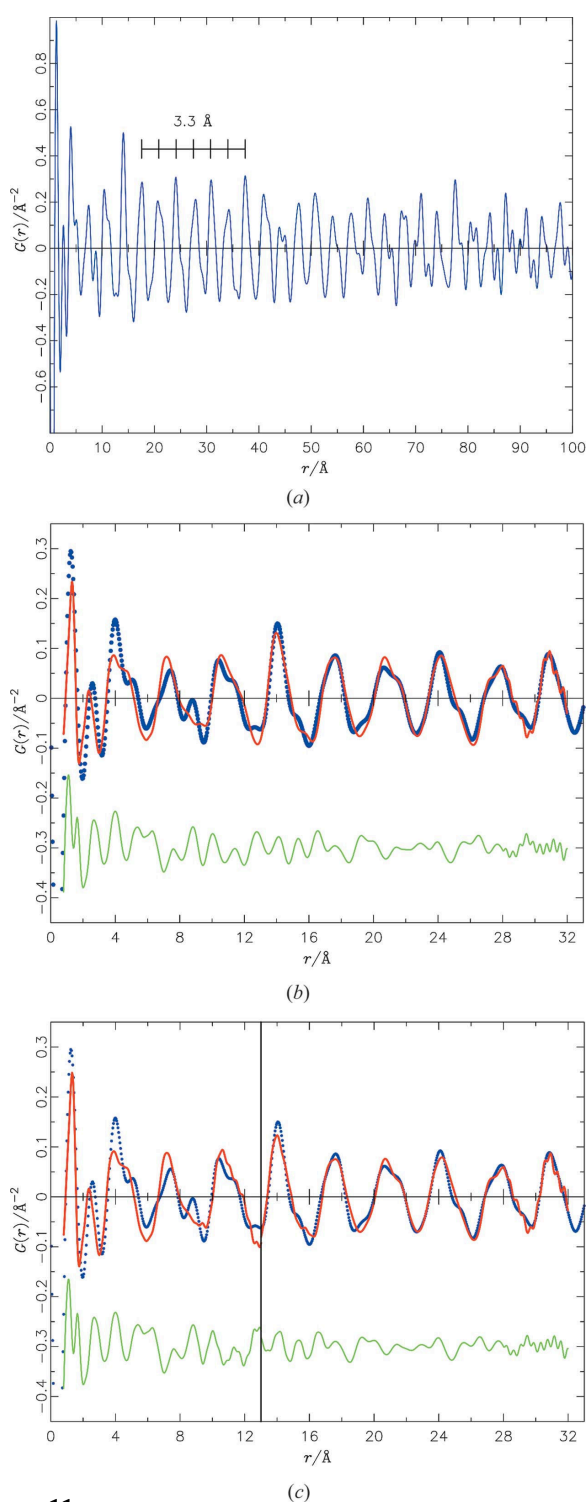


Figure 11
(a) PDF or $G(r)$ of α -P.Y. 213; (b) PDF fit in the range $0.8 < r < 32 \text{ \AA}$; blue dots: experimental $G(r)$, red solid line: calculated $G(r)$ (only three parameters refined), bottom: difference curve; (c) independent PDF fits for the ranges $0.8 < r < 13$ and $13 < r < 32 \text{ \AA}$. This figure is in colour in the electronic version of this paper.

of the columns. From their peak widths the domain size can be estimated to be $\sim 200\text{--}300 \text{ \AA}$. With a column diameter of $10\text{--}15 \text{ \AA}$ this domain size indicates a translational order of ~ 20 columns.

The PDFs of the β and the α phase are virtually identical for $r < 10 \text{ \AA}$, but the similarities cease beyond $r > 13 \text{ \AA}$ (Fig. 12b). Hence the local structures of the β and the α phases should be similar. This holds for the molecular structure ($r = 0.9\text{--}18 \text{ \AA}$) as well as for the arrangement of neighbouring molecules ($r > 3.3 \text{ \AA}$). On the other hand, a change in the molecular conformation (*e.g.* rotation of the COOCH_3 group) has only a minor effect on the PDF, thus it remains obscure if the molecules in the α and β phases have the same conformations.

A refinement of the PDF of the β phase would require a structural model. The actual crystal structure of the β -phase is not known; but since the local structures of the phases are similar, we tested to refine the PDF of the β phase using the structural model of the α phase. The character of the PDF of the β phase does not allow for reasonable refinements of the range of $0.8 < r < 32 \text{ \AA}$, nor for $13 < r < 32 \text{ \AA}$. However, the refinement for $0.8 < r < 10 \text{ \AA}$ results in $R = 0.485$ (Table 4 and Fig. 12c), which compares well to the corresponding region for the α phase ($R = 0.469$). This confirms that the local structures ($r < 10 \text{ \AA}$) are similar. Beyond about $r = 10 \text{ \AA}$, there are major differences in the packings of the α and β phases.

4. Conclusions

The crystallinity of the α phase of P.Y. 213 is at the borderline of being suitable for structure determination from X-ray powder data using the classical approach *via* initial indexing. Electron diffraction turned out to be a quite time-consuming, but very valuable tool for structure solution: we finally obtained the correct indexing from electron-diffraction tilting series (although the lattice was triclinic); on the other hand, the intensity data from electron diffraction were used to test the correctness of structures proposed by lattice-energy minimization. If we had not made a wrong assumption on the molecular conformation, the structure of α -P.Y. 213 would have been solved by the combination of electron diffraction and crystal-structure prediction using lattice-energy minimization. The final successful structure solution from laboratory X-ray powder data proved the power of today's real-space methods. The PDF analysis of the α phase is in agreement with the crystal structure. Although the PDF refinement was carried out with fixed atomic coordinates and lattice parameters, the calculated and experimental PDF curves match well. Software developments have to be carried out to allow a PDF refinement of atomic coordinates for organic compounds including rigid bodies and restraints for bond lengths, bond angles and planar groups, as is available in Rietveld programs nowadays.

The PDF analysis of the nanocrystalline β -phase revealed that this phase adopts a columnar structure with a domain size of below 4 nm in the column direction and a local structure similar to the α phase. These results show that even a poor powder diagram still contains information about the solid-

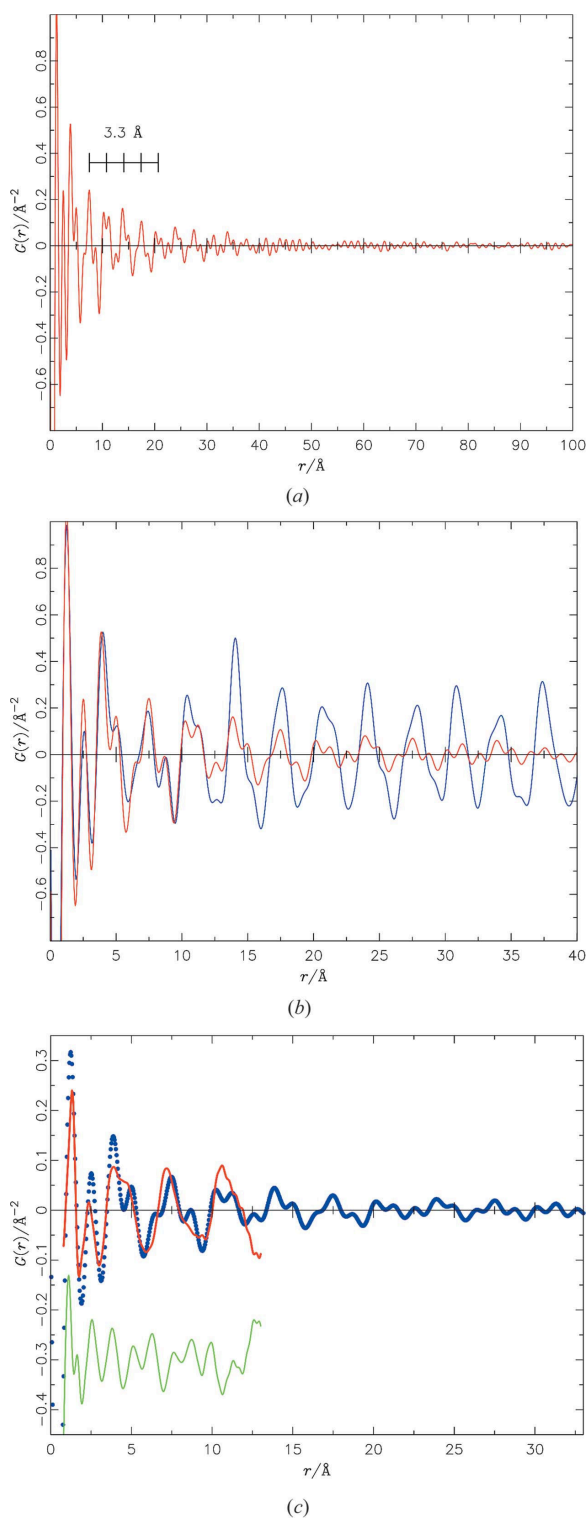


Figure 12
 (a) PDF or $G(r)$ of β -P.Y. 213. (b) Comparison of PDFs for the α phase (blue) and β phase (red) in the region $r < 40$ Å; note the local resemblance up to $r = 10$ Å. (c) PDF fit of the β phase (thick blue line) using the structural model of the α phase (thin red line) in the range $0.8 < r < 13$ Å. This figure is in colour in the electronic version of this paper.

state structure of an organic compound, and this information can be extracted by the PDF method. A PDF analysis for organic crystals is far from being a routine method, but we are convinced that an increasing number of solid-state structures of nanocrystalline organic compounds will be investigated by PDF analysis in the next decade.

The authors thank Tina Simon and Frank Becker (both: Clariant GmbH, Frankfurt) for recrystallizations. We would like to thank Andy Fitch (Grenoble) for his assistance in using beamline ID31. Alke Meents (SLS, Villigen, now at DESY, Hamburg) is acknowledged for investigating a microcrystal of a solvate, Galina Mateeva (Gutenberg Universität, Mainz) for electron-diffraction investigations of the β phase, and Valeri Petkov (Central Michigan University, USA) and Nadine Rademacher (Goethe Universität Frankfurt) for additional PDF investigations. We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble) and the Swiss Light Source (Villigen) for provision of synchrotron radiation facilities. This work has been supported by Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, and the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the Sonderforschungsbereich 625 Project B8. We know that it is not a requirement in *Acta B*, but for this publication I want to clarify the roles of all individual authors, because it is not self-explanatory. For example, I want to mention that it was not a member of my group, but Frank Stowasser for Novartis, who finally solved the structure from powder data. The authors of this paper participated in the following way: recrystallizations were performed by Anette Rech and Jürgen Brüning; X-ray powder diffraction was performed by Edith Alig, synchrotron measurements by Fabia Gozzo, Michela Brunelli, Stefan Brühne, Jürgen Glinnemann, Jürgen Brüning and Alexandra K. Wolf. Indexing was attempted by Lothar Fink, Jürgen Brüning and Christian Buchsbaum, the latter also performed the LeBail fits with *GSAS*. Lattice-energy minimizations were carried out by Alexandra K. Wolf and Martin U. Schmidt. Electron diffraction was made by Tatiana Gorelik, Enrico Mugnaioli and Ute Kolb. The structure was solved with *TOPAS* by Frank Stowasser. The Rietveld refinement was carried out by Jacco van de Streek, the refinement of the temperature-dependent data by Frank Stowasser. The PDF analysis was carried out by Stefan Brühne.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
 Bates, S. & Ivanisevic, I. (2005). International Patent Application PCT WO 2005082012 A2.
 Billinge, S. J. L. & Kanatzidis, M. G. (2004). *Chem. Commun.* pp. 749–760.
 Boultif, A. & Louër, D. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 987–993.
 Brühne, S., Uhrig, E., Kreiner, G. & Assmus, W. (2006). *Philos. Mag.* **86**, 463–468.
 Buchsbaum, C. & Schmidt, M. U. (2007). *Acta Cryst.* **B63**, 926–932.
 Coelho, A. A. (2006). *TOPAS Academic*, Version 4.0, <http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/>.
 David, W. I. F., Shankland, K., van de Streek, J., Pidcock, E., Motherwell, W. D. S. & Cole, J. C. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 910–915.

- Dollase, W. A. (1986). *J. Appl. Cryst.* **19**, 267–272.
- Egami, T. & Billinge, S. J. L. (2003). *Underneath the Bragg Peaks*. Oxford: Pergamon Press.
- Gozzo, F., Schmitt, B., Bortolamedi, T., Giannini, C., Guagliardi, C., Lange, M., Meister, D., Maden, D., Willmot, P. & Patterson, B. D. (2004). *J. Alloys Compd.* **362**, 206–217.
- Herbst, W. & Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCh.
- Hofmann, D. W. M. & Kuleshova, L. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 861–866.
- Hovmöller, S. (1992). *Ultramicroscopy*, **41**, 121–135.
- Jeong, I.-K., Proffen, T., Mohiuddin-Jacobs, F. & Billinge, S. J. L. (1999). *J. Phys. Chem. A*, **103**, 921–924.
- Juhas, P., Cherba, D. M., Duxburg, P. M., Punch, W. F. & Billinge, S. J. L. (2006). *Nature*, **440**, 655–658.
- Kolb, U. & Gorelik, T. (2005). *Electron Crystallography*, Vol. 211, pp. 421–433. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Kolb, U., Gorelik, T., Kübel, C., Otten, M. T. & Hubert, D. (2007). *Ultramicroscopy*, **107**, 507–513.
- Kolb, U., Gorelik, T. & Otten, M. T. (2008). *Ultramicroscopy*, **108**, 763–772.
- Kolb, U. & Mateeva, G. N. (2003). *Z. Kristallogr.* **218**, 259–268.
- Larson, A. C. & von Dreele, R. B. (1994). *GSAS*. Report LAUR. Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- LeBail, A. (2004). *Powder Diffr.* **19**, 249–254.
- March, A. (1932). *Z. Kristallogr.* **81**, 285–297.
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. & Goddard, W. A. III (1990). *J. Phys. Chem.* **94**, 8897–8909.
- Nollenberger, K., Gryczke, A., Meier, C., Dressman, J., Schmidt, M. U. & Brühne, S. (2009). *J. Pharm. Sci.* **98**, 1476–1486.
- Paulus, E. F., Leusen, F. J. J. & Schmidt, M. U. (2007). *CrystEngComm*, **9**, 131–143.
- Proffen, T. & Billinge, S. J. L. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 572–575.
- Qiu, X., Thompson, J. W. & Billinge, S. J. L. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 678.
- Schmidt, M. U., Ermrich, M. & Dinnebier, R. E. (2005). *Acta Cryst.* **B61**, 37–45.
- Schmidt, M. U., Hofmann, D. W. M., Buchsbaum, C. & Metz, H. J. (2006a). *Angew. Chem.* **118**, 1335–1340.
- Schmidt, M. U., Hofmann, D. W. M., Buchsbaum, C. & Metz, H. J. (2006b). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1313–1317.
- Schmidt, M. U. & Kalkhof, H. (1997). *CRYSCA*. Frankfurt am Main, Germany.
- Schmitt, B., Broennimann, C., Eikenberry, E. F., Huelsen, G., Toyokawa, H., Horisberger, R., Gozzo, F., Patterson, B., Schulze-Briese, C. & Tomikazi, T. (2004). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, **518**, 436–439.
- Shankland, K., Markvardsen, A. J. & David, W. I. F. (2004). *Z. Kristallogr.* **219**, 857.
- Shirley, R. (2006). *CRYSFIRE*. University of Surrey, England.
- Stengel-Rutkowski, B. & Metz, H. J. (2001). *Eur. Coat.* **3**, 126–129.
- STOE & Cie (2004). *WinXPOW*. STOE and Cie, Darmstadt, Germany.
- Streek, J. van de, Brüning, J., Ivashevskaya, S. N., Ermrich, M., Paulus, E. F., Bolte, M. & Schmidt, M. U. (2009). *Acta Cryst.* **B65**, 200–211.
- Vainstein, B. K. (1964). *Structural Analysis by Electron Diffraction*. Oxford: Pergamon Press.
- Visser, J. W. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 89–95.
- Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 367–370.

B.5 Pigment Yellow 101

- [CB5] M. U. Schmidt, J. Brüning, C. Buchsbaum, E. Alig, L. Fink, „Crystal-structure determination of the fluorescent bisazomethine pigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ from X-ray powder data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, 222, 539–545.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Oldenbourg.

doi:10.1524/zkri.2007.222.10.539

Crystal-structure determination of the fluorescent bisazomethine pigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ from X-ray powder data

Martin U. Schmidt*, Jürgen Brüning, Christian Buchsbaum, Edith Alig and Lothar Fink

University of Frankfurt, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Received April 5, 2007; June 8, 2007

Lattice energy minimisation / Fluorescence / Rietveld refinement / Powder diffraction structure analysis / X-ray diffraction / Pigment

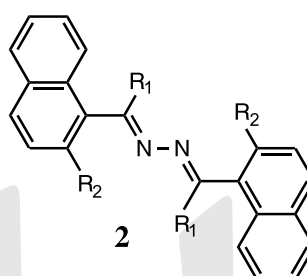
Abstract. The compound $C_{36}H_{26}N_4O_4$, a derivative of Pigment Yellow 101, is one of the few organic pigments that show fluorescence in the solid state. Since single crystals could not be grown, the structure was determined from powder diffraction data. The X-ray powder pattern could be indexed with an orthorhombic unit cell. The space group remained ambiguous. The crystal structure was solved by lattice energy minimisation in different space groups using the program CRYSCA. Subsequently, the structure was refined by the Rietveld method using restraints. The compound crystallises in a herringbone pattern in *Pbcn* with $a = 30.117(1) \text{ \AA}$, $b = 9.723(2) \text{ \AA}$, $c = 9.511(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$ with the molecule on an inversion centre. The insolubility and the solid-state fluorescence can be explained from the crystal structure.

1. Introduction

Most organic compounds that fluoresce in solution (*e.g.* fluorescein) are not fluorescent in the solid state. Pigment Yellow 101 (P.Y. 101, **2a**) is the only commercial organic yellow pigment that shows fluorescence as well in the crystalline state [1]. Recently, the crystal structures of P.Y. 101 and its derivatives **2b–d** were determined from single crystal data [2, 3].

Quantum mechanical calculations (TDDFT/BP86/DZP) of the excited states reveal that fluorescence can only occur if a hydrogen bond is formed between the substituent R_2 and the neighbouring nitrogen atom, *i.e.* if $R_2 = OH$ [3]. This was proven experimentally: the derivatives **2a** and **2c** show fluorescence, whereas **2b** and **2d** do not.

Organic pigments are widely used for the colouration of plastics, lacquers, and printing inks. For good application properties, the pigments must be insoluble in these media. In contrast, the compounds **2a–d** show a non-negligible solubility in organic solvents. In order to reduce the



- a: $R_1=H$, $R_2=OH$
 b: $R_1=H$, $R_2=OCH_3$
 c: $R_1=CH_3$, $R_2=OH$
 d: $R_1=H$, $R_2=H$

Fig. 1. Structure of Pigment Yellow 101 (**2a**) and its derivatives (**2b–d**).

solubility we introduced two additional CO–NH–Ph groups, resulting in compound **1** (3,3'-phenylamido-2,2'-dihydroxy-1,1'-naphthalazine, Fig. 2).

The synthesis of **1** [4–7] is shown in Fig. 3. Compounds similar to **3** are commonly used for the syntheses of industrial azo pigments.

As expected, the solubility of **1** in most organic solvents was very low, even at 200 °C. Consequently, no single crystals could be grown; therefore the crystal structure was determined from powder diffraction data.

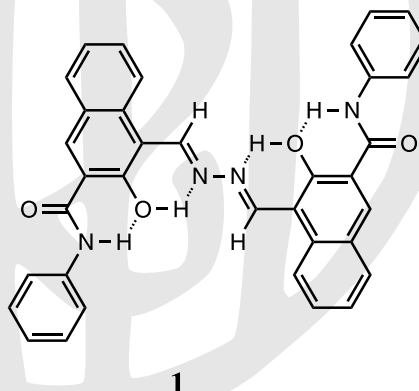


Fig. 2. Structure of the investigated compound (**1**).

* Correspondence author
 (e-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de)

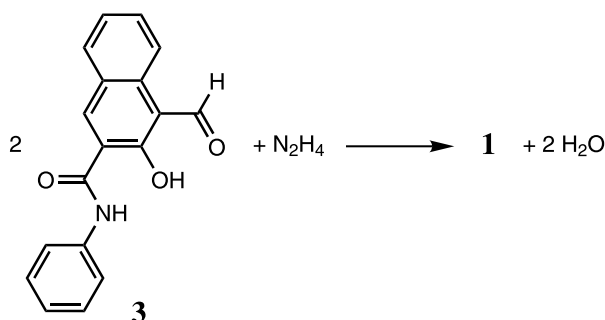


Fig. 3. Synthesis of compound **1**.

2. Crystallisation experiments

Despite the limited solubility of **1**, we tried to recrystallise the compound in order to get an X-ray powder diffraction pattern of improved quality. Different crystallisation methods were used including 1. recrystallisation from various solvents and solvent mixtures by heating with subsequent slow cooling, 2. diffusion by overlaying two solvents: one solvent in which the investigated compound is soluble and one anti-solvent [8], 3. diffusion of an anti-solvent *via* the gas phase into a solution of the investigated compound. Altogether about 180 experiments were carried out. Powder diffraction patterns were recorded, and examined for polymorphs; all samples showed the same crystalline phase.

The sample that showed the best powder diffraction pattern was obtained by recrystallisation: a mixture of 13.20 g of **1** and 500 mL dimethylformamide was stirred under reflux for 30 minutes. After cooling to room temperature the pigment was isolated by filtration, washed with dimethylformamide and subsequently with methanol; the pigment was dried at 80 °C *in vacuo*, yielding 9.07 g yellow fluorescent powder with a melting point of 336–337 °C. The chemical composition was confirmed by MALDI-MS.

3. X-ray powder diffraction

The samples were measured on a STOE STADI-P diffractometer (Fa. STOE, Darmstadt [9]) with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation (curved Ge(111) primary monochromator; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in transmission geometry. The samples were prepared between two polyacetate-films. For the polymorph screening an image-plate position sensitive detector was used with a resolution 0.1° in 2θ . The measurements were made in the range between 0.6° and 74.6° in 2θ with steps of 0.01° . For data acquisition the STOE software WinX^{POW} was used. For indexing and Rietveld refinement high resolution measurements were made. The sample showing the highest degree of crystallinity was measured using a linear position sensitive detector in the range between 2° and 80° in 2θ (24 scans were collected and added).

4. Indexing

The data was unambiguously indexed with DICVOL 91 [10] using the STOE WinX^{POW} software. The resulting

lattice parameters were $a = 9.505 \text{ \AA}$, $b = 9.730 \text{ \AA}$, $c = 30.124 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2786 \text{ \AA}^3$. There were no unindexed lines. The number of molecules per unit cell can generally be estimated applying the rule of thumb “ 18 \AA^3 per non-hydrogen atom” [11]. Organic pigments generally show quite dense packings; the compounds **2a–d** had volume increments between 15.4 and 16.8 \AA^3 per non-hydrogen-atom. Assuming a value of 16 \AA^3 , for compound **1** ($\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$) and a cell volume of 2786 \AA^3 a number of $Z = 3.96$ is calculated; *i.e.* the unit cell should contain 4 molecules.

The possible space groups were determined from the systematic extinctions, as far as visible in the powder diagram. The following extinction rules could be observed:

- hkl : none
- $0kl$: $k + l = 2n$
- $h0l$: $h = 2n$
- $hk0$: ambiguous (only reflections 200 and 220 visible)
- $h00$: $h = 2n$
- $0k0$: $k = 2n$
- $00l$: $l = 2n$

These extinctions correspond to the extinction symbol “ $Pna?$ ”, where the question mark indicates that the symmetry elements in the [001] direction could not be determined; the extinction symbol may be $Pna-$, $Pnaa$, $Pnab$, or $Pnan$. Consequently, the possible space groups are: $Pna2_1$, $Pnam$ (= $Pnma$), $Pnaa$ (= $Pccn$), $Pnab$ (= $Pbcn$), or $Pnan$ (= $Pnna$) [12]. But some other orthorhombic space groups (*e.g.* $Pn2n$ (= $Pnn2$)) could not be ruled out completely, since the determination of systematic extinctions from medium-quality X-ray powder data should always be regarded with caution.

The molecular symmetry could be as high as $2/m$, if the molecule is planar. Correspondingly, in the crystal structure, the molecule could be situated on sites with symmetries $2/m$, 2 , m , $\bar{1}$ or on a general position. A recent statistical investigation shows that 95% of molecules with $2/m$ symmetry are located on inversion centres, of which only 8% occupy a $2/m$ site [13].

In $Pnma$ with $Z = 4$ the molecules could be located either on an inversion centre (Wyckoff positions $4a$ or $4b$) or on a mirror plane (Wyckoff position $4c$). If the molecules are situated on the inversion centres, there will be a mirror plane between the molecules, which does not allow for a close packing; consequently the occupancy of an inversion centre in $Pnma$ is extremely rare [14] and was not further considered. For molecules with mirror symmetry, the occupancy of mirror planes in $Pnma$ is generally very popular, hence this possibility was included in the calculations.

5. Structure solution by lattice energy minimisation

The structure of **1** was solved by lattice energy minimisation using the program CRYSCA [15–22]. CRYSCA performs a global optimisation of the lattice energy (*i.e.* a crystal structure prediction) with or without reference to experimental data. Here, the lattice parameters were taken

from the indexing and kept fixed. Since the space group was not clear, separate calculations were run in *Pbcn*, *Pccn*, *Pnma* (each with the molecules fixed on the inversion centres), in *Pnma* with molecules on mirror planes, and in *Pna2₁* with molecules on general positions.

The molecular structure of **1** was constructed from single crystal data of other molecules and standard fragments from the CSD [23]. The naphthole-CH=N-N=CH-naphthole moiety was taken from Pigment Yellow 101 [2], and the geometry of the CO-NH-Ph group was taken from Pigment Yellow 74 [24]. All hydrogen positions were idealised with C-H bond lengths of 1.04 Å, and O-H and N-H distances of 1.01 Å. For the possible molecular conformations we looked at crystal structures of similar molecules: the central moiety (naphthole-CH=N-N=CH-naphthole) was assumed to be planar, since this planarity is also observed for Pigment Yellow 101 and similar molecules, including azo pigments of the type naphthole=N-NH-Ph. From crystal structures of other naphthoic acid anilides it is known that the phenyl ring may be either coplanar to the naphthalene moiety or rotated by up to about 30° around the CONH-Ph bond. Hence this rotation was allowed during the lattice energy optimisations. In *Pbcn*, *Pccn*, and *Pnma*, where the molecule is situated on a crystallographic inversion centre, the calculations were carried out using half a molecule, and the molecule was fixed at the inversion centre using a dummy atom.

The lattice energy was calculated by the formula:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(-A_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} e^{-C_{ij} r_{ij}} + \frac{1}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + E_{\text{intramol}} \quad (1)$$

with

- i*: all atoms of a reference molecule
- j*: all atoms of all other molecules
- r_{ij}*: interatomic distance
- A, B, C*: Van der Waals parameters [15–18, 25]
- q*: atomic charges, calculated by the method of [26]
- $\epsilon = 1$
- E_{intramol}*: intramolecular energy

For the intramolecular energy we used a torsion potential of

$$E_{\text{intramol}}(\varphi) = k\varphi^2 \quad (2)$$

with $k = 0.0025 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{degree}^{-2}$, and φ being the dihedral angle of the CONH-Ph group defined by the atoms C12–N13–C14–C15. If the molecule is located on an inversion centre, the values for φ are identical for both CONH-Ph groups, whereas for calculations in *Pna2₁* both φ values could be different. In *Pnma*, φ must be zero.

The calculations started from a set of a few thousands of crystal structures with random molecular orientations and random values for φ ; for the *Pna2₁* run also the molecular position, given by (*x_m*, *y_m*, *z_m*) was randomly generated, except for the *z_m* parameter, which is free in *Pna2₁*;

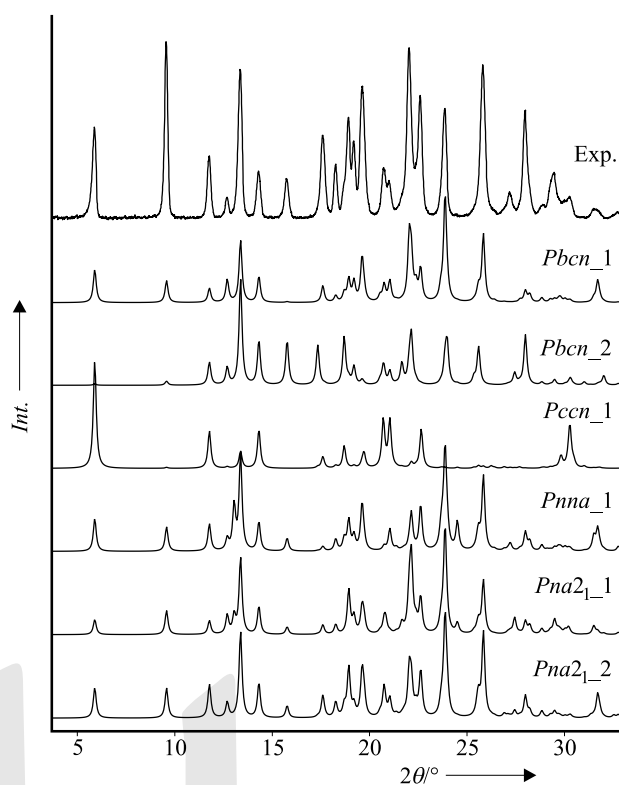


Fig. 4. Comparison of calculated and experimental powder patterns.

in *Pnma* the molecule is situated on the mirror plane, hence only *x_m*, *z_m* and the rotation around [010] were varied. The crystal structures were optimised by a special steepest descent algorithm down to a maximum shift of 0.0001 Å. The resulting structures were sorted according to energy and manually checked for higher symmetries. Higher symmetries were only found for calculations in *Pna2₁*: Several packings showed additional inversion symmetry, resulting in space groups *Pbcn*, *Pccn*, or *Pnma*.

No reasonable crystal structures were found in *Pnma*, because with molecules on mirror planes (Wyckoff position 4c), the *y* coordinates of all atoms must be $\frac{1}{4}$ or $\frac{3}{4}$, and with a *b*-axis of more than 30 Å and a molecular thickness of less than 4 Å all packings have much empty space between the molecules in the [010] direction, whereas the atoms overlap in the [100] and [001] directions.

The lowest energy packings of each space group are summarised in Table 1.

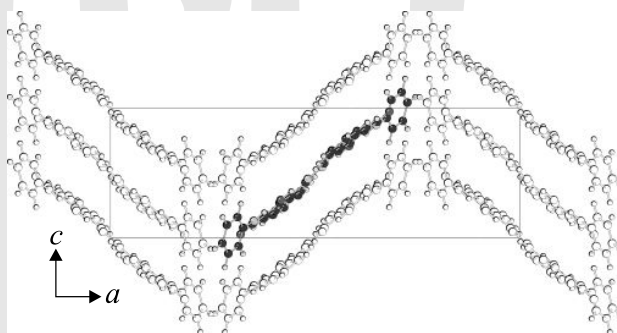


Fig. 5. Structure of **1** calculated by energy minimisation, view direction [010]; one molecule is highlighted.

Table 1. Crystal structures calculated by lattice energy minimisation.

The molecular position is given as fractional coordinates of the centre of the molecule; the orientation is given as rotational angles (rotations around *x*-, *y*- and *z*-axes, starting from a reference orientation with molecules perpendicular to the shortest unit cell axis).

No.	Site symm.	Energy (kJ mol ⁻¹)	Mol. position			Molecular orientation			Torsion angles	
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\theta_x/^\circ$	$\theta_y/^\circ$	$\theta_z/^\circ$	$\varphi_1/^\circ$	$\varphi_2/^\circ$
<i>Pbcn</i> _1	$\bar{1}$	-217.862	0	0	0	-146.27	158.73	-69.57	41.7	$= -\varphi_1$
<i>Pbcn</i> _2	$\bar{1}$	-187.522	0	0	0	37.57	-0.54	-67.20	23.4	$= -\varphi_1$
<i>Pbcn</i> _3	$\bar{1}$	-100.721	0	0	0	141.87	159.46	71.44	52.2	$= -\varphi_1$
<i>Pbcn</i> _4	$\bar{1}$	-85.975	0	0	0	-69.85	-19.70	13.70	-5.2	$= -\varphi_1$
<i>Pccn</i> _1	$\bar{1}$	-143.011	0	0	0	170.29	15.40	-7.06	-0.6	$= -\varphi_1$
<i>Pccn</i> _2	$\bar{1}$	-76.087	0	0	0	-32.80	-157.29	-49.24	29.3	$= -\varphi_1$
<i>Pnna</i> _1	$\bar{1}$	-205.812	0	0	0	59.87	5.50	-38.98	51.6	$= -\varphi_1$
<i>Pnna</i> _2	$\bar{1}$	-69.613	0	0	0	-84.69	127.26	49.94	39.5	$= -\varphi_1$
<i>Pna2</i> _1_1	1	-215.582	0.3794	0.2473	0	-64.76	-37.46	7.21	52.0	-42.0
<i>Pna2</i> _1_2	1	-180.163	0.5365	0.2843	0	116.16	141.38	-7.74	98.3	52.1

Unit cell setting:

for *Pbcn*: $a = 30.124$, $b = 9.730$, $c = 9.505$ Å; for *Pccn*: $a = 9.730$, $b = 30.124$, $c = 9.505$ Å; for *Pnna*: $a = 9.505$, $b = 30.124$, $c = 9.730$ Å; for *Pna2*₁: $a = 9.505$, $b = 9.730$, $c = 30.124$ Å

In order to examine which of the low-energy structures corresponds to the experimental structure, X-ray powder diffraction patterns were simulated and compared with the experimental powder diffraction data (Fig. 4).

The lowest-energy structure (*Pbcn*_1) seemed to match best, but other structures, *e.g.* *Pnna*_1 could not be ruled out. Upon Rietveld refinement (see below), the structure *Pbcn*_1 turned out to be the correct one. This calculated structure is shown in Fig. 5.

But what about the two *Pna2*₁ structures, whose powder patterns are so similar to the *Pbcn* structure? The structure *Pna2*_{1_1} is indeed similar to the *Pbcn* structure, but the molecules are shifted by 1.1 Å in [100] direction, resulting in a slightly worse lattice energy. The structure *Pna2*_{1_2} is also similar to the *Pbcn* structure, but one of the phenyl rings is rotated by 57° resulting in a considerably worse lattice energy.

6. Le Bail fit and Rietveld refinement

The background of the powder pattern was described with a shifted Chebyshev polynomial of the first kind with 14 coefficients. Subsequently the lattice parameters obtained from the indexing were refined with the Le Bail method [27] using the program GSAS [28, 29].

The profile was described using a Pseudo-Voigt profile function with a microstrain broadening as well as an reflection asymmetry description [30–32]. The lattice parameters changed only slightly during refinement. The Le Bail fit converged with $a = 30.144$ Å, $b = 9.734$ Å, $c = 9.516$ Å, $R_p = 2.43\%$, $wR_p = 3.23\%$, $\text{red.}\chi^2 = 6.460$.

The Rietveld refinement [33, 34] was performed with GSAS using half a molecule attached to a dummy atom on an inversion centre. Restraints were introduced for bond lengths, bond angles and planar groups (Fig. 6).

For setting up the restraints, the values for bond lengths and angles from the minimisation were used, but the C–H distances were set to 1.08 Å. During the refinement the phenyl groups rotated by 35.7°, which is quite astonishing, because generally the convergence range of a Rietveld refinement is quite small and the refinement diverges if the structure model is too far from the correct structure. The refinement converged with $R_p = 3.39\%$, $wR_p = 4.34\%$, $\text{red.}\chi^2 = 8.845$. The final lattice parameters were $a = 30.1335(8)$ Å, $b = 9.7307(3)$ Å, $c = 9.5125(3)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Atomic coordinates are given in Table 2, the Rietveld plot is shown in Fig. 7.

The remaining differences between the observed and simulated patterns can be mostly attributed to difficulties in the description of the peak profiles.

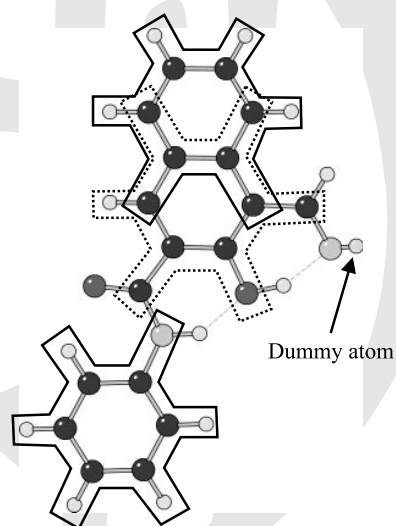


Fig. 6. Planar groups (each individually outlined) used as restraints in the Rietveld refinement. The dummy atom is used to fix the molecule at an inversion centre.

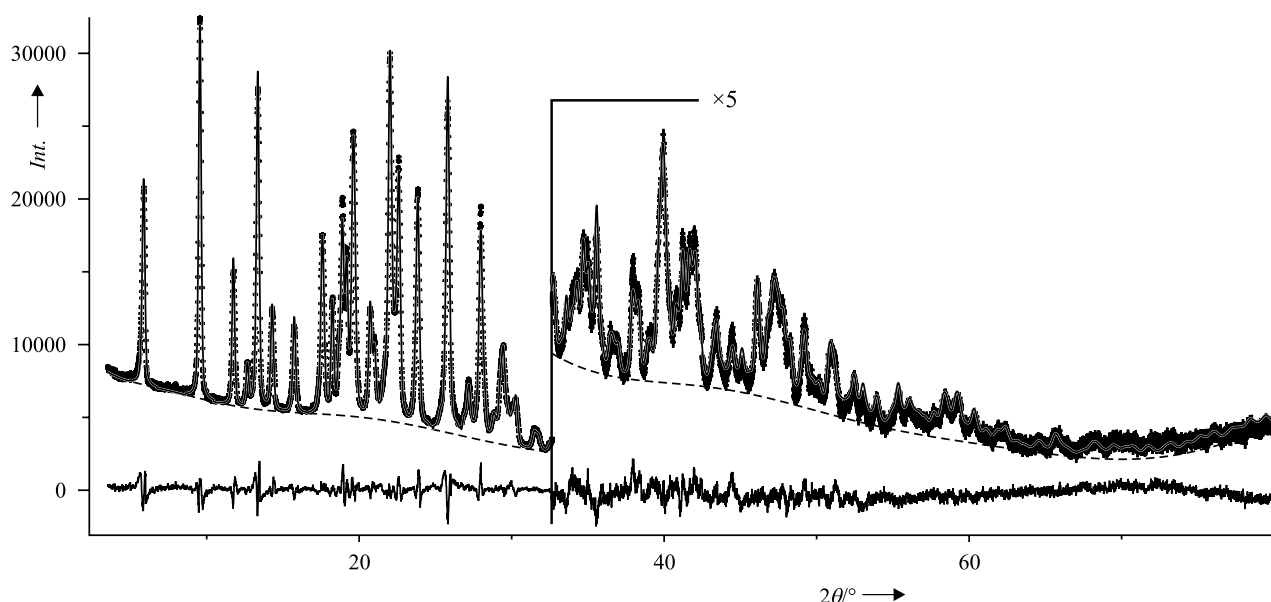


Fig. 7. Rietveld plot of compound **1**. Exp. data: dots, calc. data: thin line, background: dashed line, diff. curve: bottom of the plot.

Table 2. Final atomic coordinates. $U_{iso} = 0.025 \text{ \AA}^2$ for all atoms.

Atom	x	y	z
C1	0.0246(3)	-0.1440(7)	-0.0844(8)
C2	0.0572(2)	-0.1808(5)	-0.1770(8)
C3	0.0662(3)	-0.3247(5)	-0.2072(9)
C4	0.0456(2)	-0.4336(9)	-0.1381(7)
C5	0.0572(2)	-0.5612(7)	-0.1666(8)
C6	0.0898(3)	-0.5895(6)	-0.274(1)
C7	0.1129(2)	-0.4921(8)	-0.3239(8)
C8	0.0996(2)	-0.3577(5)	-0.3076(8)
C9	0.1240(2)	-0.2453(9)	-0.3767(9)
C10	0.1115(2)	-0.1122(5)	-0.3607(8)
C11	0.0787(3)	-0.0773(5)	-0.261(1)
C12	0.1410(2)	-0.0126(6)	-0.4302(6)
C13	0.1834(3)	0.2046(8)	-0.3979(6)
C14	0.1779(2)	0.2521(9)	-0.5201(7)
C15	0.2044(3)	0.3678(9)	-0.5661(7)
C16	0.2364(3)	0.4174(9)	-0.482(1)
C17	0.2396(3)	0.373(1)	-0.3497(8)
C18	0.2133(3)	0.271(1)	-0.3040(6)
H19	0.004(1)	-0.221(3)	-0.043(3)
H20	0.021(1)	-0.418(1)	-0.087(3)
H21	0.0404(9)	-0.638(3)	-0.125(3)
H22	0.0946(9)	-0.673(4)	-0.301(3)
H23	0.134(1)	-0.510(1)	-0.372(4)
H24	0.150(1)	-0.264(1)	-0.421(3)
H25	0.036(1)	0.055(1)	-0.186(7)
H26	0.145(1)	0.086(3)	-0.272(4)
H27	0.159(1)	0.204(3)	-0.587(3)
H28	0.2028(7)	0.398(2)	-0.664(4)
H29	0.257(1)	0.480(4)	-0.516(2)
H30	0.258(1)	0.412(4)	-0.293(3)
H31	0.2158(9)	0.242(3)	-0.221(4)
N32	0.0144(4)	-0.010(1)	-0.062(1)
N33	0.1552(3)	0.0863(8)	-0.3563(6)
O34	0.0709(3)	0.0540(7)	-0.2438(9)
O35	0.1538(2)	-0.0310(7)	-0.5467(8)

7. Crystal structure and properties

Compound **1** crystallises in space group *Pbcn*, $Z = 4$, with molecules on inversion centres. This crystal symmetry is quite rare and occurs only in about 0.5% of all homomolecular structures [14]. The central part of the molecules, consisting of bisazomethine and naphthalene moieties, is almost planar as in **2a**, **b**, **d**. The terminal phenyl groups are tilted by 77.5° with respect to the naphthalene moieties. The torsion angles for the rotations around the bonds CO–NH and naphthyl–CO changed as well, but these distortions should not be overinterpreted, since they might be an artefact caused by the applied restraints. Each molecule contains 4 intramolecular hydrogen bonds (Fig. 8).

No intermolecular hydrogen bonds are formed; the molecules are bound to their neighbours by van der Waals interactions only.

The molecules are arranged in a herringbone pattern with stacks along the [001] direction (Fig. 9).

Within the stacks, the interplanar distance between molecules is 3.741 \AA . The least squares planes through trans-

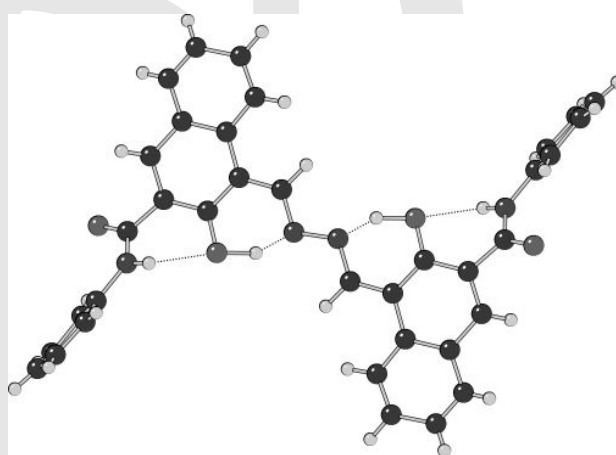


Fig. 8. Molecular structure of **1** in the crystalline state.

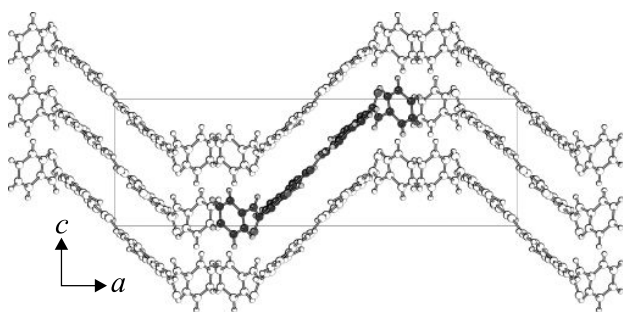


Fig. 9. Final crystal structure; view direction [010]; one molecule is highlighted.

lationally equivalent molecules show a distance of 7.481 Å. The crystal packing is quite dense ($\rho = 1378 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), resulting in a high lattice energy, which accounts for the insolubility.

8. Conclusion

The present work is another example that crystal structures of organic compounds can be determined from powder diffraction data fairly easily by lattice energy minimisation and comparison of the experimental and simulated powder patterns, even if the space group cannot be determined unambiguously.

The refined structure shows that the fluorescent pigment **1** exhibits a dense and efficient packing (14% more dense than generally for organic compounds). This explains the experimentally observed insolubility. Quantum mechanical calculations of compounds **1** and **2** had shown that the formation of hydrogen bonds to the N atoms of the C=N–N=C fragment are a prerequisite for the occurrence of fluorescence. The corresponding intramolecular O–H...N bonds are formed in the crystal structure of **1**, which explains the observed fluorescence.

Acknowledgments. The authors thank Uwe Jobstmann and Thomas Metz (Clariant GmbH, Frankfurt am Main, Germany) for syntheses, Annette Rech (University of Frankfurt) for crystallisation, and Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Research Pigments & Additives for financial support.

References

- [1] Herbst, W.; Hunger, K.: *Industrial Organic Pigments*. 3rd ed., Weinheim: WILEY-VCH. (2004) 576–577.
- [2] Guo, D.; Li, J.; Xie, J.; Duan, C.; Meng, Q.: Synthesis and Crystal Structure of Triple-Helical Di-iron (III) Complex. *Chin. J. Inorg. Chem.* **18** (2002) 1215–1220.
- [3] a) Dreuw, A.; Plötner, J.; Lorenz, L.; Wachtveitl, J.; Djanhan, J. E.; Brüning, J.; Metz, T.; Bolte, M.; Schmidt, M. U.: Molekularer Mechanismus der Festkörperfluoreszenz des organischen Pigments Yellow 101 und seiner Derivate. *Angewandte Chemie* **117** (2005) 7961–7964. b) Dreuw, A.; Plötner, J.; Lorenz, L.; Wachtveitl, J.; Djanhan, J. E.; Brüning, J.; Metz, T.; Bolte, M.; Schmidt, M. U.: Molecular mechanism of the solid state fluorescence behavior of the organic Pigment Yellow 101 and its derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7783–7786.
- [4] Schapiro, N.: Darstellung von Azinen vermittelst des Hydrazin-Hydrochlorides. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66** (1933) 1103–1106.
- [5] Blout, E. R.; Gofstein, R. M.: The Absorption Spectra of Certain Aldazines. *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 13–16.
- [6] Mathur, S. S.; Suschitzky, H.: Syntheses of heterocyclic compounds. Part XXXII. Intramolecular 1,3-dipolar cycloadditions

- of 2-allyloxy- and 2-prop-2-ynoxy-aromatic aldehyde azines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **23** (1975) 2479–2483.
- [7] Sharma, R. K.; Tandon, J. P.: Azine Derivatives of Titanium(IV) and Zirconium(IV). *J. Prakt. Chem.* **322** (1980) 161–168.
- [8] Fock, A.: *Einleitung in die chemische Kristallographie*. Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1888, 53–54.
- [9] STADI/P-Fast Powder Diffraction System. STOE, Darmstadt, Germany, 1988.
- [10] Boulif, A.; Louër, D.: Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 987–993.
- [11] Kempster, C. J. E.; Lipson, H.: A rapid method of assessing the number of molecules in the unit cell of an organic crystal. *Acta Cryst.* **B28** (1972) 3674–3674.
- [12] *International Tables of Crystallography, Vol. A: Space group-Symmetry*. (Ed. Hahn, T.) 5th ed. (2002) 44–51.
- [13] Pidcock, E.; Motherwell, W. D. S.; Cole, J. C.: A database survey of molecular and crystallographic symmetry. *Acta Cryst.* **B59** (2003) 634–640.
- [14] Belsky, V. K.; Zorkaya, O. N.; Zorky, P. M.: Structural classes and space groups of organic homomolecular crystals: new statistical data. *Acta Cryst.* **A51** (1995) 473–481.
- [15] Schmidt, M. U.: *Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülverbindungen*. Shaker, Aachen (1995).
- [16] Schmidt, M. U.; Englert, U.: Prediction of Crystal structures, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996** (1996) 2077–2082.
- [17] Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E.: Combination of energy minimizations and rigid body Rietveld refinement: The structure of 2,5-dihydroxy-benzo[*de*]benzo[4,5]imidazo[2,1-*a*]isoquinolin-7-one. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 178–186.
- [18] Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E.: Determination of the crystal structure of the violet pigment C₂₂H₁₂Cl₂N₆O₄ from a non-indexed X-ray powder diagram. *Acta Cryst.* **B61** (2005) 37–45.
- [19] Lommerse, J. P. M.; Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Dunitz, J. D.; Gavezzotti, A.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Mooij, W. T. M.; Price, S. L.; Schweizer, B.; Schmidt, M. U.; van Eijck, B. P.; Verwer, P.; Williams, D. E.: A test of crystal structure prediction of small organic molecules, *Acta Cryst.* **B56** (2000) 697–714.
- [20] Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Dunitz, J. D.; Dzyabchenko, A.; Erk, P.; Gavezzotti, A.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Lommerse, J. P. M.; Mooij, W. T. M.; Price, S. L.; Scheraga, H.; Schweizer, B.; Schmidt, M. U.; van Eijck, B. P.; Verwer, P.; Williams, D. E.: Crystal structure prediction of small organic molecules: a second blind test, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 647–661.
- [21] Day, G. M.; Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Boerrigter, S. X. M.; Della Valle, R. G.; Venuti, E.; Dzyabchenko, A.; Dunitz, J. D.; Schweizer, B.; van Eijck, B. P.; Erk, P.; Facelli, J. C.; Bazterra, V. E.; Ferraro, M. B.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Liang, C.; Pantelides, C. C.; Karamertzanis, P. G.; Price, S. L.; Lewis, T. C.; Nowell, H.; Torrisi, A.; Scheraga, H. A.; Arnautova, Y. A.; Schmidt, M. U.; Verwer, P.: A third blind test of crystal structure prediction. *Acta Cryst.* **B61** (2005) 511–527.
- [22] a) Schmidt, M. U.; Hofmann, D. W. M.; Buchsbaum, C.; Metz, H. J.: Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgen-Pulverdiagrammen. *Angew. Chem.* **118** (2006) 1335–1340. b) Crystal structures of Pigment Red 170 and Derivatives, determined by X-ray powder diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 1313–1317.
- [23] Cambridge Structural Database. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge England (2005).
- [24] Paulus, E. F.; Schmidt, M. U.: Unpublished results (2000).
- [25] Schmidt, M. U.: In *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*. (Eds. Braga, D.; Grepioni F.; Orpen, A. G.) Dordrecht: Kluwer. (1999) 331–348.
- [26] Gasteiger, J.; Marsili, M.: Iterative partial equalization of orbital electronegativity: a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron* **36** (1980) 3219–3222.
- [27] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.: Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447–452.
- [28] Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.: *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR (1994) 86–748.

- [29] Toby, B. H.: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 210–213.
- [30] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 79–83.
- [31] Finger, L. W.; Cox, D. E.; Jephcoat, A. P.: A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 892–900.
- [32] Stephens, P. W.: Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 281–289.
- [33] Rietveld, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Acta Cryst.* **22** (1967) 151–152.
- [34] Rietveld, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71.



B.6 RIETVELD-Verfeinerung einer falschen Kristallstruktur

[CB6] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Rietveld refinement of a wrong crystal structure“, *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63*, 926–932.

Diese Veröffentlichung wurde im IUCr-Newsletter Volume 15, Nr. 4 (2007) erwähnt.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Wiley-VCH.

doi:10.1107/S0108768107050823

Rietveld refinement of a wrong crystal structure

Christian Buchsbaum and
Martin U. Schmidt*Institute of Inorganic and Analytical Chemistry,
Johann Wolfgang Goethe University, Max-von-
Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt am Main,
GermanyCorrespondence e-mail:
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de

Received 4 July 2007

Accepted 16 October 2007

Rietveld refinements are generally used to confirm crystal structures solved from powder diffraction data. If the Rietveld refinement converges with low R values and with a smooth difference curve, and the structure looks chemically sensible, the resulting structure is generally considered to be close to the correct crystal structure. Here we present a counter example: The Rietveld refinement of the X-ray powder pattern of γ -quinacridone with the crystal structure of β -quinacridone gives quite a smooth difference curve; the resulting crystal structure looks reasonable in terms of molecular conformation, molecular packing and intermolecular hydrogen bonds. However, neither the lattice parameters, the molecular packing nor the conformation of the molecules show any similarity with the actual structure, which was determined from single-crystal data. This example shows that a successful Rietveld refinement is not always final proof of the correctness of a crystal structure; in special cases the resulting crystal structure may still be wrong.

1. Introduction

Crystal-structure solution from powder data is a challenging task, which requires a sophisticated approach. If the powder pattern is of limited quality, the structural model resulting from a structure solution step may be ambiguous or even questionable. Rietveld refinement is then used to determine the correctness of the crystal structure solved.

It should be stressed that the Rietveld method is *not* a method for crystal-structure solution; a reasonable starting model, which should be close to the real structure, is needed, because the convergence range of the Rietveld refinement is quite small.

The result of the Rietveld refinement is believed to be acceptable, if:

- (i) the R values are small,
- (ii) the difference plot is smooth, and
- (iii) the structure looks chemically sensible.

1.1. When is an R value small?

There are several kinds of R values, each one more or less systematically smaller than the others, and each more or less attractive for publication. In, for example, *GSAS* (Larson & Von Dreele, 2004) the R values in the refinement are termed R_{wp} and R_p , but the R values with and without subtracted background have the same names. *GSAS* calculates R_p values with background correction by

$$R_p = \frac{\sum \frac{|I_o - I_c| \cdot |I_o - I_b|}{I_o}}{\sum |I_o - I_b|} \quad (1)$$

and without background subtraction by

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}, \quad (2)$$

where I_o , I_c and I_b represent the observed, calculated and background intensities, respectively. Equation (2) gives a lower R value than (1). Since *GSAS* does not differentiate between R values, the lower value can be confidently chosen.

Hence, one cannot rely only on the R values of a refinement. A closer look at the difference curve is necessary.

1.2. What is a smooth difference curve?

The shape of the difference curve is determined mainly by:

(i) the quality of the peak-profile description (peak shapes, peak widths, peak asymmetry *etc.*),

(ii) the quality of the structural model, and

(iii) the presence of impurity lines.

Peak profiles can be difficult to describe, especially when the selected (or available) profile functions only allow for a limited number of parameters to be refined. For example, in *GSAS* it may be almost impossible to reach an acceptable fit if the peaks – mainly in the low 2θ region – are highly asymmetric, since *GSAS* has a limited number of suitable profile functions for those cases.

In addition, if the sample contains some impurities (another polymorph, starting material *etc.*) one has to deal with addi-

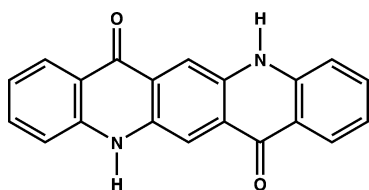


Figure 1
Molecular formula of quinacridone.

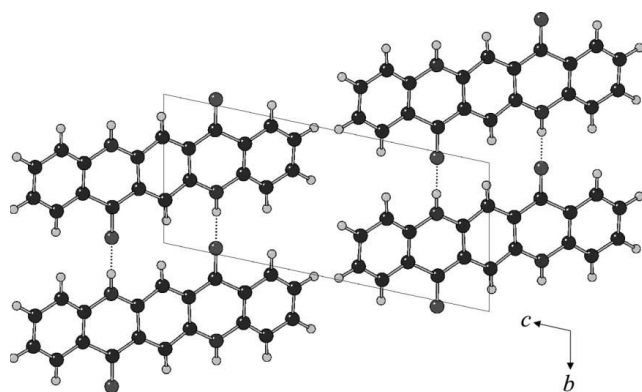


Figure 2
Crystal structure of α^I -quinacridone, view direction $[100]$.

tional reflections that may overlap with the reflections of interest. If the other crystal phases cannot be identified, the only way to try a refinement is to exclude the corresponding regions in the powder pattern, which may result in loss of information.

1.3. When is a structure chemically sensible?

When a refinement was successfully performed, the resulting structure should be chemically reasonable. Useful criteria applied to accurate crystal structures of organic compounds are molecular geometry and hydrogen-bond patterns – provided, of course, that the substance is able to form hydrogen bonds. Intramolecular distances and angles as well as intermolecular distances have to be analysed. There are no universal rules for checking if the structure is chemically sensible – it has to be checked by the structural chemist, for example, with the help of databases, *e.g.* the Cambridge Structural Database (CSD; Allen, 2002).

1.4. Pitfalls in single-crystal refinements

In single-crystal refinements there are also pitfalls, despite the higher information content of the single-crystal data set. Several cases are known of the wrong assignment of atom types, *e.g.* $[\text{CuF}_4]^-[\text{ClF}_6]^+$ rather than $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{SiF}_6]^{2-}$ (von Schnering & Vu, 1983), and wrong unit cells and space groups (*e.g.* Marsh & Sparks, 2001; Marsh *et al.*, 2002).

The present paper shows a nice example of a wrong unit cell, a wrong space group and consequently a wrong crystal structure, solved and refined from powder diffraction data, giving a sensible result.

2. The compound: quinacridone (Pigment Violet 19)

Quinacridone (Pigment Violet 19, Fig. 1) is the most important pigment for reddish-violet shades. It is used in automotive finishes, weatherfast emulsion paints, plastics and high-grade printing inks (Herbst & Hunger, 2004). Quinacridone crystallizes in four different modifications (α^I , α^{II} , β and γ), of which the β and γ phases are most commonly used in industry (Paulus *et al.*, 2007).

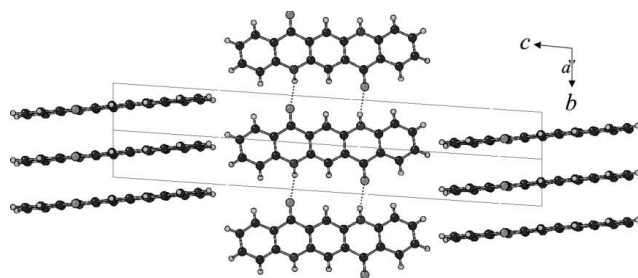


Figure 3
Crystal structure of β -quinacridone, view direction $[1\bar{1}0]$.

Table 1

Crystal data for the correct structures of α^1 -, β - and γ -quinacridones.

Crystal phase	α^1	β	γ
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	1	2	2
Site symmetry	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
a (Å)	3.802 (2)	5.692 (1)	13.697 (9)
b (Å)	6.612 (3)	3.975 (1)	3.881 (3)
c (Å)	14.485 (6)	30.02 (4)	13.402 (1)
α (°)	100.68 (8)	90.0	90.0
β (°)	94.40 (6)	96.76 (6)	100.44 (1)
γ (°)	102.11 (5)	90.0	90.0
V (Å ³)	346.7 (1)	674.5 (9)	700.6 (7)
ρ (g cm ⁻³)	1.50	1.54	1.48

2.1. Description of the correct crystal structures

The crystal structures of β and γ quinacridone were determined from single-crystal data (Potts *et al.*, 1994; Mizuguchi *et al.*, 2002; Nishimura *et al.*, 2006; Paulus *et al.*, 2007).

In the α^1 , β and γ phases the quinacridone molecule is planar. Each molecule forms four hydrogen bonds to neighbouring molecules; in the α^1 and β phases two neighbouring molecules are connected by two hydrogen bonds each, resulting in molecular chains (Figs. 2 and 3). In the α^1 phase the chains are parallel with small steps between the molecules, while in the β phase the molecular chains show two different orientations in the crystal structure. In the γ phase the molecules form hydrogen bonds to *four* neighbouring molecules, so that a criss-cross arrangement of molecules is achieved (Fig. 4).

Crystallographic details for α^1 , β and γ quinacridones are listed in Table 1.

3. Refinement of the wrong crystal structure

By chance we realised that the powder diagram of the γ phase can be explained by a slightly modified structure of the β

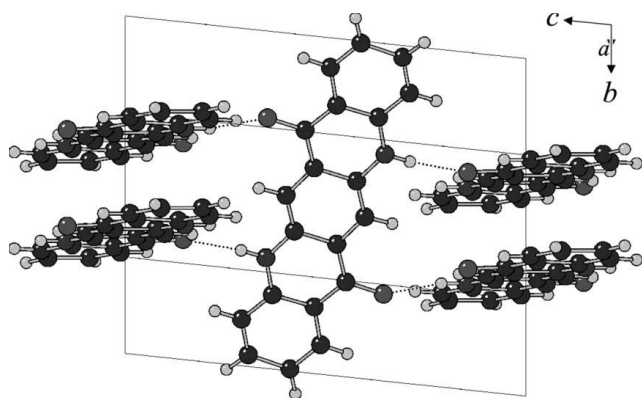


Figure 4
Crystal structure of γ -quinacridone, view direction $[2\bar{5}0]$.

phase. Even worse: although lattice parameters and molecular packings are totally different, the Rietveld refinement converges with acceptable R values. Both the crystal structure as well as the molecular structure are chemically reasonable and sensible.

3.1. Data collection

The powder diagrams of the β and γ quinacridones (Fig. 5) were recorded in transmission mode in the 2θ range 3–35° on a STOE Stadi-P diffractometer with a curved Ge(111) monochromator; Cu $K\alpha_1$ radiation was used. It has to be stressed that the limited quality of the powder data is caused by the quality of the powder (small domain sizes), not by the diffractometer.

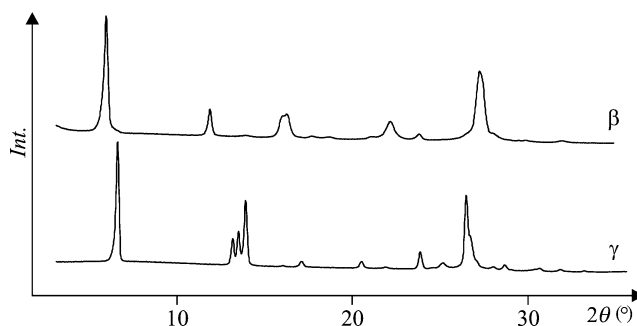


Figure 5
Powder diagrams of the β and γ phases of quinacridone.

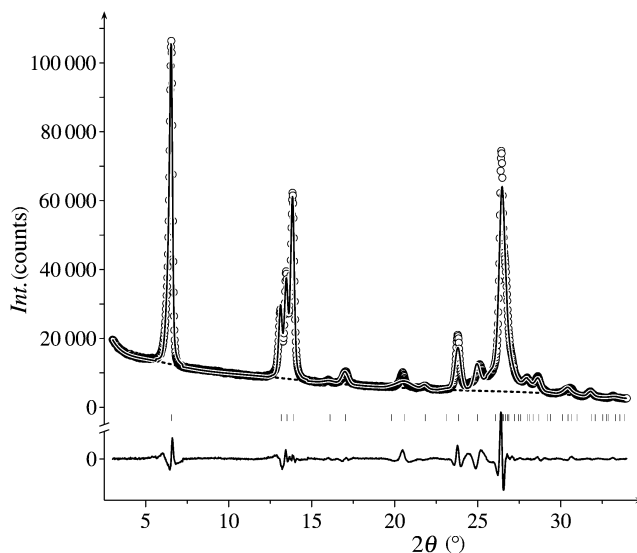


Figure 6
Le Bail fit of γ -quinacridone with the wrong unit cell; small circles: experimental data; thin line: simulated pattern; dotted line: background; tickmarks indicate possible reflection positions, the difference plot is at the bottom.

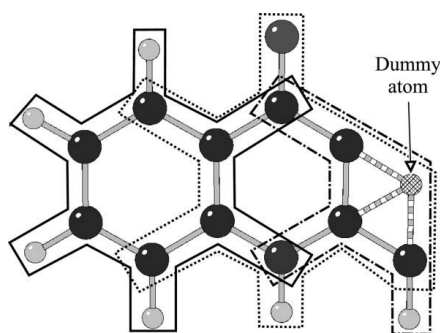


Figure 7
Planar group restraints used in the refinement; each group is outlined differently.

3.2. Le Bail fit

Starting from the crystal structure of the β phase, the cell parameters were manually adjusted in order to explain the reflection positions in the powder diagram of the γ phase.

The Le Bail fit was carried out with *GSAS* (Larson & Von Dreele, 2004; Toby, 2001) and converged with $R_{wp} = 0.0702$, $R_p = 0.0452$, red. $\chi^2 = 54.56$ and $a = 6.665$ (1), $b = 3.881$ (3), $c = 27.369$ (3) Å, $\beta = 100.68$ (2)°, $V = 695.7$ (1) Å³.

The Le Bail fit is shown in Fig. 6; because of the low quality of the powder data this result is acceptable.

If it was not known that the unit cell was wrong, the remaining differences might have been attributed to an inadequate description of the peak profiles.

3.3. Rietveld refinement

The crystal structure of the β phase was used as the starting model for the Rietveld refinement of the powder pattern of the γ phase, although the packing of the molecules is totally different. The crystal structure of β -quinacridone is in $P2_1/c$, $Z = 2$, with a molecule on $\bar{1}$. Half a molecule was set up, connected to a dummy atom which was placed on a crystallographic inversion centre.

The Rietveld refinement was performed with restraints for bond lengths, bond angles and planar groups (Fig. 7). The refinement was carried out carefully in order not to risk divergence. The weight of the restraints was reduced step by step (from 100 000 down to 400). Owing to the limited quality of the powder data it was not possible to remove the restraints completely. The refinement converged with $R_{wp} = 0.0847$, $R_p = 0.0522$, red. $\chi^2 = 98.79$ and $a = 6.666$ (1), $b = 3.868$ (1), $c = 27.386$ (5) Å, $\beta = 100.58$ (2)° and $V = 694.1$ (1) Å³ (Fig. 8). Atomic coordinates are given in the supplementary material.¹

The Rietveld refinement looks quite reasonable with respect to the limited data quality, except for the peaks at ~ 23.5 and $\sim 26.5^\circ$. These two peaks in the difference curve might be explained by *e.g.* texture effects or preferred orientation,

¹ Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: AV5092). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

or maybe the sample contained impurities, such as by-products or other polymorphs. Quinacridone has four known polymorphs, thus the existence of a fifth polymorph would hardly be a surprise.

However, taking into account the quality of the powder data, the problems in peak-profile description and the possible presence of another phase, as well as the hydrogen-bond pattern, the structure looks quite reasonable (Figs. 9 and 10). The 'S' shape of the molecule may be true. In fact, the first single-crystal analysis of quinacridone reported the molecule to exhibit a strong 'S' shape, the outer benzene rings being bent by 40° against the central ring (Koyama *et al.*, 1966). Also, the first crystal structure determination of 2,9-dimethylquinacridone resulted in a strongly bent molecule (Fig. 11; Otaka, 1975).

All-in-all, the Rietveld refinement seemed to be reasonable and the structure looked sensible. However, the crystal

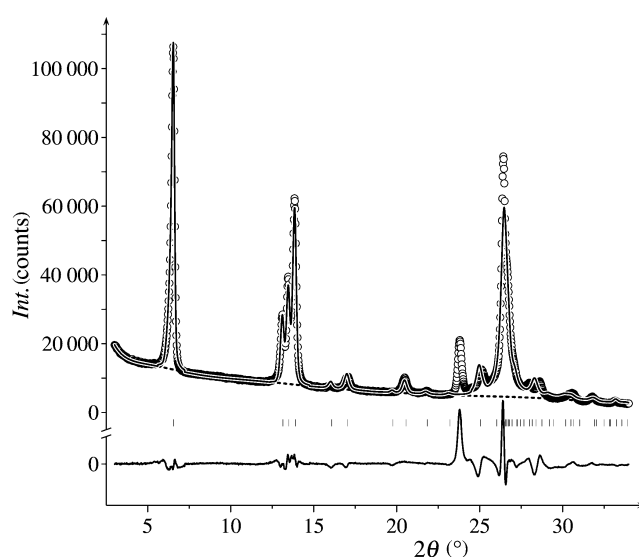


Figure 8
Rietveld refinement of the wrong crystal structure: Refinement of a modified β -quinacridone structure with γ powder diagram. Small circles: experimental data; thin line: simulated pattern; dashed line: background; tickmarks show possible reflection positions, difference plot at the bottom.

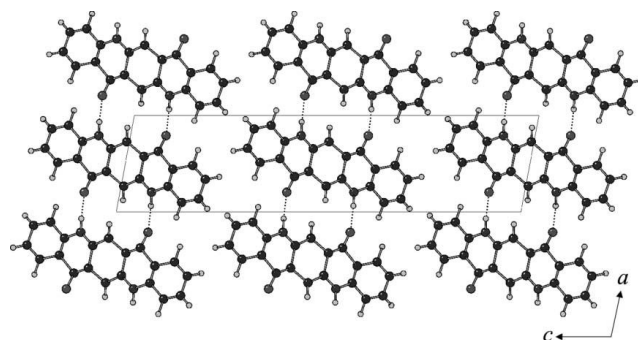


Figure 9
Wrong structure of γ -quinacridone, view direction [010].

Table 2

Crystal data for β , γ and wrong- γ quinacridones.

Crystal phase	β	Wrong- γ	γ
a (Å)	5.692 (1)	6.666 (1)	13.697 (9)
b (Å)	3.975 (1)	3.8680 (5)	3.881 (3)
c (Å)	30.02 (4)	27.386 (5)	13.402 (1)
β (°)	96.76 (6)	100.58 (6)	100.44 (1)
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$

structure is *completely wrong!* The lattice parameters are considerably wrong, the molecular conformation is wrong and the molecular packing is also wrong: the refined structure shows molecular chains, whereas in the correct structure the molecules form a criss-cross pattern (Fig. 12). The correct Rietveld refinement is shown in Fig. 13.

4. Discussion

How can we explain that we obtain a suitable Rietveld fit although the structure is wrong?

4.1. Comparison of the unit cells

First the relationship between the unit cells of β , γ and wrong- γ quinacridone (Table 2) must be understood. The relationships are

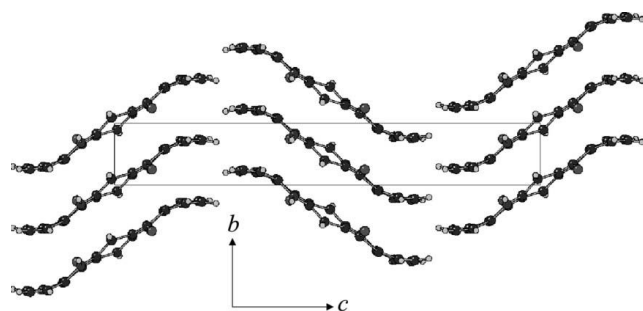


Figure 10
Wrong structure of γ -quinacridone, view direction [100].

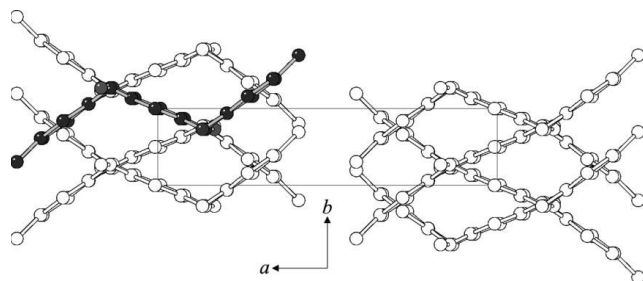


Figure 11
Wrong crystal structure of 2,9-dimethylquinacridone (single-crystal data), view direction [001].

$$\begin{aligned} a_{\text{wrong-}\gamma} &= c_\gamma/2, \\ b_{\text{wrong-}\gamma} &= b_\gamma, \\ c_{\text{wrong-}\gamma} &= 2a_\gamma \text{ and} \\ \beta_{\text{wrong-}\gamma} &= \beta_\gamma. \end{aligned}$$

The unit cells of γ and wrong- γ have the same volume and $Z = 2$. The transformation matrix for both the transformations from γ to wrong- γ and back is

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Owing to the performed cell transformation the indexing of the peaks of the powder diagram changes (Fig. 14).

4.2. Indexing

We tested if both unit cells could have been found by indexing. The program *TREOR90* (Werner *et al.*, 1985) was used.

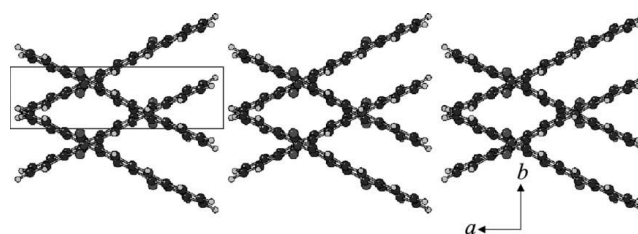


Figure 12
Correct structure of γ -quinacridone, view direction [001] (single-crystal data).

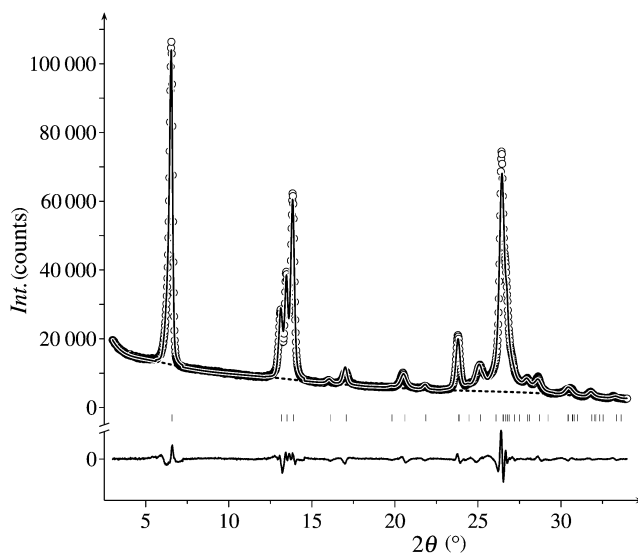


Figure 13
Rietveld plot of γ -quinacridone (correct structure); $R_{\text{wp}} = 0.0447$, $R_p = 0.0319$, red. $\chi^2 = 24.38$. Small circles: experimental data; thin line: simulated pattern; dashed line: background; tickmarks show possible reflection positions; the difference plot is at the bottom.

Taking all 15 peaks into account, the correct unit cell was found among other possible solutions. Assuming that the peak at $\sim 23.5^\circ$ may be caused by phase impurities and thus removing it, both the correct as well as the incorrect unit cell are found. In both cases no line of the powder pattern remains unindexed. The M_{14} values for the correct and the wrong unit cell are 15 and 8, respectively.

Nevertheless, since there were only 15 clearly distinguishable peaks, the result of the indexing should always be regarded with caution.

4.3. Could we have seen that the structure was wrong?

If we had not had the single-crystal data of γ -quinacridone, would we have recognized that the crystal structure obtained from Rietveld refinement was wrong?

(i) From the Rietveld refinement: Maybe. But surely we had put some effort into additional crystallizations in order to try to obtain a sample of better crystallinity resulting in a better powder pattern. If we had measured the powder data of 10–20 different samples, we would have observed that the peak at 23.5° is always present and always has the same intensity, hence it cannot be caused by texture effects or phase impurities.

(ii) Concerning the reflection conditions: Since $b_{\text{wrong-}\beta} = b_\gamma$, the condition $0k0$, $k = 2n$, remains fulfilled. Since $c_{\text{wrong-}\gamma} = 2a_\gamma$, there are only even values for l , so the condition $h0l$, $l = 2n$, is also fulfilled.

Hence, the reflection conditions in the space group $P2_1/c$ are fulfilled both for wrong- and correct- γ . This means that the correct crystal structure cannot be identified either from the unit cell or from the space group.

(iii) Low-temperature X-ray powder diffraction would not help: the peaks would shift but the quality of the data would not improve: the peak at 23.5° would still be the only hint that the structure might not be correct.

(iv) Higher 2θ powder data would not help: at higher 2θ values peaks can be indexed in multiple ways, even with a

wrong unit cell. Rietveld refinement can easily follow the low-intensity humps at $2\theta > 35^\circ$.

(v) Synchrotron measurements would not improve the data quality considerably, since the large peak widths are caused by the crystal quality, not by the diffractometer.

(vi) Quantum mechanical calculations show the individual molecule to be planar. However, the mean deviation from the molecular plane in our structure is only $0.23 \pm 0.16 \text{ \AA}$ (the biggest distance from a C atom to the plane is 0.45 \AA), which is within the accuracy of the Rietveld analysis. The same holds for the in-plane distortion of the six-membered rings: If the molecular structure is calculated on the 6-31G** level, our structure is reproduced with an average deviation of $0.31 \pm 0.11 \text{ \AA}$ for the non-H atoms. This is acceptable with respect to the limited quality of the powder data.

(vii) Single crystal structures of substituted quinacridones show the quinacridone molecules to be planar, but most quinacridone single crystals are of poor quality. Even in the single-crystal structures the C atoms deviate from planarity and the six-membered rings are distorted.

(viii) In IR spectroscopy the most characteristic band is the $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibration at $1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$, which is significantly shifted if there is a $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ hydrogen bond. However, both our structure and the correct- γ structure exhibit $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ bonds. In each structure, the two $\text{C}=\text{O}$ groups are crystallographically equivalent, thus there is no splitting of the vibration band. Only a very detailed analysis (*e.g.* of the $0\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ region) might have shown that the crystal structure does not match the IR spectrum. The same holds for Raman spectroscopy.

(ix) Using electron diffraction on individual crystals (below 100 nm) we would have easily seen that the a axis needed to be doubled and the c axis halved. But who carries out electron diffraction, if the structure is solved?

(x) In neutron powder diffraction the simulated powder diagrams of the wrong and the correct structure show significant pattern differences (Fig. 15). However, the same question as for electron diffraction arises here: Who carries out neutron diffraction if the structure is solved?

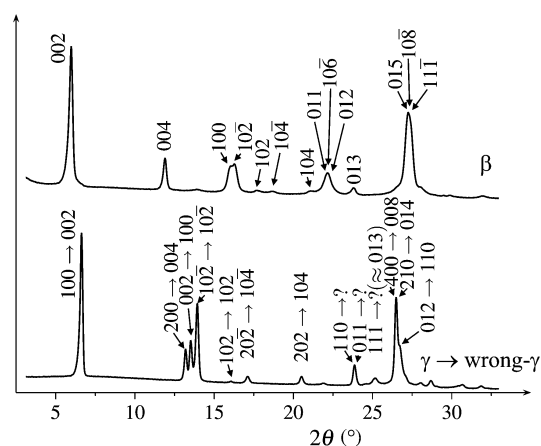


Figure 14 Comparison of the indexing of the powder diagrams of β , γ and wrong- γ quinacridone.

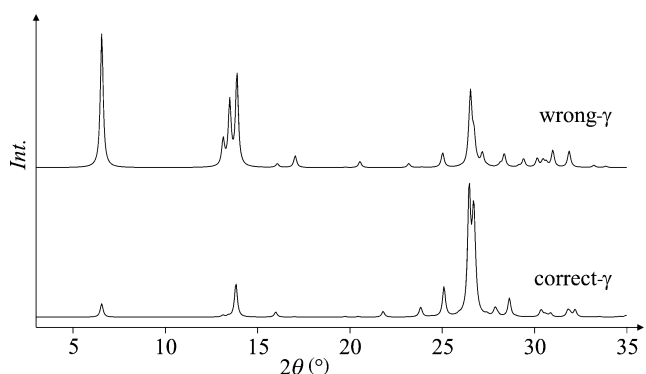


Figure 15 Simulated neutron diffraction patterns of (a) 'wrong- γ ' (top) and (b) correct- γ (bottom) at $\lambda_{\text{neutron}} = 1.54 \text{ \AA}$.

(xi) We may have suspected that the structure was wrong from the colour of the powder: quinacridones with chain structures such as α^1 -quinacridone, β -quinacridone and 2,9-dimethylquinacridone tend to show more violet shades, whereas quinacridones with criss-cross structures like 4,11-dichloroquinacridone are red. On the other hand, the colour of γ -quinacridone is closer to 2,9-dimethylquinacridone than to 4,11-dichloroquinacridone, which would be an argument supporting the wrong structure.

Hence, it is only the misfit of a *single peak* (at 23.5°) which would have indicated that the structure might be wrong.

5. Conclusion

The present paper clearly shows that a Rietveld refinement might not be enough to prove the correctness of a crystal structure solution. It is always better to have additional data – which, however, might not necessarily help (see §4.3).

In ambiguous cases it might be helpful to synthesize a series of mixed crystals and derivatives, hoping that either the mixed crystals have a better crystallinity (for example, see Schmidt *et al.*, 2005) or that an isostructural compound of better crystallinity is found (Schmidt *et al.*, 2006a,b).

The authors thank E. F. Paulus (former Hoechst AG, Frankfurt am Main) and W. Heyse (Sanofi–Aventis, Frankfurt am Main) for providing powder diagrams of γ -quinacridone.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Herbst, W. & Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments*. New York: Wiley-VCH.
- Koyama, H., Scheel, H.-J. & Laves, F. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 700.
- Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (2004). GSAS. Report LAUR 86–748. Los Alamos National Laboratory, New Mexico.
- Marsh, R. E., Kapon, M., Hu, S. & Herbstein, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 62–77.
- Marsh, R. E. & Sparks, R. A. (2001). *Acta Cryst.* **B57**, 722.
- Mizuguchi, J., Sasaki, T. & Tojo, K. (2002). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **217**, 249–250.
- Nishimura, N., Senju, T. & Mizuguchi, J. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o4683–o4685.
- Otaka, Y. (1975). *Nippon Kagaku Kaishi*, pp. 1838–1840.
- Paulus, E. F., Leusen, F. J. J. & Schmidt, M. U. (2007). *CrystEngComm*, **9**, 131–143.
- Potts, G. D., Jones, W., Bullock, J. F., Andrews, S. J. & Maginn, S. J. (1994). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 2565–2566.
- Schmidt, M. U., Ermrich, M. & Dinnebier, R. E. (2005). *Acta Cryst.* **B61**, 37–45.
- Schmidt, M. U., Hofmann, D. W. M., Buchsbaum, C. & Metz, H. J. (2006a). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1313–1317.
- Schmidt, M. U., Hofmann, D. W. M., Buchsbaum, C. & Metz, H. J. (2006b). *Angew. Chem.* **118**, 1335–1340.
- Schnering, H. G. von & Vu, D. (1983). *Angew. Chem.* **95**, 421.
- Toby, B. H. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 210–213.
- Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 367–370.

B.7 (CF₃)₂-Thiazinindigo

- [CB7] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, „Structure determination of 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo from laboratory powder data and lattice-energy minimisation“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2008**, 223, 418–423.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Oldenbourg.

doi:10.1524/zkri.2008.0042

Structure determination of 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo from laboratory powder data and lattice-energy minimisation

Martin U. Schmidt* and Christian Buchsbaum

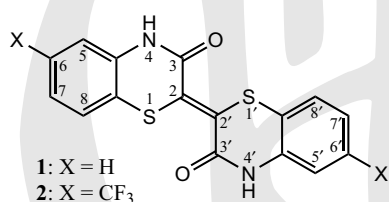
Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Frankfurt, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Received August 23, 2007; accepted April 4, 2008

Thiazine-indigo / Lattice-energy minimisation / Powder diffraction structure analysis / X-ray diffraction / Rietveld refinement / Pigment / Disorder

Abstract. 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo, $C_{18}H_8F_6N_2O_2S_2$, is a yellow derivative of the thiazine-indigo pigments. Due to its insolubility single crystals could not be grown; the structure had to be determined from powder diffraction data. The X-ray powder pattern – measured on a laboratory diffractometer in routine manner – could be indexed, although the crystallite size was only about 20 nm. The crystal structure was solved by lattice-energy minimisation using the program CRYSCA. Subsequently, the structure was refined by the Rietveld method using restraints. The compound crystallises in space group $P2_1/c$ with $a = 15.4136(12)$, $b = 7.8384(5)$, $c = 7.7102(6)$ Å, $\beta = 112.736(6)^\circ$, $Z = 2$, with molecules on inversion centres. The molecules are connected by double hydrogen bonds, resulting in planar chains. These chains form stacks in [001] direction. The density is unusually high ($\rho = 1.7875$ g/cm³), this explains the observed insolubility of the compound.

1. Introduction



Thiazine indigo (THI, **1**) and its derivatives represent a novel class of organic pigments [1]. Most THI derivatives exhibit orange to red colours; in contrast to that 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo ((CF₃)₂THI, **2**, $C_{18}H_8F_6N_2O_2S_2$) is yellow.

Hitherto only one crystal structure of a THI compound has been published: The crystal structure of 7,7'-Cl₂THI was determined from single crystal data [2].

* Correspondence author
(e-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de)

The pigment **2** is a microcrystalline powder which is virtually insoluble in water and organic solvents, even at elevated temperatures. It was impossible to grow single crystals. Therefore we had to solve the crystal structure from powder diffraction data. For the structure solution we used lattice-energy minimisation.

2. Synthesis and crystallisation

The synthesis of (CF₃)₂THI, **2**, starts with the condensation of dichloro maleic acid anhydride with two molecules of the correspondingly substituted *o*-amino thiophenole (Fig. 1) [3]. The resulting *cis*-isomer of (CF₃)₂THI is subsequently heated to reflux in a mixture of *N,N*-dimethyl-formamide (DMF) and acetic acid for 3 hours; thereby the *cis*-isomer transforms to the *trans*-isomer, **2**, in the α -phase. To improve the crystallinity, a suspension of **2** in DMF was heated to reflux.

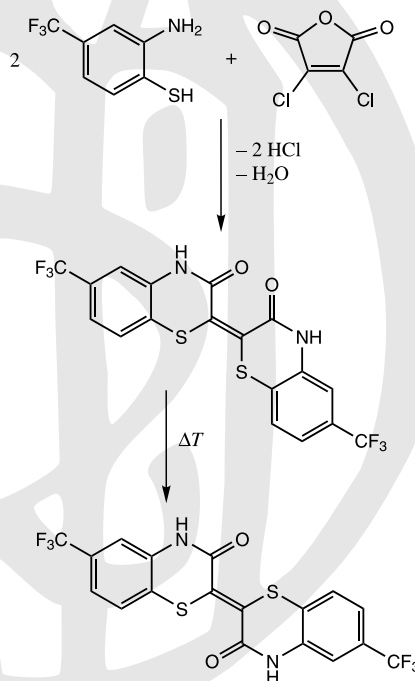


Fig. 1. Synthesis scheme for **2**.

Recrystallisation experiments of **2** in large amounts of DMF, DMSO (dimethyl-sulfoxide) or NMP (*N*-methylpyrrolidone) were not successful, since only microcrystalline mixtures of α and β phases were obtained.

3. Structure determination

3.1 Powder diffraction

The powder diagram was measured on a STOE STADI-P diffractometer with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation (curved $\text{Ge}(111)$ monochromator, linear position-sensitive detector) in transmission geometry. The sample was prepared between two polyacetate films. The powder pattern shows a high background as well as broad reflections due to a low crystallinity of the sample (Fig. 2, top).

The crystallite size L can be calculated according to the Scherrer formula: [4]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

with

K = empirical factor, here estimated to be ≈ 0.9 ,

$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$,

β (in radians) = full width at half maximum, FWHM,

θ = peak position.

Using different peaks in the powder pattern of **2** the crystallite size could be estimated to be 21(1) nm.

Nevertheless the reflection positions could be determined with satisfactory accuracy to index the powder pattern.

3.2 Indexing

The indexing was performed with TREOR [5] (there were no unindexed lines), resulting in a unit cell with $a = 15.43$, $b = 7.84$, $c = 7.74 \text{ \AA}$, $\beta = 112.68^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 863.9 \text{ \AA}^3$. The molecular volume of **2** was estimated using a

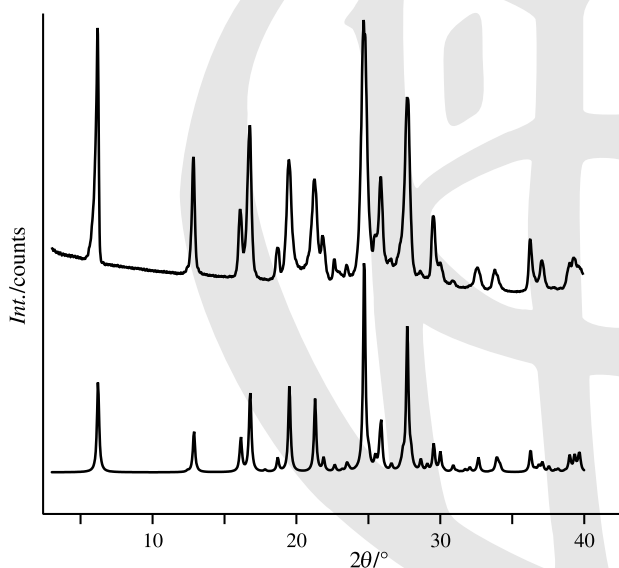


Fig. 2. Top: Experimental powder pattern, bottom: Simulated powder pattern of the crystal structure with the lowest energy. No fit to the experimental intensities has been performed in this step.

volume increment of 16 \AA^3 per non-hydrogen atom, resulting in 480 \AA^3 per molecule. Hence the unit cell should contain 2 molecules.

The following reflection conditions could be observed:

hkl : none

$h0l$: $l = 2n$

$0k0$: $k = 2n$ (as far as visible)

The corresponding extinction symbol is $P 1 2_1/c 1$, corresponding to space group $P2_1/c$. The space group $P2_1/c$ with $Z = 2$ requires the molecule to be situated on an inversion centre.

The crystal symmetry $P2_1/c$ with molecules on inversion centres is quite common, occurring in about 4% of homomolecular organic compounds, being the 5th most common structure class and the most frequent one for molecules with an inversion centre. [6]

Also, from the molecular symmetry, the space group $P2_1/c$ with $Z = 2$ and molecules on $\bar{1}$ is a plausible one. The molecular symmetry is $2/m$ and, according to the work of Kitajgorodskij [7] and Pidcock [8], molecules with $2/m$ symmetry prefer to occupy positions with site symmetry $\bar{1}$.

3.3 Structure solution

The structure solution was performed with the program CRYSCA [9, 10, 11]. CRYSCA performs a global optimisation of the lattice energy (*i.e.* crystal structure prediction) with or without reference to experimental data.

The lattice energy is calculated by the formula:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(-A_{ij} r_{ij}^{-6} + B_{ij} e^{-C_{ij} r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right)$$

with

i : all atoms of a reference molecule,

j : all atoms of all other molecules,

r_{ij} : interatomic distance,

A, B, C : van der Waals parameters,

q : atomic charges,

$\epsilon = 1$.

The molecular structure was constructed from single crystal data of other THI compounds. The lattice-energy minimisations were run in $P2_1/c$ with $Z = 2$ with fixed lattice parameters. The centre of the molecule was fixed on an inversion centre, the rotational orientation of the CF_3 group was kept fixed.

In order to examine which of the low-energy structures corresponds to the experimental structure, X-ray powder patterns were simulated and compared with the experimental powder diffraction data.

The simulated powder pattern of the lowest-energy structure shows a high similarity to the experimental pattern (Fig. 2). This indicates that the calculated structure is already very close to the real one.

This result shows once more that a powder diagram measured in a routine manner in transmission mode on a laboratory diffractometer is fully sufficient to solve crystal structures by lattice-energy minimisation.

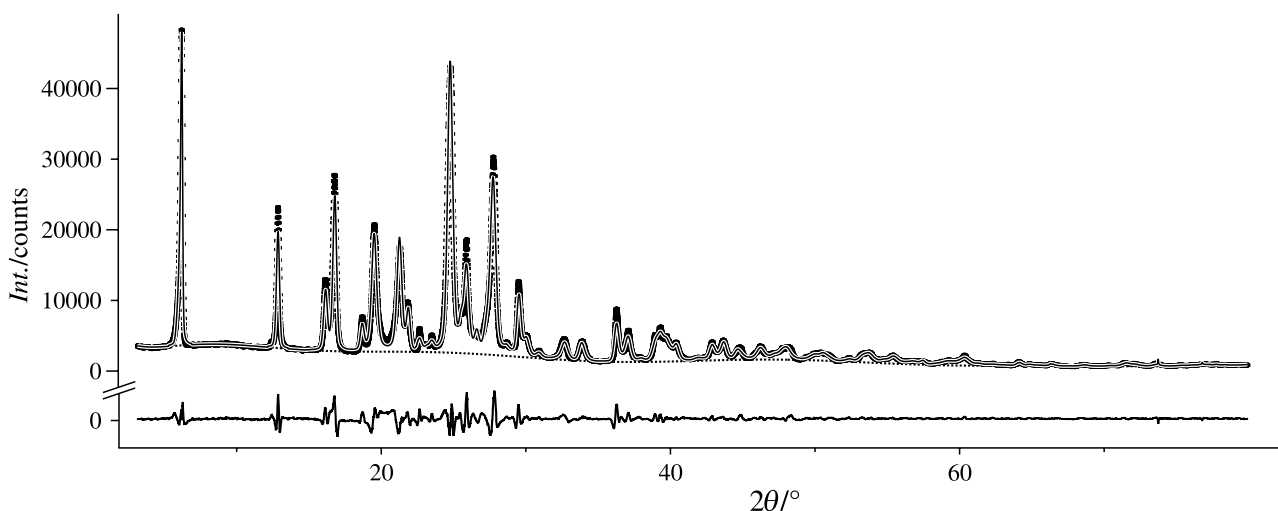


Fig. 3. Le Bail fit of $(\text{CF}_3)_2\text{THI}$: small crosses: experimental powder pattern, black line: simulated diagram, dotted line: background, difference plot at the bottom.

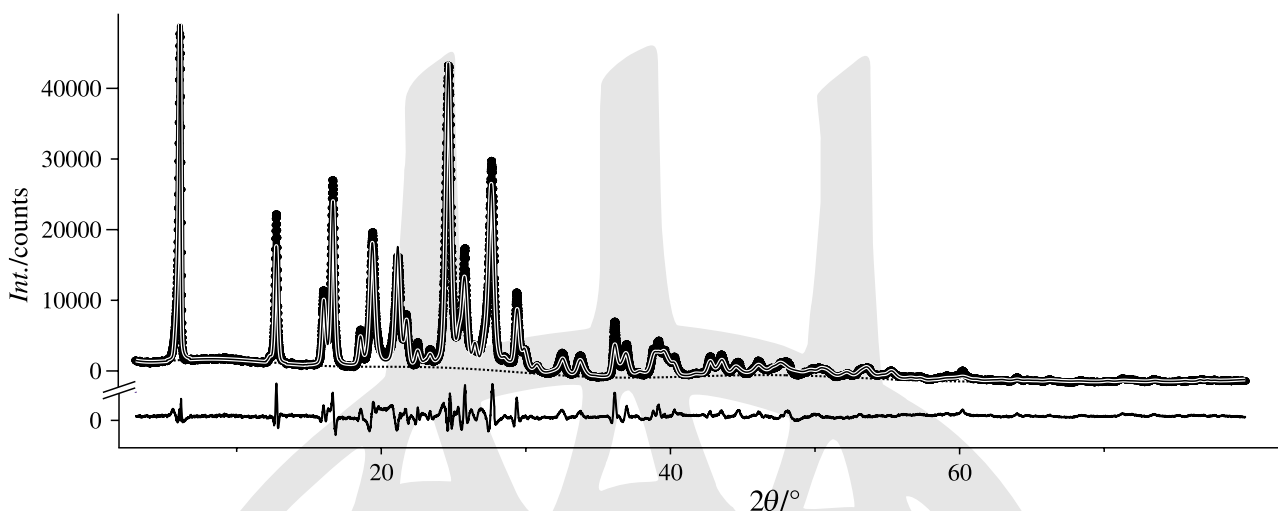


Fig. 4. Rietveld plot of $(\text{CF}_3)_2\text{THI}$: small crosses: experimental powder pattern, black line: simulated diagram, dotted line: background, difference plot at the bottom.

Nevertheless, for an accurate Rietveld refinement powder data of higher quality should be used. Therefore the sample was measured carefully under the same experimental setup as for the first powder diagram, but with a higher 2θ -range (up to 80°) and a longer recording time.

3.4 Structure refinement

The LeBail fit [12] (Fig. 3) was carried out with the program GSAS [13, 14]. The reflection profiles were described using a Pseudo-Voigt profile function [15] with a microstrain broadening [16] as well as an asymmetry description [17]. The lattice parameters changed only slightly during refinement. The Le Bail fit converged with $a = 15.4149(8)$, $b = 7.8383(3)$, $c = 7.7076(5)$ Å, $\beta = 112.75(1)^\circ$, $R_p = 5.41\%$, $R_{wp} = 7.35\%$ and red. $\chi^2 = 22.62$.

The Rietveld refinement [18, 19] was performed with GSAS using half a molecule attached to a dummy atom on an inversion centre. The H-atoms were included in the refinement.

Restraints for bond lengths, bond angles and planar groups were introduced (since GSAS allows for only 12 atoms within a planar-group, we used 2 overlapping planar groups, including all atoms, except the F-atoms). The weighting factors for planar-group restraints were decreased during refinement. There was no significant deviation from the planarity even with low weighting factors. A complete removal of the restraints led to divergence.

To prove the orientation of the CF_3 -groups the C–C–C–F torsion angle was manually changed by 30° , 60° and 90° , respectively. Additionally, the occupation factors as well as the anisotropic displacement parameters of the F-atoms were refined, showing no evidence of any rotational disorder of the CF_3 groups. The refinement led to the orientation shown in Fig. 5 with C–C–C–F torsion angles of 11.3° , 131.4° and 251.4° .

Subsequently the anisotropic peak broadening parameters were refined again.

Finally an overall isotropic displacement parameter (for all atoms except hydrogens) was refined. A refinement of

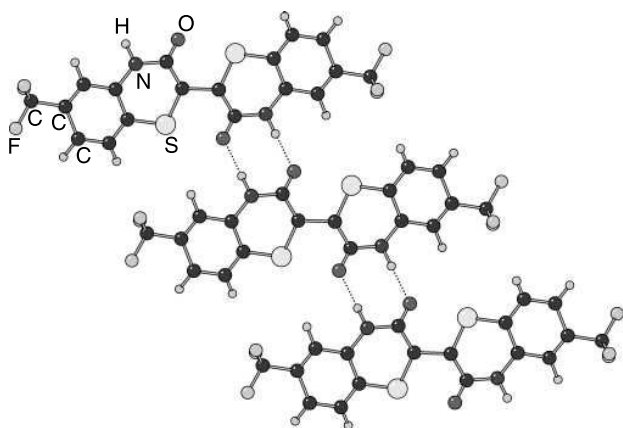


Fig. 5. Molecular structure of $(\text{CF}_3)_2\text{THI}$ in the crystal. The torsion angle $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ is 11.3° . 2 neighbouring molecules are shown, too.

Table 1. Crystallographic data for **2**.

Space group	$P2_1/c$
Z	2
a	15.4136(12) Å
b	7.8384(5) Å
c	7.7102(6) Å
β	$112.736(6)^\circ$
V	$859.14(8) \text{ \AA}^3$
2θ -range	$2-80^\circ$
R_p	0.0679
R_{wp}	0.0880
red. χ^2	32.14
R_F^2	0.1155

Table 2. Atomic coordinates for **2** from Rietveld refinement.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
C	-0.0395(8)	0.0670(14)	-0.0552(25)	0.076(1)
C	-0.0170(10)	0.2469(10)	-0.0513(20)	0.076(1)
C	-0.2365(8)	0.4474(10)	-0.4013(22)	0.076(1)
C	-0.3204(6)	0.4148(8)	-0.5296(16)	0.076(1)
C	-0.3445(7)	0.2456(16)	-0.5942(16)	0.076(1)
C	-0.2842(7)	0.1018(13)	-0.4851(19)	0.076(1)
C	-0.2055(9)	0.1355(14)	-0.3431(19)	0.076(1)
N	-0.0860(8)	0.3490(13)	-0.1597(23)	0.076(1)
O	0.0500(7)	0.3024(12)	0.0824(22)	0.076(1)
S	-0.1317(4)	-0.0277(7)	-0.2446(9)	0.076(1)
H	-0.068(3)	0.469(4)	-0.147(5)	0.025
H	-0.216(2)	0.574(4)	-0.366(4)	0.025
H	-0.409(2)	0.220(2)	-0.699(5)	0.025
H	-0.306(2)	-0.011(4)	-0.509(3)	0.025
F	-0.4259(7)	0.6215(10)	-0.5251(16)	0.076(1)
F	-0.4505(6)	0.5115(10)	-0.7927(12)	0.076(1)
F	-0.3275(6)	0.6937(12)	-0.6615(17)	0.076(1)

individual displacement parameters led to unreasonable results.

The Rietveld refinement (Fig. 4) converged with a satisfactory difference curve, and $R_p = 6.79\%$, $R_{wp} = 8.80\%$ and red. $\chi^2 = 32.14$. Crystallographic data are listed in Tables 1 and 2.

The R values are only slightly higher than the ones obtained from the Le Bail fit. This indicates that the refined structure is close to the real one.

4. Crystal structure

The molecules are planar (Fig. 6). They form stacks along [001] and chains in direction [010], the distance between chains being 3.47 Å. Within the chains double intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds are formed, resulting in an 8-membered ring ($d_{\text{O}\cdots\text{N}} = 2.864$ Å, $d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 1.950$ Å, $d_{\text{N}-\text{H}} = 0.983$ Å, $\angle_{\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}} = 153.6^\circ$). The H-bond pattern in **2** is the same as in Cl_2THI , only the arrangement of the resulting chains is different: in Cl_2THI (space group $P\bar{1}$) the chains are parallel, while in **2** alternating chains are connected by a 2_1 -axis, resulting in an antiparallel arrangement (Fig. 7). Neighbouring chains are held together by van der Waals and Coulomb interactions only.

The shortest intermolecular $\text{F}\cdots\text{F}$ distances are 2.96 Å. The space filling is quite efficient, leading to a dense packing of the molecules ($\rho = 1.7875 \text{ g/cm}^3$).

4.1 Modelling of disordered crystal structures

Experience shows that a structure with stacks consisting of chains of planar molecules may exhibit stacking faults. So we investigated, if the crystal structure might be (partially) disordered. Such a disorder could lead to a unit cell distortion and/or could result in super-structure reflections. That would not only influence the Rietveld refinement, but also the Le Bail fit.

We performed lattice energy minimisations for different types of disorder.

Basically there are 3 possible types of disorder for compound **2**:

1. rotation of a single molecule around the long molecular axis by 180° without rotation of the surrounding molecules,

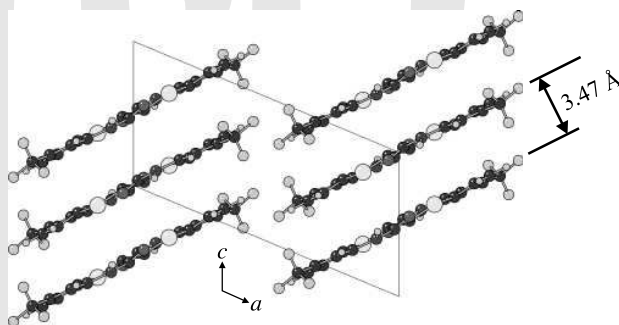


Fig. 6. Crystal structure of **2**. View along [010]. The interplanar distance is 3.47 Å.

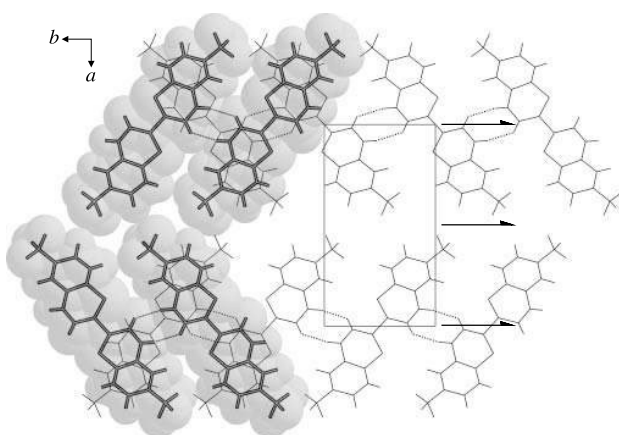


Fig. 7. Crystal structure of **2**. View along [001]. The upper chains (thick lines) show the opposite orientation of the lower (thin lines). 2_1 -axes are shown. To illustrate the dense packing of molecules the upper chains are overlaid with a space filling drawing.

- rotation of a single molecular chain around the b axis by 180° without rotation of neighbouring chains,
- rotation of a single stack of molecules around the b axis by 180° without rotation of the neighbouring stacks; this operation is equivalent to a translation of the corresponding stack by $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Model 1 (rotation of a single molecule) was calculated with a supercell of the size $2a \times 3b \times c$, models 2 and 3 with $2a \times b \times c$. In cases 1 and 2 the symmetry of the model is $P\bar{1}$ only, in model 3 the supercell has $I12/a1$ ($Z = 4$) symmetry.

The calculations were performed with the program Cerius² [20], using a Dreiding 2.21 force field [21] and atomic charges estimated by the Gasteiger method [22]. The lattice parameters and all atomic coordinates were optimised without any constraints.

The rotation of a single molecule (model 1) leads to an increase of lattice energy by 107.4 kJ/mol and a severe distortion of the structure, because the hydrogen bonds have to be broken and the molecular packing becomes unfavourable. Rotation of a single chain (model 2), which keeps the hydrogen bonds unchanged, results in an energy increase of 10.2 kJ/mol. By rotation of a whole stack (model 3) the energy increases by 6.71 kJ/mol only. In this model every second stack is rotated. Additionally, we investigated if the simultaneous rotation of a block of 4 stacks would be energetically more favourable. This rotation would create a domain size of 4 unit cells. The resulting energy ($\Delta E = 6.68$ kJ/mol) was similar to the energy for the rotation of a single stack.

Rietveld refinements of disordered and locally ordered structures were performed, and the occupations of the individual molecules were refined. It turned out, that the intensities in the powder pattern were not significantly affected by a disorder.

On the other hand, according to the Boltzmann formula, an energy difference of 6.7 kJ/mol corresponds to a statistical probability of about 16% for a dislocation; hence the domain size should be about 6–7 unit cells (*i.e.* rotation of a block of 6–7 stacks). With a lattice para-

meter of $a = 15.41$ Å this corresponds to a domain size of about 100 Å. Considering the fact, that the crystallite size is about 200 Å only, it is questionable, if a possible disorder could ever be proven from such a powder diagram.

5. Conclusion

The present work is another example that crystal structures of organic compounds can be determined from X-ray powder diffraction data fairly easily by lattice-energy minimisation and comparison of the experimental and simulated powder patterns, followed by a Rietveld refinement.

The refined structure shows that the yellow pigment **2** exhibits a dense and efficient packing ($\rho = 1.7875$ g/cm³). This explains the experimentally observed insolubility.

Acknowledgments. Synthesis was done by Clariant. Measurements were made by Dr. M. Ermrich (Röntgenlabor Ermrich, Reinheim) and E. Alig (University of Frankfurt). Jan Schnorr (University of Frankfurt) was involved in the Rietveld refinement. Financial support of Clariant is gratefully acknowledged.

References

- Herbst, W.; Hunger, K.: Industrial Organic Pigments, 3rd edition. Verlag Chemie, Weinheim, 2004.
- Senju, T.; Mizuguchi, J.: Crystal structure of (2*E*)-7-chloro-2-(7-chloro-3,4-dihydro-3-oxo-2*H*-1,4-benzothiazin-2-ylidene)-2*H*-1,4-benzothiazine-3(4*H*)-one, C₁₆H₈Cl₂N₂O₂S₂, at 93 K. *Z. Kristallogr. NCS* **218** (2003) 129–130.
- Kaul, B. L.: Studies on heterocyclic colouring matters part II: $\Delta^{2,2'}$ -Bi(2*H*-1,4-benzothiazines). *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 2664–2678.
- Allmann, R.: Röntgenpulverdiffraktometrie. Sven von Loga, Köln, 1994.
- Werner, P.-E.; Eriksson, L.; Westdahl, M.: TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 367–370.
- Belsky, V. K.; Zorkaya, O. N.; Zorky, P. M.: Structural classes and space groups of organic homomolecular crystals: new statistical data. *Acta Cryst.* **A51** (1995) 473–481.
- Kitajgorodskij, A. I.: General view on molecular packing. In: *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*. Fortschritte der Strukturforchung mit Beugungsmethoden. Vol. 3, edited by R. Brill & R. Mason. Pergamon Press, Oxford, 1970, 173–247.
- Pidcock, E.; Motherwell, W. D. S.; Cole, J. C.: A database survey of molecular and crystallographic symmetry. *Acta Cryst.* **B59** (2003) 634–640.
- Schmidt, M. U.: Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülverbindungen, Shaker, Aachen (1995).
- Schmidt, M. U.; Englert, U.: Prediction of crystal structures. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996** (1996) 2077–2082.
- Schmidt, M. U.; Kalkhof, H.: CRYSCA. Program for crystal structure calculations of flexible molecules. Frankfurt am Main (1997).
- Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L.: Abinitio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 447–452.
- Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.: General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR (1994) 86–748.
- Toby, B. H.: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 210–213.

- [15] Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 79–83.
- [16] Stephens, P. W.: Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 281–289.
- [17] Finger, L. W.; Cox, D. E.; Jephcoat, A. P.: A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 892–900.
- [18] Rietveld, H. M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Acta. Cryst.* **22** (1967) 151–152.
- [19] Rietveld, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71.
- [20] Cerius², Version 4.9, Accelrys Ltd., 334 Cambridge Science Park, Cambridge CB4 0WN, England.
- [21] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A.: DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8897–8909.
- [22] Gasteiger, J.; Marsili, M.: Iterative partial equalization of orbital electronegativity – a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron* **36** (1980) 3219–3222.



B.8 Thiazinindigo-Derivate

- [CB8] C. Buchsbaum, E. F. Paulus, M. U. Schmidt, „Crystal Structures of Thiazine-Indigo Pigments, Determined from Single-Crystal and Powder Diffraction Data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2011**, 226, 822–831.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Oldenbourg.

doi:10.1524/zkri.2011.1411

Crystal structures of thiazine-indigo pigments, determined from single-crystal and powder diffraction data

Christian Buchsbaum^I, Erich F. Paulus^{II} and Martin U. Schmidt^{*I}

^I Goethe-University, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

^{II} Goethe-University, Institute of Mineralogy and Crystallography, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Received April 5, 2011; accepted August 8, 2011

Single crystal structure analysis / Powder diffraction structure / X-ray diffraction / Pigment / Thiazine-indigo

Abstract. The crystal structures of two polymorphs of thiazine-indigo, C₁₆H₁₀N₂O₂S₂ were determined by single crystal X-ray diffraction. 7,7'-dimethyl-thiazine-indigo, 7,7'-dimethoxy-thiazine-indigo and 7-monochloro-thiazine-indigo are isostructural to β -thiazine-indigo and 7,7'-dichloro-thiazine-indigo; their structures are refined by Rietveld methods. 7-monochloro-thiazine-indigo shows a head-to-tail-disorder. 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo is not isotopic to any other thiazine-indigo compound. Polymorph screenings were performed; three of the six compounds are polymorphic. In all determined structures the molecules are essentially planar; all molecules are connected by double hydrogen bonds to form parallel chains, but there are three different arrangement of chains. The structures are compared with the chain-structures of other organic pigments like indigo, quinacridone and diketopyrrolo derivatives.

1. Introduction

Thiazine-indigo (THI) compounds (Fig. 1) are a relatively new class of pigments [1]. The parent compound, **1** (see Fig. 1), was synthesised about 40 years ago. In a corresponding patent [2], more than 100 derivatives were claimed, including a description of their colours, but in fact, only a few of them seem to have been actually synthesised at that time. After the work on THI compounds was suspended for about 20 years, research was recommenced in the mid 90s and the 7,7'-dichloro derivative was developed industrially. The synthesis is shown in Fig. 2.

THI pigments show yellow, orange, and red shades. They have a good, but not perfect, fastness to light and weathering, which lends to their use in plastics and coatings applications. 7,7'-dichloro-THI (**2**, Fig. 1) is a scarlet-red pigment with outstanding hiding power (*i.e.* a high

refractive index); it is internationally registered as “Pigment Red 279”. From 1999 to 2002 it was produced by Clariant and used for *e.g.* industrial paints.

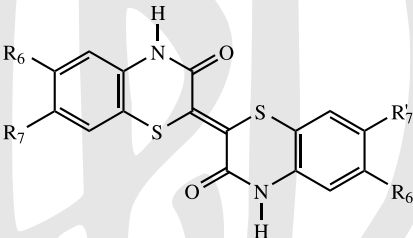
All compounds are extremely insoluble in water as well as in all solvents, even in solvents like dimethylsulfoxide (DMSO) or *N*-methylpyrrolidone (NMP) at 180 to 200 °C. The compounds melt above 400 °C. Consequently, the growth of single crystals is difficult or even impossible. Nevertheless, polymorphism occurs frequently.

Crystal structures of THI compounds are not known except for the 7,7'-dichloro-derivative (**2**) [3] and the bis(6,6'-trifluoromethyl)-derivative (**5**, Fig. 1) [4]. For **2**, Mizuguchi achieved to grow single crystals by sublimation. For **5**, the crystal structure was solved from X-ray powder data by lattice-energy minimisation.

Here we report the polymorphism of **1–6**, and the crystal structures of **1**, **3**, **4** and **6** (see Fig. 1). For **1**, single crystals of two polymorphs could be grown, which were named α -**1** and β -**1**, respectively; for **3**, **4** and **6**, crystal structures were determined by X-ray powder diffraction.

2. Experimental

In order to search for different crystallographic phases, solvates or hydrates, a polymorph screening was performed. Different crystallisation methods were employed



	R ₆	R ₇	R' ₇	Colour	Structure solved from
1	H	H	H	Orange-red	Single Crystal Data (α , β)
2	H	Cl	Cl	Scarlet-red	Single Crystal Data [3]
3	H	CH ₃	CH ₃	Orange	Powder Data
4	H	OCH ₃	OCH ₃	Yellow-orange	Powder Data
5	CF ₃	H	H	Yellow	Powder Data [4]
6	H	Cl	H	Scarlet-red	Powder Data

Fig. 1. THI compounds.

* Correspondence author

(e-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de)

For Supplementary Material see online-version.

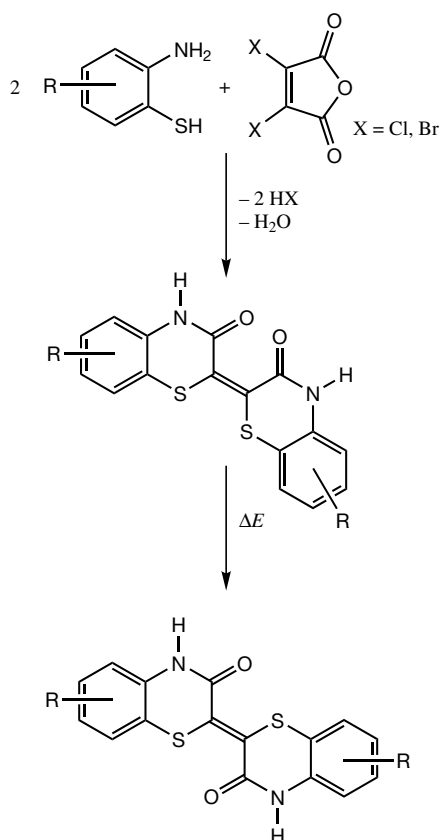


Fig. 2. Synthesis of THI compounds.

including recrystallisation from large amounts of polar, high-boiling solvents (1–5), sublimation (2, 4), slurry experiments (1–6) as well as varying the final step of synthesis by using different solvents, such as NMP (1, 2), *N,N*-dimethyl-acetamide (DMAc) (2, 4, 5) and *N,N*-dimethyl-formamide (DMF) (1, 2).

2.1 Single-crystal structure analysis

The crystals (Table 1) were sealed in Lindemann glass capillaries, fixed by a quite small amount of grease. The X-ray intensity measurements were done on a Bruker AXS three-circle diffractometer, which was equipped with a CCD area detector (ω -scan; $\Delta\omega = 0.3^\circ$). All measured reflections were used to determine the cell parameters. All unique reflections were included in the structure determination procedure. The phase problem was solved by direct methods [5]. The program system SHELX-97 [6] was used throughout.

2.2 X-ray powder diffraction

Powder diagrams were measured on a STOE STADI-P diffractometer using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, with a curved $\text{Ge}(111)$ monochromator and a linear position-sensitive detector. All samples were measured in transmission geometry. In all cases the reflections are considerably broadened due to low crystallinities of the samples.

The powder diagrams are shown in Fig. 3.

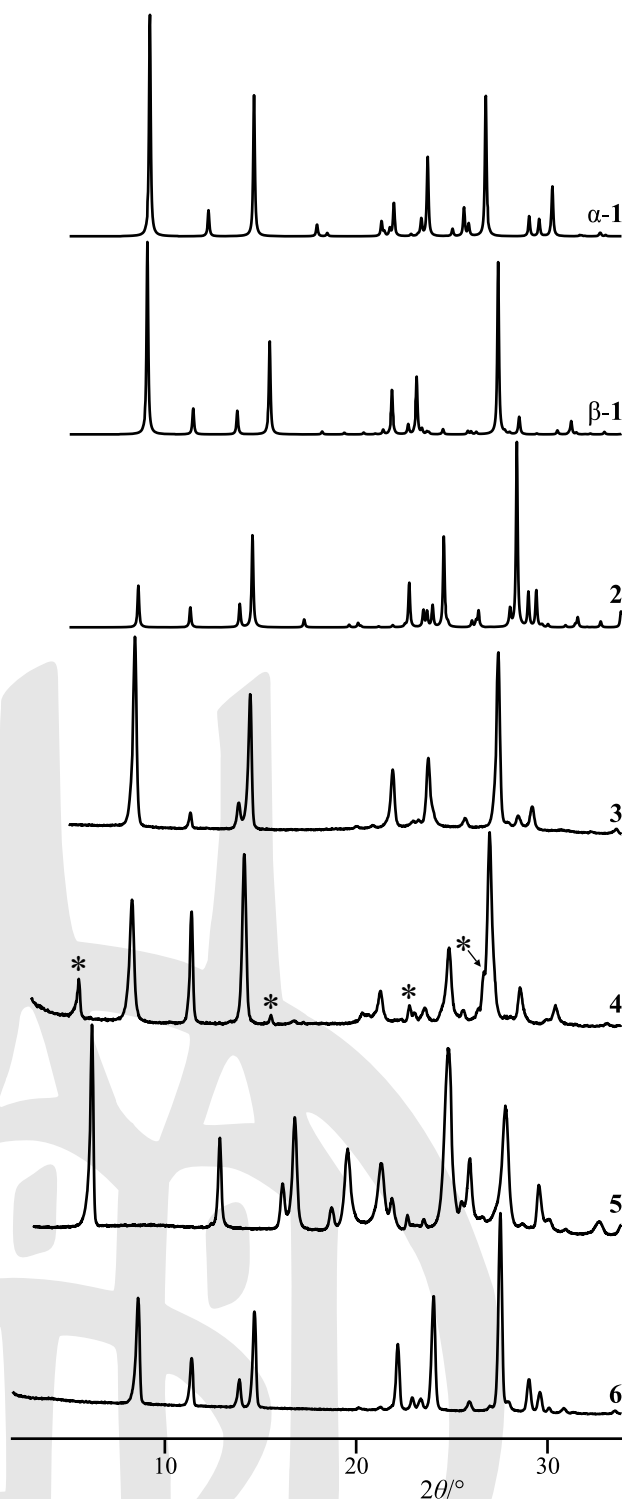


Fig. 3. Powder diagrams of compounds discussed in this article. The diagrams of α -1, β -1 and 2 are simulated from single-crystal data. All diagrams have been truncated to $2\theta = 34^\circ$ for easy comparison. Asterisks in the powder diagram of 4 mark impurity lines from other polymorphs.

2.3 Lattice-energy minimisation

To obtain initial models for the Rietveld refinements of 3 and 4 and to solve the crystal structure of 5, crystal structures were calculated using Cerius² [7]. The Dreiding

Table 1. Crystal data and structure refinement of α -1 and β -1.

	α -1	β -1
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂
Formula weight	326.38	326.38
Temperature	293(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 4.639(1) Å, α = 90° <i>b</i> = 19.181(3) Å, β = 95.06(1)° <i>c</i> = 7.802(1) Å, γ = 90°	<i>a</i> = 4.610(1) Å, α = 96.48(1)° <i>b</i> = 7.805(1) Å, β = 92.25(1)° <i>c</i> = 9.807(1) Å, γ = 96.22(1)°
Volume	691.5(2) Å ³	348.1(1) Å ³
<i>Z</i>	2	1
Calculated density	1.568 Mg/m ³	1.557 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.393 mm ⁻¹	0.390 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	336	168
Crystal size	0.37 × 0.05 × 0.02 mm	0.5 × 0.2 × 0.05 mm
θ -range data collection	2.12 to 25.63°	2.09 to 24.69°
Limiting indices	$-5 \leq h \leq 5$, $-22 \leq k \leq 23$, $-9 \leq l \leq 9$	$-5 \leq h \leq 5$, $-9 \leq k \leq 9$, $-11 \leq l \leq 11$
Reflections collected	4144	2023
Reflections unique	1257	1134
Completeness	95.7%	95.2%
Refinement method	Full-matrix (<i>F</i> ²)	Full-matrix (<i>F</i> ²)
Data, restraints, param.	1257, 0, 121	1134, 0, 121
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062	1.129
Final <i>R</i> indices		
<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0.0331, <i>wR</i> 2 = 0.0706	<i>R</i> 1 = 0.0353, <i>wR</i> 2 = 0.0871
all data	<i>R</i> 1 = 0.0463, <i>wR</i> 2 = 0.0751	<i>R</i> 1 = 0.0408, <i>wR</i> 2 = 0.0907
Extinction coefficient	0.002(1)	0.001(4)
Largest diff. peak	0.206 e/Å ³	0.200 e/Å ³
Largest hole	-0.200 e/Å ³	-0.263 e/Å ³

force field [8] was employed with atomic charges estimated by the Gasteiger method [9]. For **6**, the 6-exp parameter set of the Dreiding force field was used. For the energy calculations, the lattice parameters were fixed to the values from the indexing (for **3** and **4**) or from the Le Bail fit (for **6**).

For **6**, different structural models were investigated (see Section 3.6).

To confirm the crystal structures obtained by Rietveld refinements, dispersion-corrected density-functional theory (DFT) calculations were carried out. The structures were optimised with the program GRACE [10], which uses VASP 4.6 [11–14] for single point pure DFT. The calculations were run in the experimentally observed space groups. The molecular structures were not restrained; the unit cell parameters were optimised, too.

2.4 Structure determination from powder diffraction data

The structure of **3** was determined with GSAS [15]; for **4** and **6**, TOPAS [16] was used.

In GSAS the reflection profiles were described using a Pseudo-Voigt profile function with microstrain broadening

and a correction for peak asymmetry [17]. After an initial Le Bail fit [18], subsequent Rietveld refinements [19, 20] were performed. The molecules of **3** exhibit 2/*m* symmetry, they are situated on a crystallographic inversion centre. Hence, refinements were done using half a molecule attached to a dummy atom on an inversion centre. All hydrogen atoms were included into the refinements from the beginning. Restraints for bond lengths, bond angles and planar groups were introduced; the weighting factors for the restraints were stepwise decreased during the refinements.

TOPAS performs a Pawley refinement [21] in order to describe the reflection profile. Subsequent Rietveld refinements were performed with half a molecule of **4**, fixed to an inversion centre. In case of compound **6** the refinement was performed (see Section 3.7) with a single molecule (models **a**, **b** and **d**), and half a molecule with occupancies of Cl and the corresponding H atoms set to 0.5 (model **c**). Restraints for bond lengths, bond angles and planarity were introduced into the structural model. During the final steps of refinement a spherical harmonic description of the peak broadening and an intensity correction for preferred orientation where applied.

2.5 Optical investigations of 7,7'-dichloro-thiazine-indigo

The refractive index η was investigated by embedding crystals in different organic solvents, including tetraline ($\eta = 1.546$), bromobenzene ($\eta = 1.555$) and a solution of sulphur in CH_2I_2 ($\eta = 1.813$). During defocussing, the Becke line was observed, and the refractive index correspondingly estimated.

3. Results and discussion

3.1 Parent compound (1)

Polymorphism

Unsubstituted THI (**1**) exists in three different polymorphic forms [22]. The α -phase emerges, when the compound is synthesised by condensation of 2-aminothiophenole with dichloromaleic acid and subsequent treatment of the formed *cis*-thiazine-indigo with dimethylacetamide at 140 °C.

The β -phase can be obtained either by synthesis in *e.g.* NMF or DMSO, or by recrystallisation from *e.g.* NMF or acetophenone.

Recrystallisation from benzonitrile yields a mixture of the α -phase with a 3rd phase, called γ . Since the γ -phase could not be obtained as a pure phase and the powder data were of limited quality, its crystal structure could not be determined.

Crystal structures of α -1 and β -1

The molecules are nearly planar (the average deviation from the mean plane is 0.02(1) Å). The CONH groups of two neighbouring molecules combine across an inversion centre via two N–H \cdots O=C hydrogen bonds to form 8-membered rings. The molecules build one-dimensional planar chains.

In the α -phase the chains are arranged in a herringbone pattern (see Figs. 4 and 5). In the β -phase the chains ar-

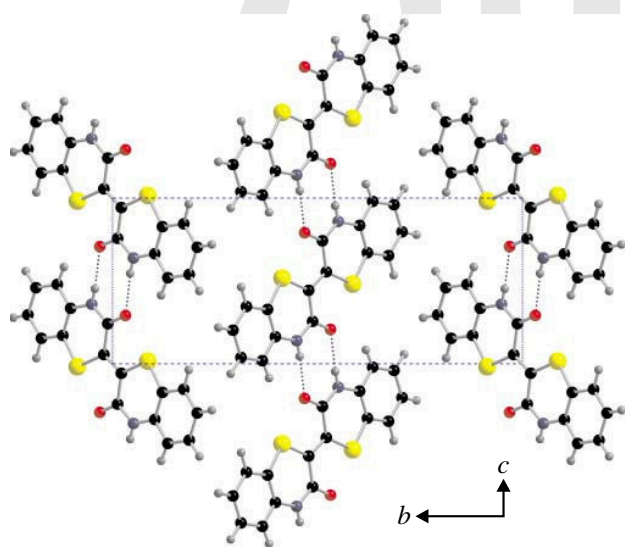


Fig. 4. Crystal structure of α -1, view direction [100].

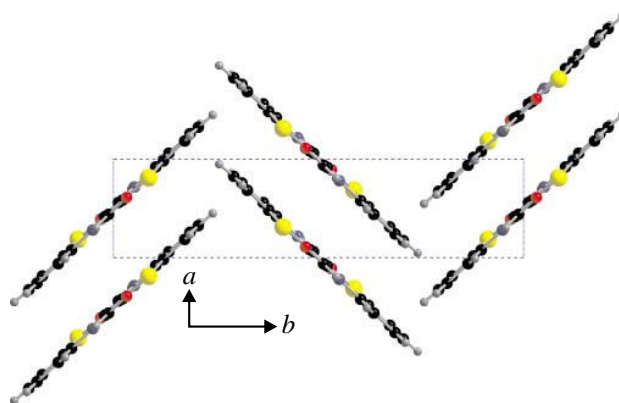


Fig. 5. Crystal structure of α -1, view direction [001].

range in layers (see Figs. 6 and 7). The crystal structure of the β -phase is isotypic to **2**.

3.2 7,7'-dichloro-THI (2)

The crystal structure of **2** was solved in 2003 [3]. The structure corresponds to the experimental powder pattern of the traded product Pigment Red 279. The crystal structure shows isotypity to β -1, **3** and β -4. In a polymorph screening, no polymorphs were found.

The optical properties of **2** are strongly anisotropic: If the crystals are viewed under polarised light in a microscope, the colour of the crystals changes from yellow to

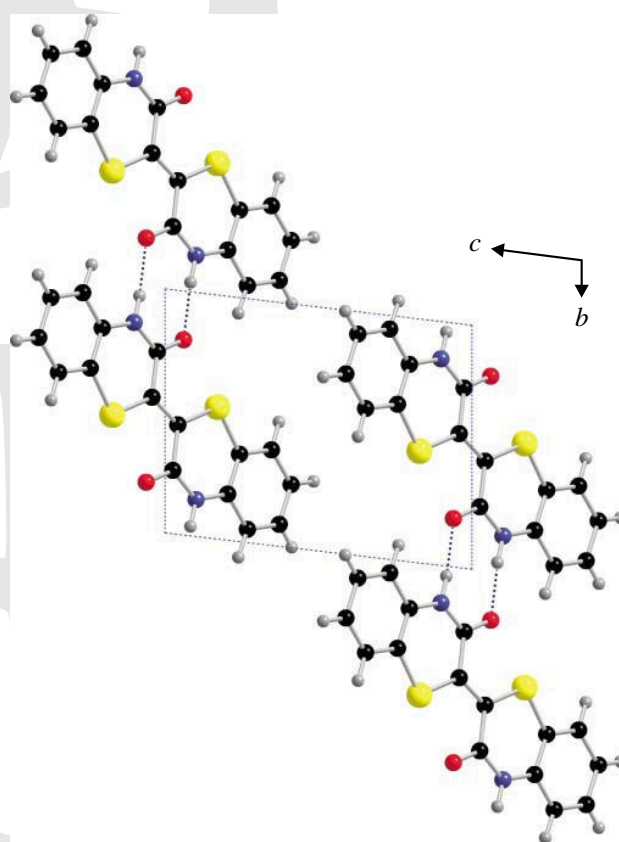


Fig. 6. Crystal structure of β -1, view direction [100].

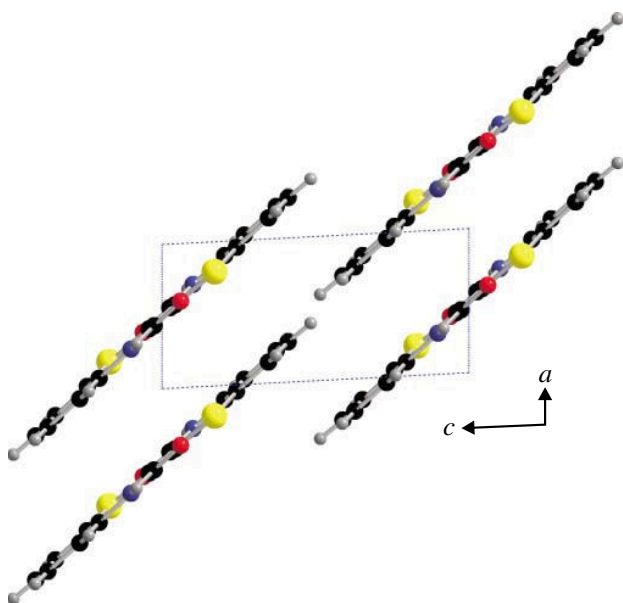


Fig. 7. Crystal structure of β -1, view direction [010]. Neighbouring chains are connected by inversion centres (or translation along a).

red depending on the relative orientation of crystal axes and polarisation direction. Also the refractive index η is quite anisotropic: Embedding the crystals in liquids of known refractive index and observing the Becke line shows, that the lower limit for η is about 1.55, the average value is $\eta = 1.81$, the upper limit thus can be estimated to be ≈ 2 to 2.1. This strong optical anisotropy is caused by the strongly anisotropic crystal structure.

3.3 7,7'-dimethyl-THI (3)

For **3** only one polymorphic form is known. The crystallinity of the material could be improved by heating the compound suspended in NMP for 5 hours. The powder diagram showed that the compound **3** is isotopic to β -1 and **2**. The powder diagram was manually indexed. Starting from single crystal data of β -THI the structure of **3** was constructed by adding two methyl groups.

The lattice parameters were set to the experimental values and the crystal structure was optimised by lattice energy minimisations with fixed lattice parameters. The resulting structure was used as input for the Rietveld refinements.

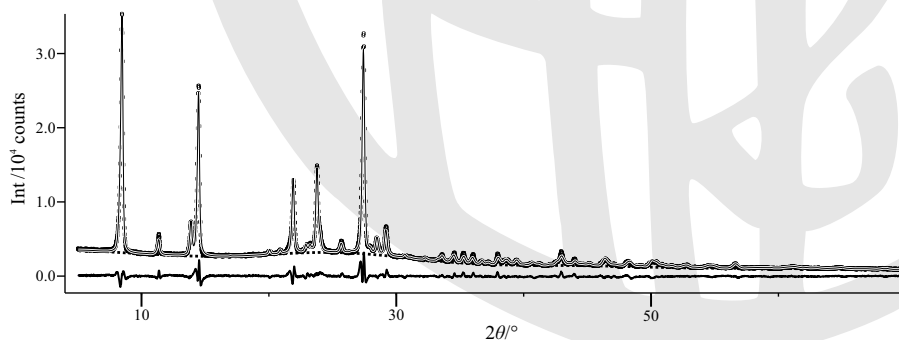


Fig. 8. Rietveld plot for **3**. Circles: experimental powder pattern, through line: calculated pattern, dotted line: background, difference plot at the bottom.

The first step was carrying out a Le Bail fit. The lattice parameters changed only slightly. The refinement converged with $R_p = 2.98\%$, $R_{wp} = 4.23\%$ and $\text{red. } \chi^2 = 4.743$.

Before the Rietveld refinement, all bond lengths and angles were checked against data from the CSD [23] in order to confirm that the corresponding restraints are sensible. The Rietveld refinement with GSAS converged with $R_p = 4.24\%$, $R_{wp} = 5.90\%$ and $\text{red. } \chi^2 = 9.545$. The Rietveld plot is shown in Fig. 8, the lattice parameters are listed in Table 2.

Subsequently, the structure was optimised by dispersion-corrected DFT calculations. The optimised structure differs only slightly from the refined one. The average difference in the atomic coordinates of the non-H atoms was 0.11 Å. For comparison: corresponding calculations on the single-crystal structures of α -1 and β -1 resulted in differences of 0.03 and 0.05 Å, respectively. For single-crystal data, differences of more than 0.25 Å indicate errors in the structure. Hence, the DFT calculations confirmed the structure of **3** to be correct.

3.4 7,7'-dimethoxy-THI (4)

The compound shows at least 4 polymorphs. The thermodynamical stable phase is the β -phase, which is isostructural to β -1, **2** and **3**. The best powder diagram of β -4 (Fig. 3) shows 4 impurity lines caused by presence of different polymorphs in the sample; those lines were excluded from refinement.

Indexing of the powder pattern was performed with DICVOL [24]. The resulting unit cell confirmed the isotopy of β -4 and **3**.

The Pawley refinement with TOPAS converged with $R_{pb} = 6.061\%$, $R_{wpb} = 7.139\%$ (background subtracted values) and χ^2 of 1.324.

To check the orientation of the OCH₃ groups, the Rietveld refinement was performed starting from C–O–C–C torsion angles of 0° and 180° (Fig. 9) and comparing the qualities of the refinements.

The Rietveld refinement converged with $R_{pb} = 7.833\%$, $R_{wpb} = 9.121\%$ and a GoF (Goodness of Fit, χ) of 1.651.

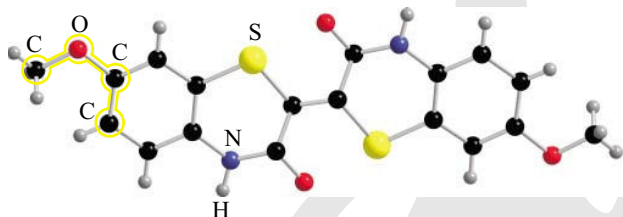
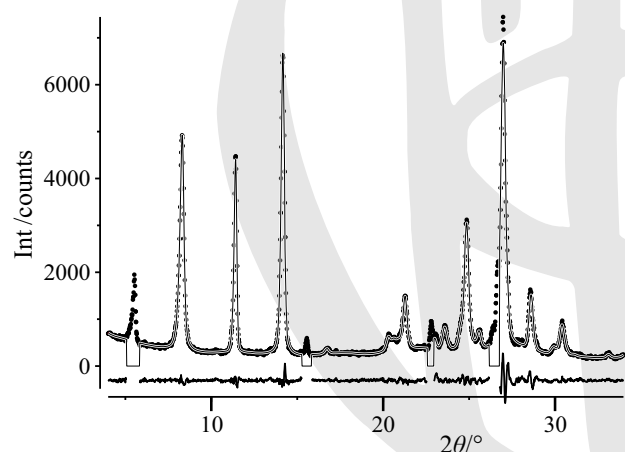
The Rietveld plot is shown in Fig. 10. In the final structure the MeO group is rotated slightly out of the molecular plane; the C–O–C–C torsion angle is -5.30° (Fig. 9).

DFT calculations confirmed the correctness of the crystal structure of **4**; the average difference in the atomic co-

Table 2. Crystal data and structure refinement of **3**, β -**4**, **5** and **6**.

	3	β - 4	5	6
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₈ H ₈ N ₂ O ₂ F ₆ S ₂	C ₁₆ H ₉ N ₂ O ₂ S ₂ Cl
Formula weight	354.43	386.45	462.39	360.82
Wavelength	1.54056 Å	1.54056 Å	1.54056 Å	1.54056 Å
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 4.7483(2) Å, <i>a</i> = 91.750(5)° <i>b</i> = 7.7864(5) Å, <i>b</i> = 98.641(3)° <i>c</i> = 10.5182(5) Å, <i>c</i> = 94.630(7)°	<i>a</i> = 5.036(2) Å, <i>a</i> = 90.90(1)° <i>b</i> = 7.740(3) Å, <i>b</i> = 101.24(1)° <i>c</i> = 10.772(4) Å, <i>c</i> = 85.70(2)°	<i>a</i> = 15.4136(12) Å, <i>a</i> = 90° <i>b</i> = 7.8384(5) Å, <i>b</i> = 112.736(6)° <i>c</i> = 7.7102(6) Å, <i>c</i> = 90°	<i>a</i> = 4.6017(3) Å, <i>a</i> = 92.835(4)° <i>b</i> = 7.8046(6) Å, <i>b</i> = 96.081(6)° <i>c</i> = 10.3663(10) Å, <i>c</i> = 94.077(5)°
Volume	382.85(3) Å ³	410.66(1) Å ³	859.15(2) Å ³	368.66(5) Å ³
Z	1	1	2	1
Calculated density	1.538 Mg/m ³	1.563 Mg/m ³	1.787 Mg/m ³	1.626 Mg/m ³
Refinement method	Rietveld	Rietveld	Rietveld	Rietveld
Goodness-of-fit	$\chi^2 = 9.545$	$\chi = 1.651$	$\chi^2 = 32.14$	$\chi = 1.377$
Final <i>R</i> indices (background corrected values)				
<i>R</i> _{wpb}	0.0590	0.0783	0.0880	0.0604
<i>R</i> _{pb}	0.0424	0.0912	0.0679	0.0613

ordinates of the non-H atoms was 0.14 Å. The C–O–C–C torsion angle changed from -5.30° to -0.16° .

**Fig. 9.** Molecular structure of **4** after Rietveld refinement. The C–O–C–C torsion angle is -5.30° .**Fig. 10.** Rietveld plot for **4**. Circles: experimental powder pattern, black line: calculated pattern, difference plot at the bottom. The ranges at ≈ 6 , 16, 23 and 26.5° contained impurity lines and had to be excluded from refinement.

The other 3 polymorphs of **4** are not isotopic to any other known THI structure; their powders are of low crystallinity and the crystal structures have not yet been determined.

3.5 6,6'-bis(trifluoromethyl)-THI (**5**)

Polymorphism

The derivative **5** has two polymorphs. The yellow α -phase is formed in the final step of the synthesis, when the reaction product is heated to reflux in a mixture of DMF and acetic acid for 3 hours. The crystallinity can be improved by suspending the product in DMF and heating to reflux.

The β -phase can be obtained by recrystallisation from NMP or *N,N'*-dimethylpropyleneurea (DMPU). It exhibits a more reddish shade than the α -phase.

The X-ray powder diagram of the β -phase could be indexed and the structure was solved by lattice-energy minimisations. Details have been described in a previous publication [4].

The structure of β -**5** was confirmed by dispersion-corrected DFT calculations; the average differences in the atomic coordinates of the non-H atoms was 0.22 Å. The calculations confirm the orientation of the CF₃ groups – which seemed to be unusual – and the fact that the THI fragment is not completely planar.

The powder diagrams of the α -phase could not be indexed reliably.

Crystal structure

In the crystal structure of β -**5** the molecules are planar; they form chains in [010] direction. Double intermolecular hydrogen bonds are formed within the chains. The hydrogen-bond pattern is the same as in **2**. The chains are

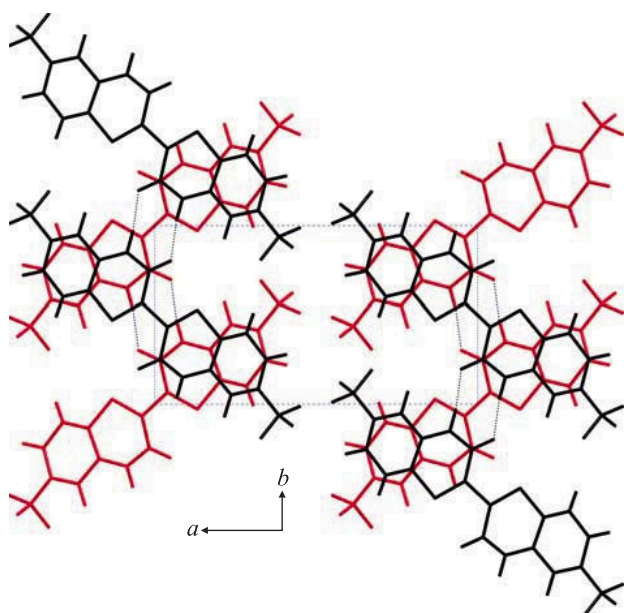


Fig. 11. Crystal structure of **5**, view direction [001]. Anti-parallel chains are coloured in red and black, resp.

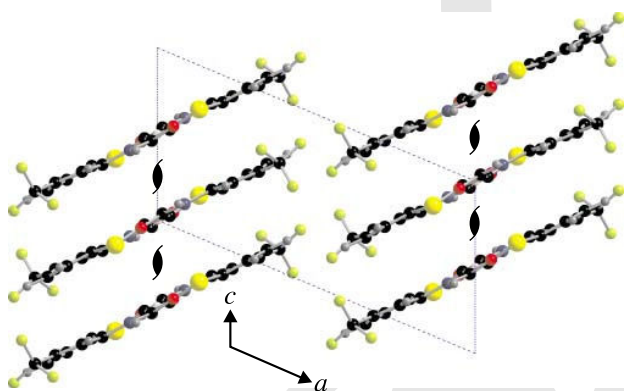


Fig. 12. Crystal structure of **5**, view direction [010]. Neighbouring chains are connected by 2_1 axes (marked by their crystallographic symbol).

stacked in [001] direction. In contrast to all other known THI structures, molecules of neighbouring chains are not parallel but rotated by 180° (Fig. 11). The chains are connected by 2_1 screw axes (Fig. 12).

3.6 7-monochloro-THI (**6**)

The X-ray powder diagram shows, that **6** is isostructural to β -**1**, **2**, **3** and β -**4** (Fig. 3). Compounds β -**1**, **2**, **3** and β -**4** crystallise in $P\bar{1}$, $Z = 1$, with molecules on crystallographic inversion centres. However, 7-monochloro-THI does not possess a molecular inversion centre, hence the crystal symmetry must be reduced. We constructed different structural models (Fig. 13), including:

- (a) $P1$, $Z = 1$. All molecules are parallel, resulting in $\text{Cl}\cdots\text{H}$ contacts on both sides of each stacks. This arrangement shows favourable dipole–dipole interactions between the molecular dipoles in different stacks.

Model

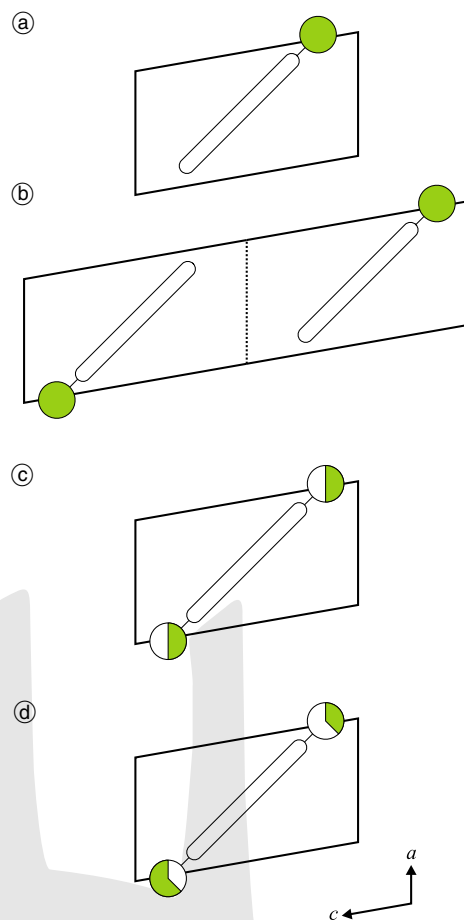


Fig. 13. Disorder models for **6**. The green circles represent the Cl atoms.

- (b) $P\bar{1}$, $Z = 2$, $c' = 2c$, with molecules of neighbouring stacks in antiparallel orientation. This results in the formation of alternating $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ and $\text{H}\cdots\text{H}$ contacts on either side of each stack. If this structure were correct, the X-ray powder diagram must show superstructure reflections $hk'l'$ with $l' = l/2$.
- (c) $P\bar{1}$, $Z = 1$ with a statistical head-to-tail disorder of all molecules, resulting in an occupancy of 0.5 for both chlorine positions.
- (d) $P1$, $Z = 1$ with a head-to-tail disorder as in **c**, but with free refinement of the Cl occupancies. Model **d** is constructed by reducing the symmetry of model **c**.

In a first step the lattice parameters were determined by a Pawley fit, starting from the lattice parameters of **2**. For the small unit cell with $Z = 1$ (models **a**, **c** and **d**) the Pawley refinement resulted in a good fit, with $R_{\text{pb}} = 0.0665$, $R_{\text{wpb}} = 0.0868$ and $\chi^2 = 2.024$. All peaks were covered, no superstructure reflections were visible.

Models **a–c** were optimised by force-field calculations, keeping the lattice parameters fixed¹. The half occupied Cl

¹ Model **d** was not optimised, as it was derived from model **c** and used only for Rietveld refinement.

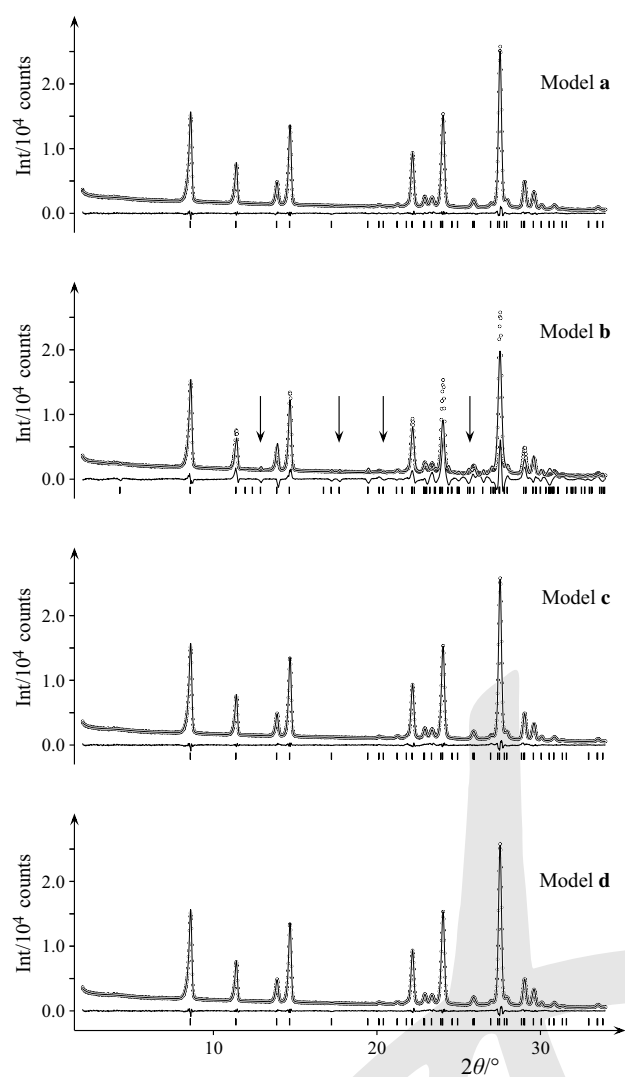


Fig. 14. Powder patterns for models **a–d** after Rietveld refinement. Black circles: experimental data, thin black line: simulated data, difference plot at the bottom. Positions of main superstructure reflections in model **b** are indicated by arrows.

atoms of model **c** were approximated by F atoms. The resulting energies for models **a**, **b** and **c** were -61.7 , -66.8 and -70.2 kJ/mol, resp. Powder patterns were simulated for the optimised models and compared with the experimental powder diagram.

Model **b**, having significant superstructure reflections, turned out to be not correct.

All four structural models were subjected to Rietveld refinement (Fig. 14). The refinements of models **a**, **c** and **d** converged smoothly with reasonable R values (Tab. 3). Due to the lower R values, model **d** is considered to be

Table 3. Results of the structure refinement of models **a–d**.

	Model a	Model b	Model c	Model d
R_{pb}	0.0623	0.1169	0.0718	0.0613
R_{wpb}	0.0639	0.1414	0.0736	0.0604
GoF	1.483	3.241	1.632	1.377

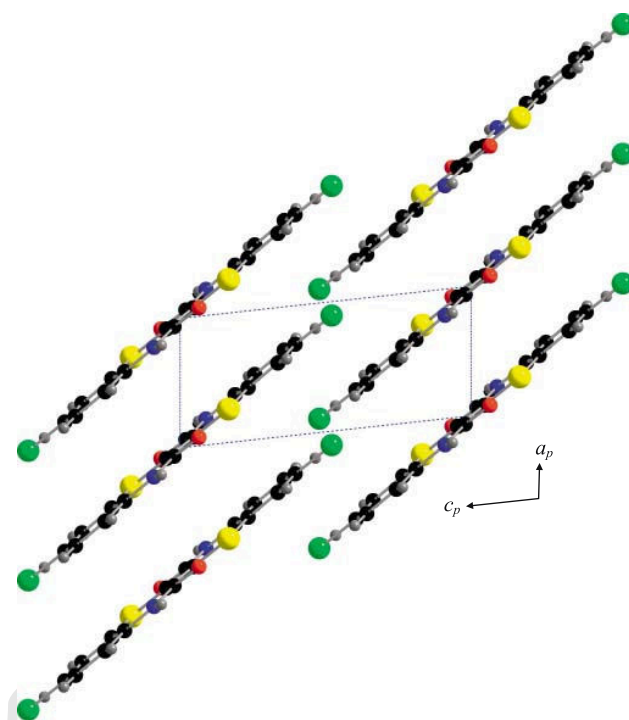


Fig. 15. Crystal structure of **6**, view direction $[010]$. The chlorine atoms (green) are disordered with hydrogen atoms; both have occupancies of 0.28(1) and 0.72(1), resp.

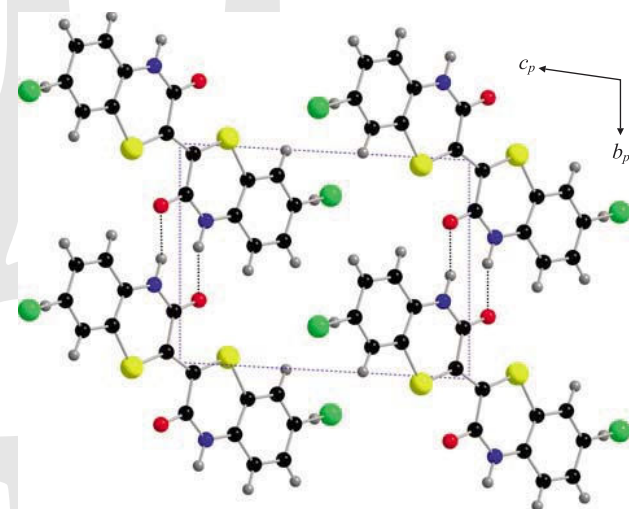


Fig. 16. Crystal structure of **6**, view direction $[100]$.

closer to the real structure than models **a**, **b** or **c**, respectively.

The refinement results of model **d** show two unequally occupied Cl positions in the crystal (0.28(1):0.72(1)), indicating a partial orientational disorder of molecules. A statistical 1:1 disorder is disproved.

Structural details can be found in Table 2.²

The crystal structure of **6** is shown in Fig. 15. The molecules are planar as in all THI compounds. Also, the in-

² Full details of the crystal structure determinations in cif format are available in the online version, at DOI 10.1524/zkri.2011.1411.

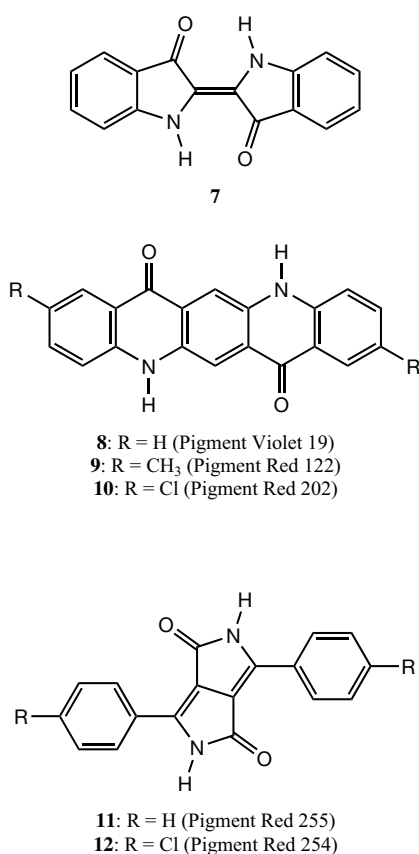


Fig. 17. Formulae of indigo (**7**), quinacridone (**8**, **9**, **10**) and diketopyrrolopyrrole pigments (**11**, **12**).

termolecular hydrogen bonds exhibit the same pattern (Fig. 16) as in all THI compounds.

4. Comparison of different chain structures

Chain structures built from planar molecules connected by double hydrogen bonds are formed not only by THI pigments, but also by indigo, quinacridone, and diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments (structural formulae see Fig. 17).

The simplest possible packing, with parallel chains arranged in layers ($P\bar{1}$, $Z = 1$), is observed for β -**1**, **2**, **3**, β -**4**, and **6**, as well as for *e.g.* the β -phase of indigo (**7**) [25], α^1 -quinacridone (**8**), 2,9-dimethylquinacridone (**9**) [26–28], 2,9-dichloroquinacridone (**10**) [26, 29], and DPP (**11**) [30, 31].

A herringbone arrangement of chains ($P2_1/c$, $Z = 2$) like in α -**1** is also found in *e.g.* the DPP **12** [30, 31].

In contrast, the structure of **5** with neighbouring chains rotated by 180° ($P2_1/c$, $Z = 2$) seems to be unique and does to our knowledge not occur in any other THI, indigo, quinacridone or DPP pigment. Hence the structure of **5** represents a new structural type for organic pigments.

5. Conclusion

Crystal structures of thiazine-indigo and derivatives were determined by means of single-crystal and powder struc-

ture analysis. All structures form chains of molecules; the molecules are held together by hydrogen bonds across a crystallographic inversion centre. There are three different arrangements of chains. In β -**1**, **2**, **3**, β -**4** and **6** all chains are parallel and form stacks. In α -THI, the molecules form chains, too, but the molecules are arranged in a herringbone-pattern. The structure of **5** forms antiparallel chains; those chains are connected by a molecular 2_1 screw axis.

In conclusion, all thiazine-indigo pigments crystallise in chains like most indigo, quinacridone and diketopyrrolopyrrole pigments and exhibit a similarly large variety of chain arrangements as those pigments.

Acknowledgments. The authors thank Frank Becker (Clariant GmbH, Frankfurt am Main) for crystallisation, Till Borchert and Bruno Piastra (both formerly Clariant SA, Hünigues) for provision of materials, Ursula Conrad and Barbara Müller (both formerly Hoechst AG, Frankfurt am Main), and Edith Alig (Goethe-University, Frankfurt am Main) for X-ray powder diffraction, Jürgen Brüning and Sonja M. Hammer (both Goethe-University, Frankfurt am Main) for assistance in Rietveld refinements with TOPAS and Jacco van de Streek (Avant-Garde Materials Simulation, Freiburg) for DFT calculations. Financial support from the pigments research department of Clariant is gratefully acknowledged.

References

- [1] Zollinger, H.: *Color Chemistry*. Wiley-VCH Weinheim (2003).
- [2] Kaul, Bansi L.: Verfahren zur Herstellung schwer löslicher, heterocyclischer Verbindungen. Swiss Patent P 21 51 723.1 (1971).
- [3] Senju, Takatoshi; Mizuguchi, Jin: Crystal structure of (2*E*)-7-chloro-2-(7-chloro-3,4-dihydro-3-oxo-2*H*-1,4-benzothiazin-2-ylidene)-2*H*-1,4-benzothiazine-3(4*H*)-one, C₁₆H₈Cl₂N₂O₂S₂, at 93 K. *Z. Kristallogr. NCS* **218** (2003) 129–130.
- [4] Schmidt, M. U.; Buchsbaum, C.: Structure determination of 6,6'-bis(trifluoromethyl)thiazine-indigo from laboratory powder data and lattice-energy minimization. *Z. Kristallogr.* **223** (2008) 418–423.
- [5] Sheldrick, G. M.: Phase Annealing in SHELX-90, Direct Methods for Larger Structures. *Acta Crystallographica* **A46** (1990) 467–473.
- [6] Sheldrick, G. M.: SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen (Germany) 1997.
- [7] Accelrys Ltd.: Cerius², Version 4.9. Cambridge CB4 0WN, England, 2003.
- [8] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A.: DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990) 8897–8909.
- [9] Gasteiger, J.; Marsili, M.: Iterative partial equalization of orbital electronegativity – a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron* **36** (1980) 3219–3222.
- [10] Neumann, M. A.; Perrin, M.-A.: Energy Ranking of Molecular Crystals Using Density Functional Theory Calculations and an Empirical van der Waals Correction. *J. Phys. Chem.* **B109** (2005) 15531–15541.
- [11] Kresse, G.; Furthmüller, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15–50.
- [12] Kresse, G.; Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev.* **B54** (1996) 11169–11186.
- [13] Kresse, G.; Hafner, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev.* **B47** (1993) 558–561.
- [14] Kresse, G.; Joubert, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev.* **B59** (1999) 1758–1775.
- [15] Larson, A. C.; von Dreele, R. B.: General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report (1994) 86–748.

- [16] Coelho, A. A.: TOPAS Academic 4.1. <http://members.optusnet.com.au/~alancoelho/> (2007).
- [17] Stephens, P. W.: Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography* **32** (1999) 281–289.
- [18] Le Bail, Armel; Duroy, H.; Fourquet, J.-L.: Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **23** (1988) 447–452.
- [19] Rietveld, H. M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **22** (1967) 151–152.
- [20] Rietveld, H. M.: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* **2** (1969) 65–71.
- [21] Pawley, G. S.: Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans. *Journal of Applied Crystallography* **14** (1981) 357–361.
- [22] Schmidt, M. U.; Becker, F.; Piastra, B.: Neue Kristallmodifikation von Thiazin-Indigo (New crystal modification of thiazine-indigo). European Patent 919597 B1 (1999).
- [23] Allen, F. H.: The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica* **B58** (2002) 380–388.
- [24] Boultif, A.; Louër, D.: Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography* **37** (2004) 724–731.
- [25] von Eller-Pandraud, H.: Structure Cristalline l'Isoundigo. *Acta Crystallographica* **13** (1960) 936–938.
- [26] Paulus, E. F.; Dietz, E.; Kroh, A.; Prockschy, F.: Crystal Structures of Quinacridones. 12th European Crystallographic Meeting, Moscow, Collected Abstracts **2** (1989) 23–24.
- [27] Lincke, G.: Studies of the crystal structure of 2,9-dimethylquinacridone. *Chem. Zeit.* **109** (1985) 89–96.
- [28] Mizuguchi, J.; Senju, T.; Sakai, M.: Crystal structure of 5,12-dihydro-2,9-dimethylquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, at 123 K. *Z. Kristallogr. NCS* **217** (2002) 525–526.
- [29] Senju, Takatoshi; Hoki, Tomonori; Mizuguchi, Jin: 2,9-Dichloro-5,12-dihydroquino[2,3-*b*]acridine-7,14-dione. *Acta Crystallographica* **E61** (2005) o1061–o1063.
- [30] Mizuguchi, J.; Grubenmann, A.; Wooden, G.; Rihs, G.: Structures of 3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione. *Acta Crystallographica* **B48** (1992) 696–700.
- [31] Mizuguchi, J.; Grubenmann, A.; Rihs, G.: Structures of 3,6-bis(3-chlorophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione and 3,6-bis(4-chlorophenyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione. *Acta Crystallographica* **B49** (1993) 1056–1060.



B.9 Modellierung eines Spin-Crossover-Vorgangs

- [CB9] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, B. Rahaman, C. Buchsbaum, V. Pashchenko, M. U. Schmidt, T. Saha-Dasgupta, R. Valentí, „Microscopic modeling of a spin crossover transition“, *New Journal of Physics* **2007**, 9, 448.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung von IOP Publishing.

doi:10.1088/1367-2630/9/12/448

Microscopic modeling of a spin crossover transition

Harald O Jeschke^{1,4}, L Andrea Salguero¹, Badiur Rahaman²,
Christian Buchsbaum³, Volodymyr Pashchenko³,
Martin U Schmidt³, Tanusri Saha-Dasgupta²
and Roser Valenti¹

¹ Institut für Theoretische Physik, Universität Frankfurt,
Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt, Germany

² SN Bose National Centre for Basic Sciences, JD Block,
Sector 3, Salt Lake City, Kolkata 700098, India

³ Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Str. 7,
60438 Frankfurt, Germany

E-mail: jeschke@itp.uni-frankfurt.de

New Journal of Physics **9** (2007) 448

Received 1 October 2007

Published 20 December 2007

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/9/12/448

Abstract. In spin crossover materials, an abrupt phase transition between a low-spin state and a high-spin (HS) state can be driven by temperature, pressure or by light irradiation. Of special relevance are Fe(II) based coordination polymers where, in contrast to molecular systems, the phase transition between a spin $S = 0$ and 2 state shows a pronounced hysteresis which is desirable for technical applications. A satisfactory microscopic explanation of this large cooperative phenomenon has been sought for a long time. The lack of x-ray data has been one of the reasons for the absence of microscopic studies. In this work, we present an efficient route to prepare reliable model structures and within an *ab initio* density functional theory analysis and effective model considerations we show that in polymeric spin crossover compounds magnetic exchange between HS Fe(II) centers is as important as elastic couplings for understanding the phase transition. We discuss the relevance of these interactions for the cooperative behavior in these materials.

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

Contents

1. Introduction	2
2. Crystal structure	3
3. Energy scales	6
4. Electronic structure	7
5. Exchange interaction and magnetic properties	9
6. Discussion	11
Acknowledgments	12
References	12

1. Introduction

An intensively debated class of materials with potential applications as optical switches, sensors or memory devices [1]–[4] are spin-crossover polymer (SCP) systems involving transition metal ions linked with organic ligands [5]. These systems show a sharp transition triggered by variation of temperature, pressure or by light irradiation between a low-spin (LS) ground state and a high-spin (HS) excited state with a thermal hysteresis loop [6]. Especially important in these materials is the large cooperativity shown at the HS–LS transition in contrast to molecular spin crossover systems, for example. The origin of this transition and its cooperativity has been mainly discussed in the frame of elastic models [6]–[10], and only recently was a possible role of magnetic exchange suggested [11, 12]. Still, a conclusive *ab initio* microscopic study where all important interactions are considered is missing and the origin of the large cooperativity has not been completely settled. It is our purpose to investigate this issue in what follows. *Ab initio* theoretical studies for SCP systems are faced with major difficulties due to the nonexistence of well-determined crystal structures. To our knowledge, electronic structure calculations have only been performed at the level of semiempirical extended Hückel approximation for an idealized triazole-bridged Fe(II) chain [13]. In the present work, we overcome the unavailability of structural data by predicting a crystal structure for a Fe(II) spin-crossover polymeric crystal using known experimental constraints and a combination of classical force field and quantum mechanical molecular dynamical methods. We analyze with density functional theory (DFT) calculations the LS–HS phase transition and show that there exists an interplay between magnetic exchange and elastic properties that is responsible for the large cooperativity in these systems. We also corroborate the quality of our designed structure by comparing with magnetic experiments done on a real sample. Our methodology and results provide a new perspective on the parameters underlying the traditional theoretical approaches.

There have been a number of attempts to theoretically account for the features of the HS–LS transition in spin crossover materials. Most of the theoretical work is based on elastic considerations. Two types of elastic models that focus on the faithful reproduction of macroscopic quantities like the HS fraction, are the following: in the first approach, the cooperativity in the HS–LS transition is defined in terms of local distortions which interact with one another elastically causing a long range effective interaction between spin states. This leads to an Ising-type Hamiltonian [14]–[16] $H = \sum_{i,j} \tilde{J}_{ij} \sigma_i \sigma_j$ which describes the elastic interaction between spin states (LS and HS) in terms of fictitious spin operators ($\sigma = -1$ (1) for LS (HS))

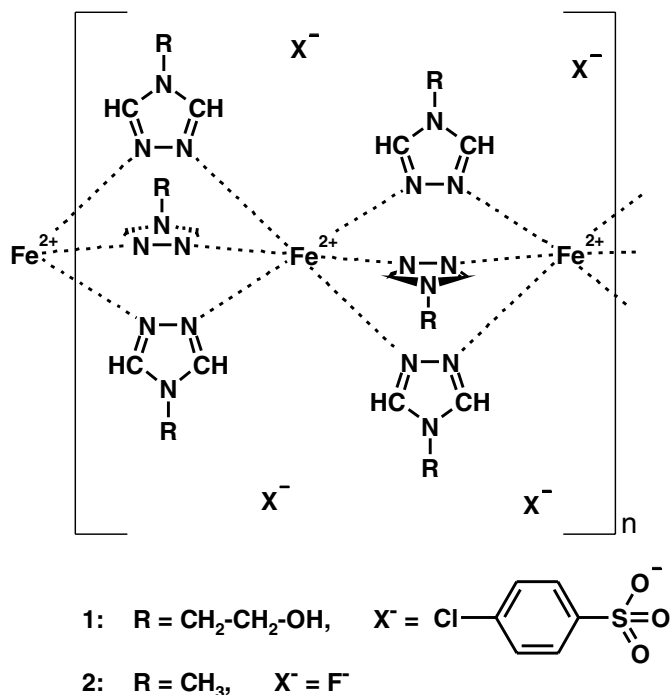


Figure 1. Chemical diagram of polymeric Fe(II)-triazole. The model compound **2** differs from the synthesized compound **1** in the simplified R and X⁻ groups.

coupled via a nearest neighbor interaction \tilde{J}_{ij} . The coupling constants \tilde{J}_{ij} are parameters of the theory and have not yet been determined from a microscopic model. In an alternative approach, the free energy of spin crossover systems is calculated based on an anisotropic sphere model that describes volume and shape changes of the lattice at the transition [7]–[9]. One of the few attempts to include magnetic interactions is the recent proposal done in [12] where the author considers a one-dimensional (1D) model for HS–LS systems which contains elastic and magnetic Ising exchange interactions. The ground-state phase diagram is then obtained by the transfer matrix technique for different relative elastic to magnetic coupling strengths.

In the present work, we concentrate on the electronic and magnetic degrees of freedom in a SCP, and investigate their influence on the microscopic origin of the cooperativity in the HS–LS transition. While it has been assumed in the past that the Fe(II) center nearest neighbor interaction is mostly of phononic origin, our study indicates that a significant part of this interaction arises from magnetic exchange.

2. Crystal structure

For this investigation it is indispensable to obtain a reliable crystal structure suitable for DFT analysis. We aim at describing the complex Fe[(hyetrz)₃](4-chlorophenylsulfonate)₂ · 3H₂O [17] (hyetrz stands for 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole) (see compound **1** in figure 1), which was synthesized from 2-hydroxyethyltriazole and iron(II)-*p*-chlorobenzenesulfonate as described in [18].

This compound precipitates as a fine, polymeric powder and single crystals cannot be grown because the polymer is insoluble in water and organic solvents [19]. Melting or sublimation attempts result in decomposition. Hence, x-ray structure analysis is not possible and even the x-ray powder diagram consists of a few broad peaks only which prevent the structure being determined from x-ray powder data. Other polymeric Fe-triazole compounds have similar properties and no single crystal structure for these systems is known. In the literature, only single crystal structures for trimeric Fe compounds (e.g. [20]), and polymeric Cu-triazoles [21, 22] were found. In these compounds, the metal ion is coordinated by six nitrogen atoms and neighboring metal ions are connected by three pyrazole bridges. For the polymeric Fe triazoles a similar structure is assumed, see figure 1. This structure is also supported by spectroscopic methods [22] including solid state NMR [23].

In view of the above and the requirement of having reliable crystal structures for microscopic studies, we design on the computer a model system of polymeric Fe triazole, as a basis for calculating the electronic and magnetic properties. We consider all experimental information available and construct a crystal structure as close as possible to the actual structure. We employ a method that has been developed and tested on the coordination polymer Cu(II)-2,5-bis(pyrazole-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene which has a simpler structure and less atoms per unit cell than polymeric Fe-triazole [24, 25].

Since we aim at understanding the HS–LS transition with accurate all-electron DFT calculations, which are computer intensive, we keep the essential features of the material and simplify those elements that are secondary to the transition, like the nature of the substituent R and the counter ion X^- (spin transitions are observed for a wide range of different substituents R and counter ions X^-). We consider compound **2** in figure 1 with $R = \text{CH}_3$ and $X^- = \text{F}^-$. This model structure has the short range environment of the Fe(II) centers exactly as in structure **1** in figure 1, while the longer range environment ($\gtrsim 5 \text{ \AA}$) of the Fe^{2+} centers is significantly simplified. The molecular geometry of compound **2** was constructed according to data from single crystal analysis of dimeric and trimeric Fe-triazole compounds [26]. A hypothetical, but sensible crystal structure of compound **2** was built up with the minimum number of atoms per unit cell (72 atoms). The iron-triazole chain itself has $6_3/m 2/m 2/c$ symmetry. A crystal structure with hexagonal symmetry is in principle possible, e.g. in space group $P 6_3/m$, but we chose a structure with $P 2_1/m$ symmetry with two formula units per unit cell. A similar arrangement of chains is also found in a corresponding Cu polymer, $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21]. (This structure is triclinic, with space group $P \bar{1}$ and $Z = 2$, but the deviations from monoclinic symmetry are probably caused only by the symmetry-breaking hydroxyethyl ligands and CF_3SO_3^- counterions. Otherwise the symmetry would be $P 2_1/m$.) In our structure, the Fe^{2+} ions are located on crystallographic inversion centers, whereas all triazole units contain a crystallographic mirror plane between the neighboring nitrogen atoms. All Fe^{2+} ions are crystallographically equivalent and we enforce, for simplicity, a perfectly octahedral environment of the Fe^{2+} ions.

In the design and analysis of the model structures we employ four distinct classical and *ab initio* methods. For preoptimization of the model structures we consider a classical modified Dreiding force field [27] with atomic charges calculated by the Gasteiger method [28] as implemented in the Cerius² package [29]. We then perform quantum mechanical first principles calculations within DFT with three different basis sets, each for a distinct purpose: the plane wave *ab initio* molecular dynamics (AIMD) method [30] is used for determination of precise equilibrium structures. The linearized augmented plane wave (LAPW) method [31] is used to

determine accurate electronic and magnetic properties and the linearized/ N th order muffin tin orbital (LMTO/NMTO) methods [32] are used to calculate effective Fe Wannier functions and to understand the low energy excitations of the system.

For the AIMD calculation [30], we considered a plane wave cut-off of 30 Ryd for the plane wave part of the wavefunction and we used the following sets of (s,p,d) projector functions per angular momentum: Fe(2,2,2), F(2,2,1), N(2,2,1), C(2,2,1) and H(2,0,0). We employed a $(4 \times 4 \times 4)$ k mesh and the $P 21/m$ symmetry was preserved during the relaxation with the help of 131 constraints.

For the LAPW calculations [31], we employed a $(6 \times 6 \times 9)$ k mesh and a value of $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 4.2$ that is sufficiently large due to the small radii R_{MT} of the hydrogen atoms.

The NMTO-downfolding [32] calculations, which rely on the self-consistent potentials derived out of LMTO [33] calculations, were carried out with 40 different empty spheres in addition to atomic spheres to space fill. The convergence of LMTO calculations in each case was cross-checked with full potential LAPW calculations.

All DFT calculations were performed within the generalized gradient approximation (GGA) [34].

We first proceed with the relaxation of the model structure with the classical force field within the $P 112_1/m$ space group (non-standard setting of $P 2_1/m$), keeping fixed the Fe–N distances of the FeN_6 octahedra to the values $d_{\text{Fe-N}} \in \{2.00 \text{ \AA}, 2.05 \text{ \AA}, 2.08 \text{ \AA}, 2.09 \text{ \AA}, 2.10 \text{ \AA}, 2.12 \text{ \AA}, 2.15 \text{ \AA}, 2.20 \text{ \AA}\}$. This constraint determines the value of crystal field splitting from the onset and constitutes our control parameter as shown below. As the N–N bond of the triazole (see figure 1) has experimentally a well defined bond length of $d_{\text{N-N}} = 1.38 \text{ \AA}$, the choice of a Fe–N distance leads automatically to lattice parameters linear in $d_{\text{Fe-N}}$. The relative change of the lattice parameter c (the chain direction) is larger than that for a and b . This means that the volume of the unit cell also increases linearly from $V = 6508 \text{ \AA}^3$ at $d_{\text{Fe-N}} = 2.00 \text{ \AA}$ to $V = 7317 \text{ \AA}^3$ at $d_{\text{Fe-N}} = 2.20 \text{ \AA}$. It should be noted that the force field we use is not suitable for relaxing the F^- anion into an equilibrium position due to the lack of appropriate parameters for F^- anions. Therefore, the F^- counter-ion is put into a likely position and the optimization is left to the next step, where we perform a precise relaxation of the structure with the help of AIMD. This AIMD step is essential as we find that the force field relaxed structures still show no or very bad convergence in LAPW, indicating inappropriate positions of at least some atoms. We relax all unconstrained atoms within AIMD until the forces that initially are of the order of $1000 \text{ mRyd bohr}^{-1}$ are far below 1 mRyd bohr^{-1} . More significantly, we converge bond lengths to within 10^{-3} \AA and bond angles to within 0.1° . We cross check the final AIMD relaxed structures by calculating the LAPW forces and making sure that they are of the order of $10 \text{ mRyd bohr}^{-1}$ or less (with the only exception of the difficult to place counter ions F^- for which we allow $30 \text{ mRyd bohr}^{-1}$ as they do not play a crucial role for the Fe(II) center interactions). The stipulation that forces are very low in two fundamentally different DFT codes is a high standard and gives us confidence that our conclusions about the electronic and magnetic structure are drawn on a solid basis. The precision to which we converge bonds and angles means that we can then proceed to predict interactions between Fe(II) centers with the necessary precision of a few kelvin. In figure 2 a representative of the resulting structures is shown. The top panel shows the chain of FeN_6 octahedra with alternating orientations, and in the bottom panel we demonstrate the arrangement of the Fe(II) chains in the crystal.

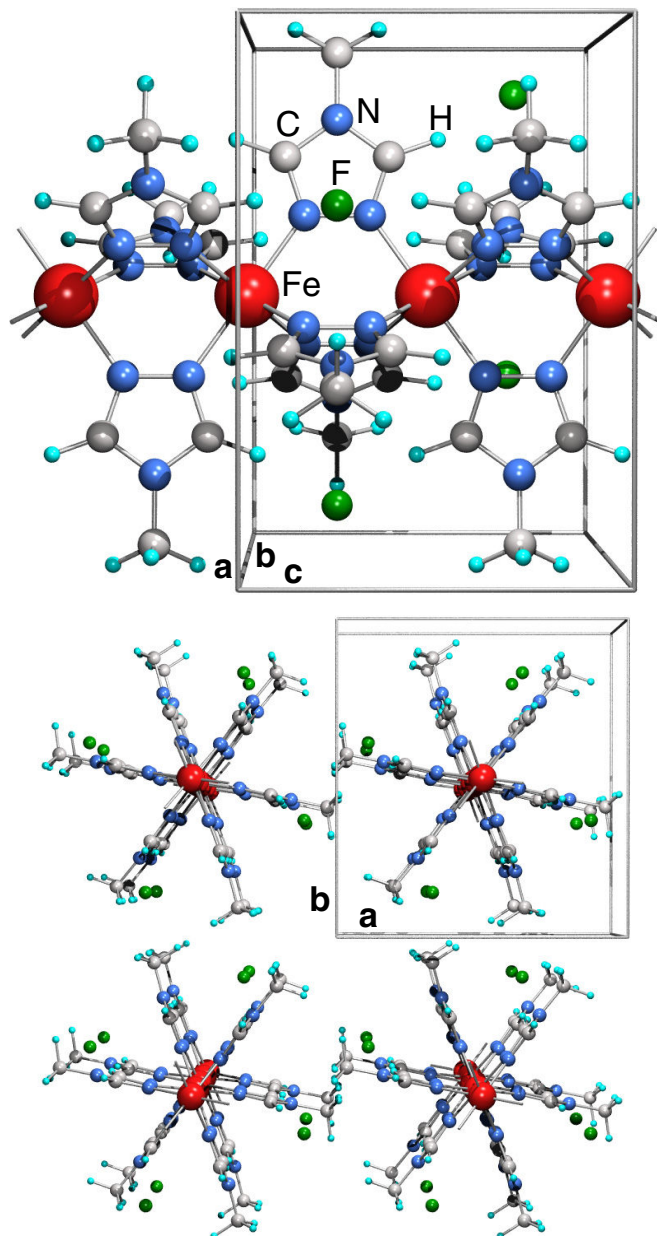


Figure 2. Simplified Fe(II) triazole structure. Top: individual chain of octahedrally coordinated Fe^{2+} ions. Note the strong linkage between Fe(II) centers via triple N–N bridges. The orientation of the FeN_6 octahedra is alternating along the chain. Bottom: arrangement of polymeric Fe(II) chains in the crystal.

3. Energy scales

At the atomic level, two sets of energy scales are responsible for the LS and HS state of the Fe(II) centers, namely the crystal-field splitting and the Hund's exchange and Coulomb interactions.

New Journal of Physics **9** (2007) 448 (<http://www.njp.org/>)

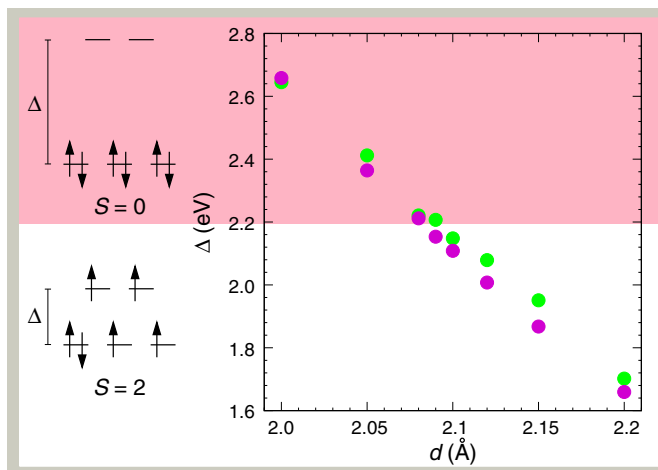


Figure 3. Crystal field splitting Δ as function of Fe–N distances. The results obtained with LAPW (magenta) and LMTO (green) agree very well. The pink (white) background symbolizes the respective colors of the LS (HS) compounds and indicates the Δ value region that leads to LS (HS). The atomic Fe 3d state diagrams visualize the relationship between crystal field splitting and spin state.

The crystal-field splitting, as mentioned above, is fixed beforehand in the construction of the structures with given $d_{\text{Fe-N}}$ distances. In figure 3, we show the dependence of the crystal field splitting on the size of the FeN_6 octahedra calculated with LAPW (magenta symbols) and NMTO (green symbols). Note the good agreement between the two calculations. The crystal field splitting values are obtained by determining the first moment of both t_{2g} and e_g densities of states from non-spin polarized LAPW calculations and through construction of an Fe d only Hamiltonian in the case of NMTO calculations. The atomic state diagrams for Fe 3d schematically demonstrate the relationship between crystal field splitting Δ and the spin state ($S = 0$ or $S = 2$). The Hund's exchange is taken into account to some extent within the spin polarized-GGA approach.

In the extended system, two type of interactions contribute to the phase transition; the phononic excitations and the exchange interaction J , due to nearest neighbor super exchange between Fe(II) centers which is typically antiferromagnetic.

The competition between all these energy scales determines the nature of the phase transition and its cooperativity, as we will discuss in section 6. The role played by the phonons in driving the LS–HS transition in the spin-crossover systems has been discussed at length in terms of elastic models [7, 8, 10, 14, 15]. In our model calculations, the phononic degrees of freedom are frozen and we investigate the role of the electronic and magnetic degrees of freedom.

4. Electronic structure

We performed spin resolved electronic structure calculations for these systems within DFT by considering the GGA [34] as exchange-correlation functional and the LAPW basis. In figure 4, we present for four of the designed structures the projection of the total density of states (DOS) on the Fe 3d orbitals, which are responsible for the magnetism of the material. The first and

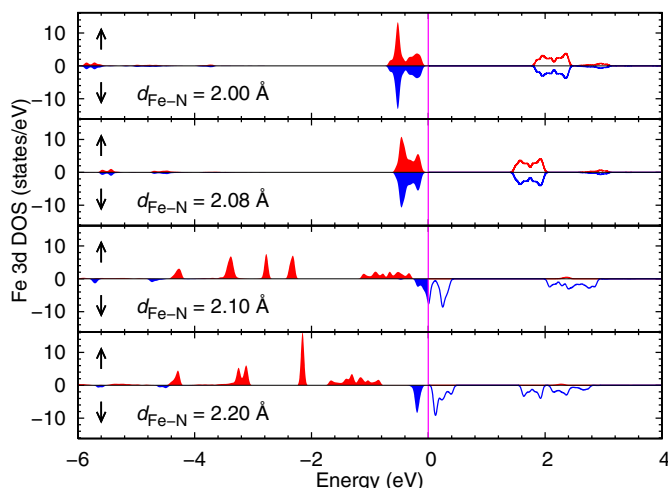


Figure 4. Spin resolved DOS for selected Fe(II) triazole structures. Red and blue colors denote spin up and down species, respectively. The two upper panels for low Fe–N distances show symmetric DOS corresponding to a LS ($S = 0$) state. The two lower panels for high Fe–N distances with strong spin up spin down asymmetry correspond to a HS ($S = 2$) state.

second panels correspond to the structures with $d_{\text{Fe-N}} = 2.00$ and 2.08 Å respectively, and show a perfect symmetry between spin up (red) and spin down (blue) DOS and therefore define a LS state ($S = 0$). The occupied states can be identified as the six t_{2g} states, while the empty states are the four e_g states. The splitting Δ between t_{2g} and e_g states diminishes with increasing $d_{\text{Fe-N}}$ from $\Delta = 2.66$ to 2.22 eV, respectively (see also figure 3). The DOS behavior completely changes as the Fe–N distance increases to $d_{\text{Fe-N}} = 2.10$ Å (see the third panel of figure 4). Now spin up (red) t_{2g} and e_g states are completely filled, and spin down (blue) t_{2g} states show only a partial filling with one electron. The imbalance between up and down electron numbers is $n_{\uparrow} - n_{\downarrow} = 4$, which corresponds to the HS state ($S = 2$). This situation remains if the Fe–N distance increases further to $d_{\text{Fe-N}} = 2.20$ Å, only the splitting Δ between t_{2g} and e_g diminishes.

Thus, by carefully preparing a series of model structures that correspond to the LS and HS sides of the spin crossover transition we manage to microscopically describe the LS–HS transition which occurs between the structures with $d_{\text{Fe-N}} = 2.08$ Å ($S = 0$) and $d_{\text{Fe-N}} = 2.10$ Å ($S = 2$).

In order to quantify energetically the HS–LS spin transition, we show in figure 5 the total LAPW electronic energies obtained within the spin-polarized GGA (sp-GGA) approach. We note that there is a discontinuous jump between the LS ($S = 0$) energies and the HS ($S = 2$) energies. The relative electronic energy differences between the HS and LS systems ($(E_{\text{el}}^{(\text{HS})} - E_{\text{el}}^{(\text{LS})})/E_{\text{el}}^{(\text{HS})}$) is about 10^{-5} which agrees with the relative energy estimates for spin crossover molecular systems [35]. Since the LS–HS phase transition occurs between structures $d_{\text{Fe-N}} = 2.08$ and 2.10 Å, we designed one more structure with $d_{\text{Fe-N}} = 2.09$ Å in order to probe the sharpness of the transition. While there are indications that this structure might represent an intermediate magnetic state with $S \approx 1.5$ per Fe(II) center, we do not include it in figure 5 as it is very hard to converge. This result indicates that the spin crossover transition in polymer

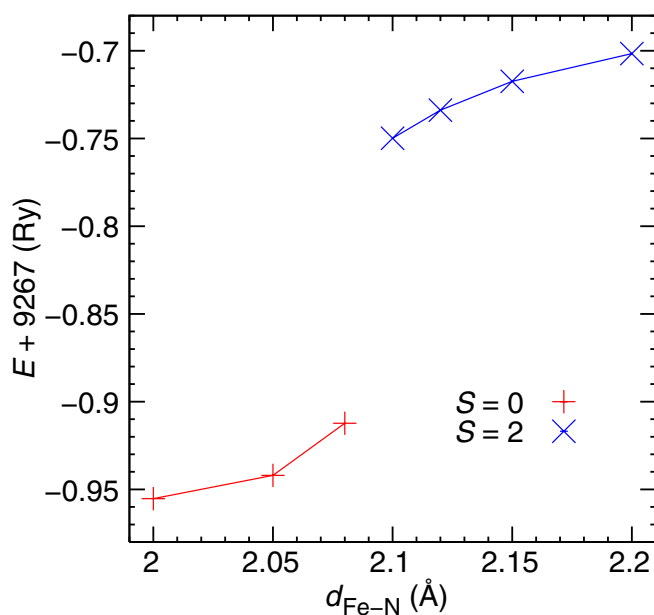


Figure 5. Ground state energies for the set of model structures obtained within sp-GGA with the LAPW basis.

systems occurs in a very narrow range of crystal field splittings, i.e. is very sharp, as observed experimentally [5].

5. Exchange interaction and magnetic properties

For the magnetic behavior of this system, we derive first from the DFT electronic calculations a Hamiltonian which describes the effective interaction between Fe(II) centers. The NMTO-based downfolding method, designed to pick up selectively the low-energy bands from the whole group of LDA/GGA bands of a compound, has been used to construct the Fe 3d only Hamiltonian of the Fe-triazole compounds. This method has proven to provide reliable information on the low energy properties of inorganic [36]–[38] and organic [25] transition metal compounds. The tight-binding basis in which these Hamiltonians are constructed form the set of ‘effective’ functions, which span the Hilbert space of the Wannier functions corresponding to the low-energy bands. Figure 6 shows the plot of one member of such a set, namely, the downfolded Wannier function corresponding to Fe 3d_{xy}. In the figure, two such Fe 3d_{xy} Wannier functions have been placed at two neighboring Fe sites. While the central part of such an effective function has the Fe 3d_{xy} symmetry, the tails of the function are shaped according to integrated out degrees of freedom in the system, like C sp, N sp, F sp and H s. As is evident from the plot, substantial weight of these tails resides on neighboring triazole rings. The presence of these tails hints at an enhanced electronic hybridization between the adjacent Fe²⁺ ions, contributing to the cooperative nature of the HS–LS transition. Out of these calculations we can estimate the various hopping matrix elements, t , between the d orbitals of adjacent Fe(II) centers. The values of these hopping parameters range between 1 and 80 meV quantifying the strength of the various interaction paths between neighboring Fe(II) d orbitals.

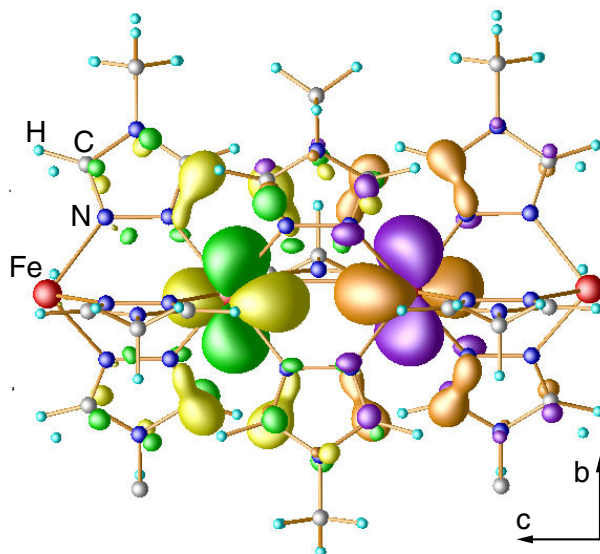


Figure 6. Wannier functions for the Fe–Fe interactions. The chosen example shows two Wannier functions with $3d_{xy}$ symmetry on two neighboring Fe(II) centers. The effective interaction (superexchange coupling) between Fe(II) centers depends on the degree and relative sign of the overlap of the Wannier function tails on the pyrazole ring.

In order to get estimates of the magnetic superexchange coupling constants J between neighboring Fe(II) centers for the HS Fe-triazole structures, we considered two approaches: (i) Total energies. We calculated within sp-GGA total energies of ferromagnetic and antiferromagnetic Fe^{2+} spin configurations. Considering a spin-Hamiltonian $H = JS_i S_{i+1}$ between nearest neighbors Fe^{2+} spins S_i , the ferromagnetic and antiferromagnetic energies for two Fe^{2+} ions in the unit cell of the Fe-triazole are given by $E_{\text{FM}} = 8J$ and $E_{\text{AFM}} = -8J$. Within sp-GGA $E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}} = 33$ meV for the $d_{\text{Fe-N}} = 2.20$ Å structure and therefore $J \approx 2.1$ meV = 24 K. (ii) Perturbation theory [39] where J can be obtained in terms of the hopping parameters t between Fe(II) centers and the onsite Coulomb repulsion U as $J \approx 4t^2 U^{-1}$. For the HS $d_{\text{Fe-N}} = 2.20$ Å structure, the significant t obtained within the downfolding method is 48 meV, and for $U = 4$ –5 eV this gives $J \approx 22$ K, which is very similar to the value obtained with the difference of total energies.

The results of our model calculations can be now compared with the magnetic properties obtained on the real samples of polymeric $\text{Fe}[(\text{hyetrz})_3](4\text{-chlorophenylsulfonate})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Variable-temperature magnetic susceptibility measurements in the temperature range 2–350 K and magnetic fields 0.02–0.2 T were carried out on powder samples of Fe(II) triazole using a Quantum Design SQUID magnetometer MPMS-XL. In figure 7, we show the susceptibility χ measurements where $T\chi$ has been plotted versus T . Our sample shows hysteresis at $T = 80$ K with a width of 20 K. Since this system consists of spin $S = 2$ Fe(II) chains with weak interchain interactions, we have analyzed the magnetic susceptibility in the frame of a spin $S = 2$ Heisenberg chain model.

Note that the Fe(II) triazole SCP systems are Haldane $S = 2$ chains. A Haldane gap is expected to exist between the ground state and first excited states. The reason for not observing

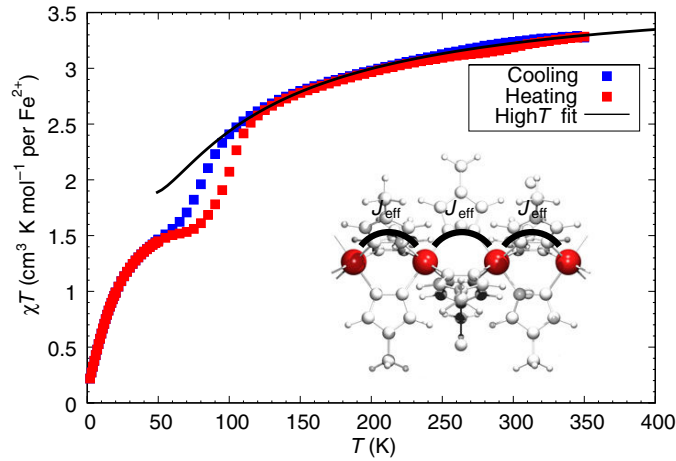


Figure 7. Measured susceptibility. The solid line corresponds to a high- T fit as explained in the text. The susceptibility measured while lowering (increasing) the temperature shows a hysteresis of 20 K at the transition temperature of 80 K.

this gap, is that the transition temperature at which the HS–LS transition happens is higher in energy than the Haldane gap energy and therefore, the system goes into the non-magnetic $S = 0$ phase before the gap in the $S = 2$ chain can be observed.

The susceptibility of an L -site chain is given by:

$$\chi_L = \frac{g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{\text{Tr} \left[\left(\sum_{i=1}^L S_i^Z \right)^2 e^{-\beta H} \right]}{\text{Tr} \left[e^{-\beta H} \right]}, \quad (1)$$

where H is the Heisenberg Hamiltonian $H = JS_i S_{i+1}$, μ_B is the Bohr magneton, g is the gyromagnetic factor, k_B is the Boltzmann constant, T is temperature and S_i^z is the z -component of the spin on site i . In the thermodynamic limit, the bulk susceptibility at high temperatures can be obtained as a series expansion in $1/T$:

$$\frac{\chi J}{g^2 \mu_B^2} = \frac{1}{3} \left[\frac{S(S+1)J}{k_B T} \right] - 8 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + 16 \left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 + O \left[\left(\frac{J}{k_B T} \right)^4 \right]. \quad (2)$$

For $k_B T/J > S(S+1)$ equation (2) compares very well to QMC data for spin $S = 2$ chains [40].

The fit of equation (2) to the measured susceptibility of figure 7 is best for $g = 2.2$ and $J = 11$ K.

The J values obtained from our *ab initio* calculations ($J \approx 24$ K) are slightly larger than the J extracted from the susceptibility data ($J = 11$ K) on the real sample, but remain in the same order of magnitude. Considering that (i) we performed the calculations in a model structure and (ii) the experimental measurements are affected by the quality of the samples, we can conclude that the comparison is quite good and the designed structures are reliable.

6. Discussion

One important topic of this work is the analysis of the various energy scales that contribute to the cooperativity of the HS–LS transition in SCP systems. In our calculations, we froze the elastic

degrees of freedom and concentrated on the electronic and magnetic properties for which we have quantified the corresponding parameters. A comparison with the elastic coupling constants estimated from Ising-like models [15] (in such an approach, a material with a transition temperature of $T = 80$ K would be described by elastic interactions of $J_{\text{elastic}} \approx 20\text{--}30$ K) shows that in 1D Fe(II) triazole, the elastic coupling constants J_{elastic} are of equal importance as the magnetic exchange for explaining the spin crossover transition, and the cooperativity should be understood as an interplay between elastic properties and magnetic exchange. When we cool the system from the HS state toward the HS–LS transition temperature, the elastic coupling tends to drive the system to the LS state, while the magnetic exchange tends to keep up the magnetic state for a larger temperature range (see figure 7). In comparison, in the heating process, the magnetic exchange is initially absent (LS) and therefore the elastic interaction (vibrational phonons) initially drives the transition which has its onset at a higher temperature than in the cooling process. The width of the transition between cooling and heating (hysteresis) is therefore enhanced by the magnetic interaction.

A fundamental difference between the polymeric systems we are dealing with in this work, and molecular bi- (tri-, tetra-, ...) nuclear Fe systems is the connectivity between the Fe(II) centers. While the molecular systems [41] form isolated clusters of Fe(II) centers and therefore there is no strong connectivity between clusters, the polymers have important nearest neighbor interactions in the thermodynamic limit. This implies that for the polymers, the magnetic superexchange is not restricted to the cluster as in the molecular systems, but rather becomes important for the nature of the HS–LS phase transition. In [42] various estimates of the magnetic J for molecular systems have been given. The values range between 4 and 6 K. The values we estimated for the present polymers are larger, between 11 and 24 K and in the energy range of the elastic constants, which indicates that the cooperativity in these SCP systems is most likely significantly enhanced by the exchange interactions.

In conclusion, this work presents an efficient route to prepare reliable model structures for microscopic investigations and provides a new interpretation of the origin of the parameters underlying traditional theoretical approaches for the polymeric spin-crossover materials. The next step of this study will be the inclusion of lattice dynamics (phonons) in the *ab initio* calculations which is planned in our future work.

Acknowledgments

We thank Chunhua Hu, Jürgen Brüning and Jens Kühne for the syntheses and P Gütllich for stimulating discussions. We would like to acknowledge the German Science Foundation (DFG) for financial support through the FOR 412, TRR/SFB 49 and Emmy Noether programs. T S D thanks the MPG-India partnergroup program for collaboration. We gratefully acknowledge support by the Frankfurt Center for Scientific Computing.

References

- [1] Cobo S, Molnar G, Real J A and Bousseksou A 2006 *Angew. Chem.* **45** 5786–9
- [2] Freysz E, Montant S, Létard S and Létard J F 2005 *Chem. Phys. Lett.* **394** 318–23
- [3] Létard J-F, Guionneau P and Goux-Capes L 2004 *Top. Curr. Chem.* **235** 221–49
- [4] Garcia Y, Ksenofontov V and Gütllich P 2002 *Hyperfine Interact.* **139–140** 543–51
- [5] Kahn O and Martinez C J 1998 *Science* **279** 44–8

New Journal of Physics **9** (2007) 448 (<http://www.njp.org/>)

- [6] Gütlich P, Hauser A and Spiering H 1994 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 2024–54
- [7] Willenbacher N and Spiering H 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 1423–39
- [8] Spiering H and Willenbacher N 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 10089–105
- [9] Spiering H, Boukheddaden K, Linares J and Varret F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184106
- [10] Nishino M, Boukheddaden K, Konishi Y and Miyashita S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 247203
- [11] Timm C and Schollwöck U 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224414
- [12] Timm C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 014423
- [13] Yoshizawa K, Miyajima H and Yamabe T 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 4383–9
- [14] Wajnflasz J and Pick R 1971 *J. Physique IV* **32** C1–91
- [15] Boukheddaden K, Miyashita S and Nishino M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094112
- [16] Boukheddaden K, Linares J, Tanasa R and Chong C 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 106201
- [17] Garcia Y, Niel V, Muñoz M C and Real J A 2004 *Top. Curr. Chem.* **233** 229–57
- [18] Garcia Y, van Koningsbruggen P J, Codjovi E, Lapouyade R, Kahn O and Rabardel L 1997 *J. Mater. Chem.* **7** 857–8
- [19] Gütlich P, van Koningsbruggen P J and Renz F 2004 *Struct. Bond.* **107** 27–75
- [20] Garcia Y, Guionneau P, Bravic G, Chasseau D, Howard J A K, Kahn O, Ksenofontov V, Reiman S and Gütlich P 2000 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000** 1531–8
- [21] Garcia Y, van Koningsbruggen P J, Bravic G, Chasseau D and Kahn O 2003 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003** 356–62
- [22] Garcia Y, van Koningsbruggen P J, Bravic G, Guionneau P, Chasseau D, Cascarano G L, Moscovici J, Lambert K, Michalowicz A and Kahn O 1997 *Inorg. Chem.* **36** 6357–65
- [23] Glaubitz C, Brüning J and Schmidt M U unpublished results
- [24] Jeschke H O, Salguero L A, Valentí R, Buchsbaum C, Schmidt M U and Wagner M 2007 *C. R. Chim.* **10** 82–8
- [25] Salguero L A, Jeschke H O, Rahaman B, Saha-Dasgupta T, Buchsbaum C, Schmidt M U and Valentí V 2007 *New J. Phys.* **9** 26
- [26] 2005 *Cambridge Structural Database* (Cambridge, UK: Cambridge Crystallographic Data Centre)
- [27] Mayo L, Olafson B D and Goddard W A III 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 8897–909
- [28] Gasteiger J and Marsili M 1980 *Tetrahedron* **36** 3219–28
- [29] Cerius² 2003 Version 4.9 (Cambridge, UK: Accelrys Inc.)
- [30] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953–79
- [31] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2k *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wein, Austria: Karlheinz Schwarz, Techn. Universität) ISBN 3-9501031-1-2
- [32] Andersen O K and Saha-Dasgupta T 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16219–922
- [33] Andersen O K and Jepsen O 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2571–4
- [34] Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [35] Paulsen H and Trautwein A X 2004 *Top. Curr. Chem.* **235** 197–219
- [36] Valentí V, Saha-Dasgupta T, Alvarez J V, Požgajčić K and Gros C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5381–4
- [37] Saha-Dasgupta T, Valentí R, Capraro F and Gros C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 107201
- [38] Rahaman B, Jeschke H O, Valentí V and Saha-Dasgupta T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024404
- [39] Anderson P W 1978 *Rev. Mod. Phys.* **50** 191–201
- [40] Yamamoto S 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3364–73
- [41] Postnikov A V, Kortus J and Pederson M R 2006 *Phys. Status Solidi b* **243** 2533–72
- [42] Desroches C, Pilet G, Szilágyi P A, Molnár G, Borshch S A, Bousseksou A, Parola S and Luneau D 2006 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** 357–65

B.10 Ab-initio-Modellierungen

- [CB10] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, R. Valentí, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, M. Wagner, „Classical and ab initio preparation of reliable structures for polymeric coordination compounds“, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 82–88.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung des Verlages Elsevier.

doi:10.1016/j.crci.2006.06.007



Full paper / Mémoire

Classical and ab initio preparation of reliable structures for polymeric coordination compounds

Harald O. Jeschke^{a,*}, L. Andrea Salguero^a, Roser Valentí^a, Christian Buchsbaum^b,
Martin U. Schmidt^b, Matthias Wagner^b

^a Institut für Theoretische Physik, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt/Main, Germany

^b Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany

Received 10 March 2006; accepted after revision 14 June 2006

Available online 18 December 2006

Abstract

The detailed investigation of electronic and magnetic properties of polymeric coordination materials with accurate ab initio quantum mechanical methods is often computationally extremely demanding because of the large number of atoms in the unit cell. Moreover, usually the available structural data are insufficient or poorly determined, especially when the structure contains hydrogen atoms. In order to be able to perform controlled ab initio calculations on reliable structures, we use a two-step approach to systematically prepare model structures for polymeric coordination compound systems and to relax them to their equilibrium configuration. First, a structure is constructed on the basis of a crystallographic database and optimized by force field methods; in the second step, the structure is relaxed by ab initio quantum mechanical molecular dynamics. With this structure, we perform accurate electronic structure calculations. We will apply this procedure to a Fe(II) triazole compound and to a coordination polymer of Cu(II) ions with 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene. **To cite this article:** Harald O. Jeschke et al., *C. R. Chimie* 10 (2007).

© 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Coordination polymer; Density functional theory; Structure optimization

1. Introduction

Polymeric complexes form a class of materials that attract interest from chemists and physicists. The possibility to apply organic synthesis methods to produce families of compounds with similar structures, but subtly differing physical behavior, offers an opportunity to design materials with planned properties.

Materials showing temperature or pressure induced high-spin–low-spin transitions are currently being discussed for applications in data storage or spintronics. Such magnetic transitions can be optically triggered, raising hopes for technological applications. The cooperativity of such light-induced phase transitions also raises questions concerning the underlying microscopic processes [1–4]. Another important class of polymeric coordination compounds is, in general, low-dimensional magnetic materials where the coupling strengths between the metal ions can be tuned by chemically

* Corresponding author.

E-mail address: jeschke@itp.uni-frankfurt.de (H.O. Jeschke).

modifying the ligands and the transition metal ion coordination. Effects of, for instance, dimensional crossover can be studied in this way.

Most of these compounds generally contain a large number of atoms in the unit cell and a very low symmetry (in 80% of the cases triclinic or monoclinic), making the first principles study of the electronic and magnetic properties of these systems under different conditions (pressure, temperature, light irradiation) computationally very demanding. Moreover, since an accurate determination of hydrogen positions with X-ray diffractometry is very difficult, usually the available structure data are poorly determined, implying unstable quantum mechanical calculations. For some cases, the crystal structures are not even known, due to the absence of single crystals suitable for an X-ray structure analysis. In order to overcome these shortcomings, we use in this communication a two-step approach which allows us to perform accurate *ab initio* density functional theory (DFT) calculations on reliable model structures for coordination polymers. It should be noted that the expression ‘*ab initio* prediction of crystal structures’ is also used in the sense of ‘*a priori* prediction’, i.e. predictions without reference to diffraction data. Possible crystal structures of organic compounds with 20–60 atoms can be predicted within some days or weeks using force field methods [5]. This works also for organometallic compounds, e.g. pentamethylferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)[(\text{C}_5\text{CH}_3)_5]$ [6]. Quantum mechanical methods are much more time-consuming; hence their use is limited to local optimizations starting from a given structural model. Thus, quantum mechanical and force field methods can be combined by making first a global optimization using force field methods, followed by a local optimization with quantum mechanical methods. This was done for many inorganic systems, e.g. NaCl or MgF_2 [7], and a few simple organic compounds, e.g. glycole $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ and glycerol $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ [8]. In most other cases of crystal structure predictions, quantum mechanical calculations were only used for secondary calculations, e.g. to calculate molecular geometries and electrostatic charges, or to derive intramolecular or intermolecular potential curves for subsequent force field optimizations [9].

If experimental data are known, e.g. from crystal data of analogous structures, this knowledge should of course be used as far as possible in order to generate reliable model structures and to calculate solid-state properties. Here, we apply *ab initio* DFT methods to understand the relationships between the structures and the electronic and magnetic properties of both (i) spin crossover materials and (ii) low-dimensional spin

systems. We will consider two representatives from this large class of compounds: (i) a Fe(II) triazole compound [10,11] which is thought to have a polymer structure and (ii) a coordination polymer of Cu(II) ions with 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene [12] (we shall denote it as $[\text{Cu}(\text{bpydhb})]_n$; alternative names given in the literature are CuCCP [13]).

For the Fe(II) triazole system [10,11], there is no direct accurate determination of the crystal structure of the complex as it cannot be crystallized sufficiently well. A chain-like structure for such compounds of formula $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot \text{S}$, where A denotes the anion, was predicted from EXAFS spectroscopy [14]. For analogous Cu(II) compounds, this chain structure was confirmed by single crystal X-ray analysis (see e.g. Refs. [15,16]). Polymeric iron triazole compounds always show a poor crystallinity, and single crystals cannot be grown. Hence the X-ray structure analyses are limited to molecular compounds, e.g. trimers containing three Fe(II) ions connected by six triazole ligands and six terminal water molecules [17]. Polymeric iron triazole complexes have been studied by powder diffraction; but apart from a preliminary indexing of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.85 \text{H}_2\text{O}$ [18], no structural data have been published so far. On the other hand, these polymeric compounds show interesting high-spin–low-spin transitions in the solid state (see e.g. Ref. [19]), and quantum mechanical calculations could help to understand the mechanism of this spin crossover. Since all calculations of electronic and magnetic properties require a reliable and reasonable model of the crystal structure, we constructed the structures of a hypothetical polymer crystal. All available information of molecular iron triazole systems, and of analogous Cu(II) polymers were included. In order to make the *ab initio* DFT calculations feasible, we constructed at first some models containing small triazoles (e.g. methyl-triazole) and simple anions (e.g. F^-). Our rationale is that the model compound still has the same coordination and immediate environment of the Fe(II) ion as the real material which should thus allow us to study the mechanisms of the high-spin–low-spin transition. Structures with more complex anions will be considered later.

The second system that we study, the coordination polymer of Cu(II) ions with 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene, $[\text{Cu}(\text{bpydhb})]_n$, has been recently synthesized by Wagner et al. [12]. The Cu^{2+} ions in this compound form spin 1/2 antiferromagnetic Heisenberg chains running along the *z*-axis. We will analyze the influence on the electronic properties of slight structural modifications, like substitutions of

small organic groups on the dihydroxybenzene or introduction of water ligands which change the coordination of Cu from square to octahedral. The structure of Cu(II) with 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene has been obtained by X-ray powder diffraction [12] and we will apply our two-step approach for the modified structures based on these data.

2. Methods

We derive and investigate model polymeric coordination compound structures in two steps. First, we create a rough structure on the basis of crystallographic databases [21]. If no crystal structures of similar compounds are known – like in the case of Fe triazoles –, we construct a hypothetical crystal structure having the highest possible symmetry, a small number of atoms per unit cell and a sensible arrangement of the individual fragments. The crystal structure is optimized by force field methods including the optimization of the unit cell parameters, but maintaining the crystallographic symmetry. We used the Cerius² program package [22] with a modified Dreiding [23] force field; atomic charges were calculated by the Gasteiger and Marsili method [24]. Afterwards we proceeded to improve the structure by relaxing it again, but now with an ab initio quantum mechanical molecular dynamics method [25]. Note that we employ an all-electron method already at this step in order to obtain the best possible equilibrium structure even for demanding transition metal complexes. Finally, we analyze the properties of the relaxed model structure with an all electron ab initio DFT method of the highest precision [26].

Our Car Parrinello (CP) ab initio molecular dynamics (AIMD) calculations [25] are performed with a projector augmented wave (PAW) basis set [27]. This is an all-electron calculation based on the frozen core approximation. The exchange–correlation potential is evaluated in the generalized gradient approximation (GGA) as parameterized in Ref. [28]. After a first analysis of the electronic properties for the classically prepared model in order to determine the structural stability, we employ an AIMD with friction to refine the structure. We impose constraints on the atomic coordinates in order to preserve the space group symmetry of the compound.

For the final analysis step we employ the full potential linearized augmented plane wave (LAPW, APW + lo) method as implemented in the WIEN2k code [26].

3. Results

3.1. Fe(II) triazole

The Fe(II) spin crossover molecular systems have been intensively studied in the past [19] and various theories have been developed about the mechanism of the high-spin–low-spin transition. A few years ago, Kahn and Jay Martinez [10] proposed that the cooperativity of this transition may be enhanced by replacing molecular crystals by polymers, since in the latter the metallic sites are bridged by chemical linkers through which one may get efficient intersite coupling. A first-principle DFT study of such systems would bring some light into the properties of these materials. Unfortunately, to date it has not been possible to get an accurate X-ray structure determination of Fe(II) spin crossover polymer systems, as discussed above, which is an indispensable input for ab initio DFT calculations and therefore, to our knowledge, no reliable ab initio studies were performed. With the two-step method, we have obtained – based on known data for molecular Fe(II) spin crossover systems – optimized model polymer structures which can be used as input for ab initio DFT calculations. In Fig. 1 we present the structure of the polymer Fe(II) compound with 4-methyl-1,2,4-triazole moieties as bridging ligands between the Fe(II) cations. As anions we chose simple F[−] ions in order not to complicate the DFT calculations. The structure has $P2_1/m$ symmetry; a higher symmetry was not possible with this chemical composition. As an initial structure with

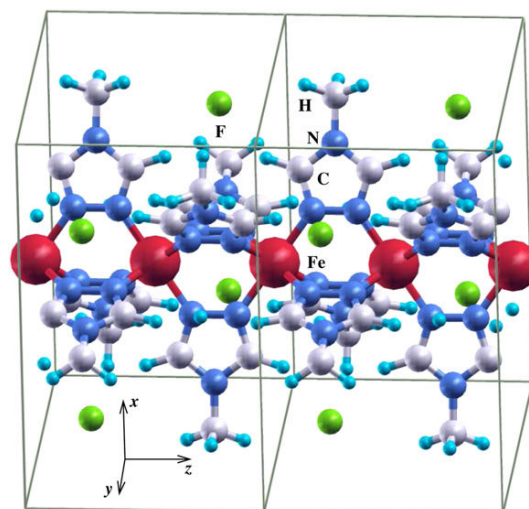


Fig. 1. Two unit cells of the triazole model polymer. The usually complicated anions have been replaced by single atom F[−] anions.

low-spin character, the distances between the Fe(II) centers and the neighboring N atoms of the triazole rings were chosen to be $d_{\text{Fe-N}} = 1.97 \text{ \AA}$, close to the Fe–N distance of $d_{\text{Fe-N}} = 2.0 \text{ \AA}$, which is known to be typical for the low-spin variants of Fe triazole complexes [20], while for the structure with high-spin character we chose $d_{\text{Fe-N}} = 2.2 \text{ \AA}$. In Fig. 2 we present the spin-polarized density of states (DOS) obtained [26] for this system after structural optimization for the low-spin (Fig. 2(a)) and the high-spin (Fig. 2(b)) states. Shown is the total Fe d DOS for majority (upper panel) and minority (lower panel) spin states. Since Fe is in an octahedral environment of N, the 3 d states split into lower t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) and higher e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) states. In Fig. 2(a), the six electrons of Fe(II) $3d^6$ occupy fully the t_{2g} states (see DOS manifold between -2 and -0.2 eV) for both spins, thus corresponding to a low-spin $S = 0$ state. The e_g states are completely empty and lie above the

Fermi level. In Fig. 2(b), the majority (spin up) t_{2g} and e_g states are occupied (upper panel DOS in the range between -3.8 and -0.6 eV), while the minority (spin down) t_{2g} states are about one-third occupied and two-thirds empty. The minority e_g states are completely empty (states in the range of energies between 1 and 3 eV , lower panel). These results indicate that the system is in a high-spin $S = 2$ state. A detailed investigation of the magnetic properties of this polymer system for both spin states will be presented elsewhere [29].

3.2. Cu(II)–polymer

The Cu(II) coordination polymer $[\text{Cu}(\text{bpyd}hb)]_n$ synthesized by Wagner et al. [12] crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (no. 2) and consists of stacks of chains of deprotonated 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene molecules connected by Cu^{2+} ions. This system behaves as a homogeneous antiferromagnetic spin $1/2$ Heisenberg chain, with an exchange coupling constant $J = 21.5 \text{ K}/k_B$ estimated from magnetic susceptibility measurements [13]. The modular nature of this polymer makes it an adequate candidate to study chemically feasible structural modifications which may change the electronic and magnetic properties. Of special interest is the effect of dimensionality, i.e. tuning the crossover from one dimension to higher dimensions with the inclusion of adequately modified ligands. Since in this communication we want to stress the procedure we follow to design these structures and how we calculate the electronic properties, we will concentrate here on one substitution, namely two hydrogen atoms in the hydroquinone ring by two amino groups and show the efficiency of the two-step process. A second issue in this context that requires some attention is the study of the effect of two additional ligands at the Cu(II) ion, since such an octahedral coordination of copper is also frequently observed. We will here present the relaxation process on $[\text{Cu}(\text{bpyd}hb)]_n$ with two additional water molecules in the environment of copper.

In Fig. 3 we present the relaxed structure of $[\text{Cu}(\text{bpyd}hb)]_n$ where two hydrogen atoms in the hydroquinone rings have been substituted by two amino groups. This structure was obtained first by applying the force field method, which already has the correct information of the chemical distances and angles from databases. A quantum mechanical evaluation of the forces on the atoms (see Table 1) for this structure performed with the full potential LAPW method [26] (FP-LAPW) still shows an unstable structure. Our aim is to relax this structure showing forces in the hundreds of

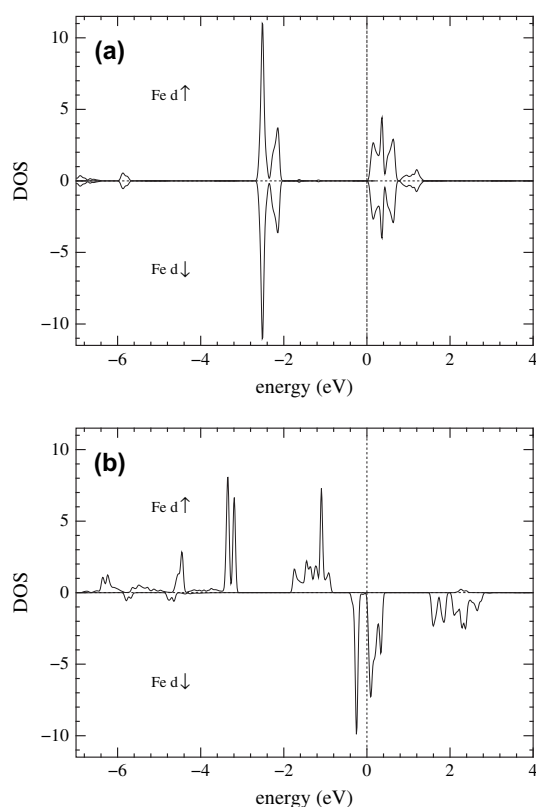


Fig. 2. Spin-polarized Fe d density of states of the Fe triazole structure in Fig. 1 in units of states/electronvolt/atom/spin. (a) For the $S = 0$ state of Fe; (b) for the $S = 2$ state of Fe. The upper and lower panels of the figure show, respectively, the density of states for the majority and minority spin states. The Fermi energy is indicated by a dotted line.

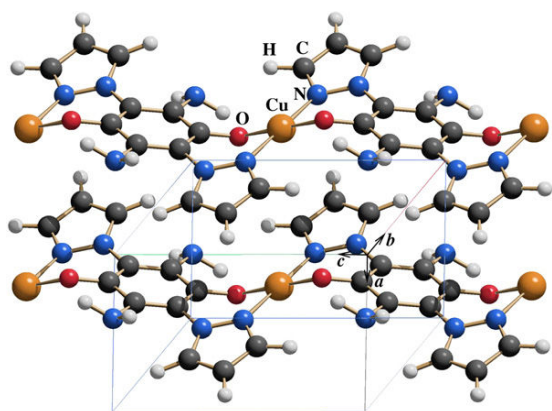


Fig. 3. Four unit cells of $[\text{Cu}(\text{bpydhh})]_n$ (see text for the detailed formula) where two hydrogen atoms in the hydroquinone rings have been substituted by two amino groups. We find that the relaxed structure shows some tilting of the amino groups out of the plane defined by the benzene ring.

mRyd/a_B with quantum mechanical molecular dynamics calculations, AIMD, until we find forces smaller than $25 \text{ mRyd}/a_B$ which we set as upper bound for the force values. In order to get structures with forces smaller than $1 \text{ mRyd}/a_B$ within the FPLAPW method, a fine tuning between the various first principles DFT methods we employ has to be considered. For our purposes here, a benchmark of $25 \text{ mRyd}/a_B$ is reasonable.

In Table 2 the forces after the AIMD relaxation are shown and we observe that the structure is relaxed to

Table 1

Forces [26] between the atoms for the $\text{Cu}(\text{II})\text{--NH}_2$ polymer structure designed with the force field method

Atom	F_x	F_y	F_z
Cu	0	0	0
O	-47.4	-62.7	51.3
N1	89.1	32.8	-42.6
N2	22.4	27.2	-95.8
N3	-94.2	-66.8	33.5
C1	35.0	22.9	1.8
C2	-92.7	-29.2	111.1
C3	-39.2	-41.7	294.8
C4	-239.7	-104.1	16.5
C5	-26.6	-12.8	-304.2
C6	106.7	88.9	46.0
H1	128.6	-28.7	215.0
H2	255.3	106.1	-34.2
H3	23.8	25.6	-279.0
H4	4.8	10.8	-18.3
H5	-16.2	64.5	56.3

Note that the forces were determined under the constraint of inversion symmetry; thus there are no forces acting on the $\text{Cu}(\text{II})$ ion center. Units are in mRyd/a_B . See Table 3 for identification of the atom location.

Table 2

Forces [26] between the atoms for the relaxed $\text{Cu}(\text{II})\text{--NH}_2$ polymer

Atom	F_x	F_y	F_z
Cu	0	0	0
O	12.7	16.9	21.7
N1	3.9	0.7	-17.2
N2	12.5	-2.3	8.4
N3	-21.0	-9.4	-5.5
C1	-1.0	-9.3	-19.4
C2	10.3	3.6	-2.1
C3	-7.1	-7.0	14.6
C4	-10.6	-12.7	-3.1
C5	-12.0	-6.0	-19.5
C6	12.0	3.4	-0.7
H1	1.4	-0.7	3.5
H2	3.1	-1.7	-1.4
H3	-0.4	-0.3	-4.1
H4	0.08	-5.5	-0.4
H5	1.1	-0.9	0.5

Units are expressed in mRyd/a_B .

our required precision. The fractional coordinates of this structure are given in Table 3 where the symmetry and cell parameters were kept unchanged with respect to the unsubstituted Cu polymer system $[\text{Cu}(\text{bpydhh})]_n$ [12] $a = 5.1723 \text{ \AA}$, $b = 7.9587 \text{ \AA}$, $c = 8.2298 \text{ \AA}$, and angles $\alpha = 118.221^\circ$, $\beta = 91.520^\circ$, $\gamma = 100.148^\circ$.

In a different modification of the $\text{Cu}(\text{II})$ polymer structure, we want to investigate the influence of a change of the Cu coordination from four to six on the electronic properties of the $\text{Cu}(\text{II})$ polymer. We added two water molecules bound to the Cu center and proceeded as outlined for the case of the NH_2

Table 3

Fractional atomic positions of nonequivalent atoms in $\text{Cu}(\text{II})\text{--NH}_2$ obtained after relaxation

Atom	x	y	z
Cu	0.5	0.5	0.5
O	0.45952338	0.34384463	0.62047714
N1	0.87129861	0.67649196	0.85703667
N2	0.81592808	0.67403219	0.69273582
N3	0.89342131	0.81953377	0.25313235
C1	0.48379900	0.42607948	0.80332348
C2	0.68236558	0.58873536	0.92870320
C3	0.03998649	0.76736537	0.66677421
C4	0.23751744	0.83563448	0.81694695
C5	0.12514376	0.77281287	0.93447831
C6	0.70113966	0.66249861	0.12137891
H1	0.20669437	0.78002257	0.06146726
H2	0.43843580	0.91660682	0.83522646
H3	0.04936408	0.77481595	0.53807198
H4	0.82019516	0.86915420	0.37967013
H5	0.94873662	0.93065156	0.22239484

The corresponding unit cell parameters are given in the text.

substitution: a first structure was obtained from the force field method, yielding high forces when we controlled it with an FPLAPW calculation. Further relaxation with AIMD yields forces around 20 mRyd/a_B. The corresponding structure is shown in Fig. 4, and the fractional coordinates are given in Table 4. The new unit cell is triclinic with space group $P\bar{1}$ (No. 2) as in the original Cu(II) polymer. The cell parameters are $a = 5.2341$ Å, $b = 11.2493$ Å, $c = 8.0721$ Å and the angles are $\alpha = 117.6108^\circ$, $\beta = 68.8218^\circ$, $\gamma = 127.1551^\circ$. Note the variation of these parameters with respect to those of [Cu(bpydhh)]_n [12], since in the relaxation process of the new structure the unit cell was allowed to relax properly in order to accommodate the water molecules.

We investigate now the electronic properties of the two model Cu(II) polymers with a precise FPLAPW calculation. A detailed account of the electronic and magnetic properties of both systems is presented elsewhere [30]. Here we would like to stress the effect of a planar Cu environment (for the Cu–NH₂ case) in comparison of an octahedral environment (for the Cu–H₂O case) on the Cu d density of states. In Fig. 5 (a) and (b) the Cu d density of states for both modifications is presented. While for both cases Cu is in an oxidation 2+ with the $d_{x^2-y^2}$ orbital half filled, the effect of the octahedral crystal field shows a splitting into t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) for energies below -1.5 eV and e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) states above -1.5 eV (see Fig. 5 (b)), while in the planar environment all d states are split and the states contributing to the bonding at the Fermi surface are mainly of $d_{x^2-y^2}$ character in the local coordinate frame of Cu which is defined with the local z direction pointing from the Cu to the O of the H₂O

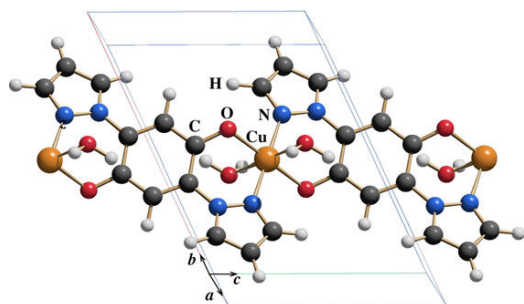


Fig. 4. One unit cell of the [Cu(bpydhh)]_n polymer with water molecules bonding to the Cu(II) ion. The unit cell has been relaxed by the force field method but kept fixed in the AIMD relaxation. It differs considerably from the original [Cu(bpydhh)]_n polymer unit cell. The equilibrium positions of the water molecule lead to a nearly octahedrally coordinated Cu(II) ion.

Table 4
Fractional atomic positions of nonequivalent atoms in Cu(II)–H₂O obtained after relaxation

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu	0.5	0.5	0.5
O1	0.54548630	0.39146013	0.61449576
O2	0.11104809	0.50997119	0.71612732
C1	0.50846703	0.44754970	0.80067207
C2	0.68032852	0.61183880	0.90724635
C3	0.05894527	0.84496851	0.61704992
C4	0.26950758	0.95163087	0.75697623
C5	0.15279255	0.87395244	0.88376263
C6	0.32801067	0.33993413	0.89980571
N1	0.88662263	0.72926141	0.81944391
N2	0.82847386	0.71119262	0.65597860
H1	0.23644016	0.90962503	0.01364916
H2	0.47761970	0.07047826	0.76570604
H3	0.05611367	0.85699006	0.49132676
H4	0.20991897	0.21421176	0.81558567
H5	0.02924495	0.44665601	0.79637256
H6	0.92725690	0.45505960	0.64249638

The corresponding unit cell parameters are given in the text.

molecule and the y direction pointing from the Cu to the in-plane O atom.

4. Conclusions

We have investigated the structural properties and its effects on the electronic properties of the quasi-one-dimensional polymer [Cu(bpydhh)]_n with small

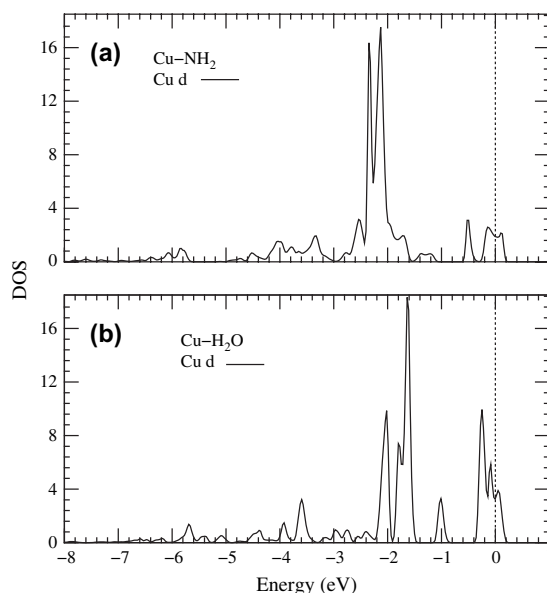


Fig. 5. (a) Cu d density of states of the Cu polymer [Cu(bpydhh)]_n with two NH₂ groups, and (b) of the Cu polymer [Cu(bpydhh)]_n with two water ligands.

structural modifications and a model Fe(II) triazole polymer using classical and ab initio DFT methods. We demonstrate that the use of a stepwise approach to the study of complicated coordination polymer materials is an effective procedure to obtain reliable structures for accurate quantum mechanical analysis. We note that an exclusive use of ab initio molecular dynamics is very time-consuming, while the combination of the classical and quantum approaches speeds up the relaxation process considerably. We first employ a classical force field to create and relax plausible initial structures. In a second step, we proceed with ab initio molecular dynamics to relax these structures to a stable configuration. Finally we extract the electronic properties of the transition metal compounds with precise FPLAPW calculations.

Acknowledgments

H.O.J. gratefully acknowledges support from the DFG through the Emmy Noether Program. This work was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under the auspices of the Forschergruppe 412 “*Spin and charge correlations in low-dimensional metalorganic solids*”. We thank A. Kokalj for providing the visualization code XcrySDen [31]. We gratefully acknowledge support by the Frankfurt Center for Scientific Computing.

References

- [1] T. Tayagaki, K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 2886.
- [2] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3181.
- [3] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, T. Koda, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1148.
- [4] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4257.
- [5] See e.g. P. Verwer, F.J.J. Leusen Rev. Comput. Chem. 12 (1998) 327; W.T.M. Mooij, B.P. van Eijck, S.L. Price, P. Verwer, J. Kroon, J. Comput. Chem. 19 (1998) 459; J.P.M. Lommerse, 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 56 (2000) 697; 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. Lommerse, 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 58 (2002) 647; G.M. Day, W.D.S. Motherwell, H.L. Ammon, S.X.M. Boerrigter, R.G. Della Valle, E. Venuti, A. Dzyabchenko, J.D. Dunitz, B. Schweizer, B.P. van Eijck, P. Erk, J.C. Facelli, V.E. Bazterra, M.B. Ferraro, D.W.M. Hofmann, F.J.J. Leusen, C. Liang, C.C. Pantelides, P.G. Karamertzanis, S.L. Price, T.C. Lewis, H. Nowell, A. Torrisi, H.A. Scheraga, Y.A. Arnautova, M.U. Schmidt, P. Verwer, Acta Crystallogr., Sect. B 61 (2005) 511.
- [6] M.U. Schmidt, U. Englert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996 (1996) 2077.
- [7] J.C. Schön, M. Jansen, Z. Kristallogr. 216 (2001) 307; J.C. Schön, M. Jansen, Z. Kristallogr. 216 (2001) 361.
- [8] B.P. van Eijck, W.T.M. Mooij, J. Kroon, J. Comput. Chem. 22 (2001) 805.
- [9] W.T.M. Mooij, F.B. van Duijnfeldt, J.G.C.M. van Duijnfeldt – van de Rijdt, B.P. van Eijck, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 9872; W.T.M. Mooij, B.P. van Eijck, J. Kroon, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 9883.
- [10] O. Kahn, C. Jay Martinez, Science 279 (1998) 44.
- [11] Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gülich, Hyperfine Interact. 139/140 (2002) 543.
- [12] R. Dinnebier, H.W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W.I.F. David, P.W. Stephens, M. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 628 (2002) 310.
- [13] B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, N. Harrison, U. Löw, V. Pashchenko, M. Lang, G. Margraf, H.-W. Lerner, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, M. Wagner, Phys. Rev. B 69 (2004) 092403.
- [14] See A. Michalowicz, J. Moscovicci, O. Kahn, J. Phys. IV 7 (1997) 633 and references therein.
- [15] K. Drabent, Z. Ciunik, Chem. Commun. 14 (2001) 1254.
- [16] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G.L. Cascarano, J. Moscovicci, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, Inorg. Chem. 36 (1997) 6357.
- [17] Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J.A.K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gülich, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1531.
- [18] E. Smit, B. Manoun, S.M.C. Verryn, D. de Waal, Powder Diffr. 16 (2001) 37.
- [19] See P. Gülich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, Chem. Phys. Soc. Rev. 29 (2000) 419 and references therein.
- [20] G. Vos, R.A. le Febvre, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1682.
- [21] Cambridge Structural Database, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England, 2005.
- [22] Cerius², Version 4.9, Accelrys Inc., Cambridge/England, 2003.
- [23] L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897.
- [24] J. Gasteiger, M. Marsili, Tetrahedron 36 (1980) 3219.
- [25] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.
- [26] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, in: K. Schwarz (Ed.), Techn. University Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [27] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [29] L.A. Salguero, H.O. Jeschke, R. Valentí, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Buchsbaum, M.U. Schmidt (in preparation).
- [30] L.A. Salguero, H.O. Jeschke, R. Valentí, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Buchsbaum, M.U. Schmidt, cond-mat/0602633.
- [31] A. Kokalj, Comput. Mater. Sci. 28 (2003) 155 Code available from, <http://www.xcrysdn.org/>.

B.11 Cu-basierte Polymerverbindungen

- [CB11] L. A. Salguero, H. O. Jeschke, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, R. Valentí, „Cu-based metalorganic systems: an ab initio study of the electronic structure“, *New Journal of Physics* **2007**, 9, 26.

Mit freundlicher Abdruckgenehmigung von IOP Publishing.

doi:10.1088/1367-2630/9/2/026

Cu-based metalorganic systems: an *ab initio* study of the electronic structure

L Andrea Salguero¹, Harald O Jeschke^{1,4}, Badiur Rahaman²,
Tanusri Saha-Dasgupta², Christian Buchsbaum³,
Martin U Schmidt³ and Roser Valentí¹

¹ Institut für theoretische Physik, Johann Wolfgang Goethe-Universität,
Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt/Main, Germany

² S N Bose National Centre for Basic Sciences, J D Block, Sector 3,
Salt Lake City, Kolkata 700098, India

³ Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johann Wolfgang
Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany
E-mail: jeschke@itp.uni-frankfurt.de

New Journal of Physics **9** (2007) 26

Received 30 October 2006

Published 13 February 2007

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/9/2/026

Abstract. Within a first principles framework, we study the electronic structure of the recently synthesized polymeric coordination compound Cu(II)-2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene (CuCCP), which has been suggested to be a good realization of a Heisenberg spin-1/2 chain with antiferromagnetic coupling. By using a combination of classical with *ab initio* quantum mechanical methods, we design on the computer reliable modified structures of CuCCP aimed at studying effects of Cu–Cu coupling strength variations on this spin-1/2 system. For this purpose, we performed two types of modifications on CuCCP. In one case, we replaced H in the linker by (i) an electron donating group (NH₂) and (ii) an electron withdrawing group (CN), while the other modification consisted of adding H₂O and NH₃ molecules in the structure which change the local coordination of the Cu(II) ions. With the *N*th order muffin tin orbital (NMTO) downfolding method, we provide a quantitative analysis of the modified electronic structure and the nature of the Cu–Cu interaction paths in these new structures and discuss its implications for the underlying microscopic model.

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

Contents

1. Introduction	2
2. Method	4
2.1. Determination of crystal structure	4
2.2. Electronic structure calculations	5
3. Results	6
3.1. Crystal structure	6
3.2. Electronic structure and effective Cu–Cu interactions	6
4. Summary	14
Acknowledgments	16
Appendix	16
References	18

1. Introduction

Low-dimensional quantum spin systems have been a subject of intensive research in recent decades, especially in solid state theory. The discovery in recent years of low-dimensional materials has allowed a direct comparison of experimental observations with theory predictions. Out of these studies, the need for available low-dimensional materials with a certain degree of tunability has emerged since tunability has the advantage of allowing a step by step understanding of the complexity of the materials. In this paper, we will focus on the search for and study of tunable low-dimensional materials. We will restrict ourselves to a particular class of systems, namely metalorganic compounds.

Metalorganic compounds formed by transition metal centres bridged with organic ligands are being intensively discussed in the context of new molecule-based magnets and electronic materials [1, 2]. They constitute a class of tunable materials partly due to their modular nature. The modular set-up has the advantage of allowing the modification of relevant subunits chemically without changing the subsequent crystal engineering. Substitution of organic groups and ligands in these systems plays the role of doping in the search for materials with the desired magnetic interaction strengths and charge carrier concentrations.

In the present study, we pursue these ideas from a theoretical point of view. We consider a computationally feasible combination of classical with quantum mechanical *ab initio* tools [3] in order to design and analyse new metalorganic compounds. As an example, we introduce systematic changes in existing metalorganic materials in order to achieve desirable electronic or magnetic properties in the modified new structures. Such study (i) allows for a gradual understanding of the properties of these low-dimensional systems (ii) provides a guide to systematic synthesis in the laboratory.

We focus our attention on the recently synthesized coordination polymer Cu(II)-2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene (CuCCP) [4] which, from susceptibility measurements [5], has been identified as a model system for a spin-1/2 Heisenberg chain with an antiferromagnetic exchange coupling constant of $J = 21.5$ K. The polymeric unit is shown in figure 1. This compound is a good starting point to study effects of coupling strength variation by appropriately introducing modifications on the linkers as well as changes on the Cu

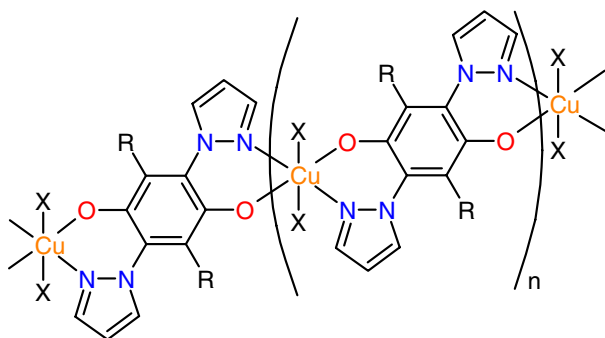


Figure 1. Polymeric unit of Cu(II)-2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene (CuCCP) ($X = \emptyset$, $R = H$). We will consider the substitutions $R = CN$ and $R = NH_2$ on the central benzene ring and the ligands $X = H_2O$ and $X = NH_3$.

coordination. Note that the coupling strength scale for this system is small compared e.g. to inorganic Cu oxides⁵ [6], where the couplings are more than one order of magnitude larger. Accordingly, in this study we will be expecting coupling strength variations in the range of one to a few tens of meV in energy.

The Cu–Cu interaction in this compound depends on the electronic nature of the linker. Its properties can be tuned smoothly and predictably by changing the substitution pattern R (see figure 1) of the central benzene ring (hydroquinone), or by introduction of additional ligands X at the Cu(II) ions. The substitution or introduction of additional ligands is expected to bring changes in the electronic properties of the compound. For example, it can change the magnitude of magnetic interactions between the Cu(II) centres in the spin chain via change in the charge density in the polymeric chain. It may change the effective inter-chain interactions, the one-dimensional nature of the original compound may thus be modified. It may even change the coordination and valence of the Cu(II) ions, which may induce changes in the transport properties along the one-dimensional chain by moving away from the Mott insulator at a half-filled Cu $3d_{x^2-y^2}$ orbital.

With the above ideas in mind, we first considered two possible H replacements in the central benzene ring: an NH_2 group, which acts as electron donating group, and a CN group, which acts as electron withdrawing group (see figure 1). Furthermore, extensive crystallization trials showed that crystallites of the Cu(II) polymer always contain lattice defects in high concentration. In many compounds, the Cu(II) ions are coordinated by six nitrogen or oxygen atoms instead of four ligands. The Cu(II) polymer is experimentally crystallized in a mixture of water and ammonia solvents, and it is likely that H_2O or NH_3 molecules are built into the crystal lattice. We have, therefore also considered the introduction of additional ligands like H_2O or NH_3 at the Cu(II) ions in our simulation study. In figure 1 and table 1, we give an account of these modified structures.

The paper is organized as follows: in section 2, we give an account of the computational methods considered in this study. In section 3, we present our results and discussion of the relaxed new crystal structures and the analysis of their electronic properties. Finally in section 4, we summarize our findings.

⁵ See e.g. the case of La_2CuO_4 with J values greater than 1000 K.

Table 1. Naming convention for the substitutions and ligands on the CuCCP coordination polymer considered in this study.

Short name	R	X
CuCCP	H	–
Cu(II)–NH ₂	NH ₂	–
Cu(II)–CN	CN	–
Cu(II)–H ₂ O	H	H ₂ O
Cu(II)–NH ₃	H	NH ₃

2. Method

The methods used in this study can be primarily categorized into two classes. Firstly, a class of methods has been used for the accurate structural determination of both the parent and the modified compounds. Once the structural aspects are decided, their electronic structures are calculated and analysed with another class of methods. Note that the understanding of a complex system and design of new compounds need a combination of several different methods, each being focused to deal with one specific aspect. In the following, we give a brief description of all the methods that we have employed.

2.1. Determination of crystal structure

In the absence of diffraction data, a method much used to *a priori* predict crystal structures, is the force field technique [7]–[12]. While such calculations are computationally fast, they rely on a classical ansatz and therefore miss all possible quantum mechanical effects, which are important for the description of the electronic structure. Quantum mechanical methods, on the other side, are computationally much more demanding, and they are, in this context, typically employed for two tasks: one is the local optimization after global optimization with force field methods. This has been reported for inorganic systems like NaCl or MgF₂ [13, 14] and for simple organic compounds like glycol C₂H₄(OH)₂ and glycerol C₃H₅(OH)₃ [15]. Another is for secondary computations like the determination of molecular geometries, electrostatic charges or for the calculation of intramolecular and intermolecular potential curves [16, 17].

In the present study, we used an effective way of designing reliable crystal structures which shares the advantages of both methods, namely the fast calculations with classical force field methods and the subsequent accurate quantum mechanical description with *ab initio* methods. We first created the modified structures on the basis of crystallographic databases [18] and the crystal structures were optimized by force field methods. In the second step, the structures were relaxed by *ab initio* quantum mechanical molecular dynamics [19] within the density functional theory (DFT) formalism until the forces on the atoms were less than a given threshold to ensure structure stability. Our study differs from the previous studies mentioned in the sense that using this approach, we succeeded in treating materials with large unit cells (of the order of 100 atoms) and complicated electronic structure (transition metal complexes) with sufficient accuracy.

All force field optimizations were performed using the program package Cerius2 [20]. We modified the Dreiding 2.21 [21] force field by introducing energy terms for the case of octahedrally coordinated metal ions. For the energy minimizations we used the modified Dreiding

force field with Gasteiger [22] charges. All structural models were based on the experimentally determined crystal structure of CuCCP [4]. The crystallographic symmetry of the structure models was maintained in all relaxations. The position of the Cu ion was kept fixed during all force field and quantum mechanical optimizations. The second step of quantum mechanical relaxations were performed by Car Parrinello (CP) *ab initio* molecular dynamics (AIMD) calculations [19] based on the projector augmented wave (PAW) method [23].⁶

2.2. Electronic structure calculations

We computed the electronic structure of the relaxed structures with the full potential linearized augmented plane wave basis (FPLAPW) as implemented in the Wien2k code [24]. Calculations were performed within the generalized gradient approximation (GGA) [25]. The choice of muffin-tin radii r_{MT} , k mesh and plane-wave cutoffs k_{max} were carefully tested. We considered a k mesh of $(8 \times 6 \times 5)$ in the irreducible Brillouin zone and a $Rk_{\text{max}} = 3.8$, which is reasonable for systems that contain hydrogen atoms.

It is well-known that local density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA) fails to describe the correct insulating ground state for a strongly correlated electron system, as is the case here. Introduction of missing correlation effects in a static mean-field like treatment as is done in the so-called LDA + U approach [26, 27], should give rise to the correct insulating state, as is supported by our calculations (not shown here). In the present paper, we are mainly interested in estimating the effective one-electron hopping interactions which are well described within LDA or GGA. In fact, the use of DFT calculations to understand the chemistry of correlated materials is a well established method [28].

Finally, in order to analyse the computed electronic structure and to extract an effective microscopic Hamiltonian, we derived quantitatively the Cu–Cu hopping integrals within the N th order muffin tin orbital (NMTO) *downfolding* technique [29, 30] as implemented in the Stuttgart code [31].⁷ The *downfolding* technique provides a useful way to derive few-orbital Hamiltonians starting from a complicated full LDA or GGA Hamiltonian by integrating out degrees of freedom which are not of interest. This procedure naturally takes into account the renormalization effect due to the integrated-out orbitals by defining energy-selected, effective orbitals which serve as Wannier-like orbitals for the few-orbital Hamiltonian in the *downfolded* representation. The method provides a first-principles way for deriving a few-band, tight-binding Hamiltonian of the form $H_{\text{TB}} = \sum_{ij} t_{ij}(c_i^\dagger c_j + \text{h.c.})$ for a complex system, where the t_{ij} define the effective hopping between the downfolded orbitals and c_i^\dagger (c_i) are electron creation (annihilation) operators on site i . This method has proved to be extremely successful for systems such as high- T_c cuprates [32], double perovskites [33] or low-dimensional inorganic quantum spin systems [34]–[38].

Such estimates of the effective hopping integrals are useful in defining the underlying low-energy magnetic model. More precisely, the one-electron effective Cu–Cu hopping integral, t can be related to the Cu–Cu magnetic exchange coupling interaction J via a second-order

⁶ We have performed non-spin polarized DFT calculations—in contrast to spin-polarized ones—for the structure relaxation since the energy associated with magnetism is much smaller than the cohesion energy and therefore, possible changes on the atomic positions due to the magnetic energy can be assumed to be negligible.

⁷ The calculations were checked for convergence within the two choices of basis sets (FPLAPW, NMTO).

perturbative treatment within the framework a many-body Hubbard-like model. Assuming that these couplings are antiferromagnetic and neglecting ferromagnetic contributions, J can be estimated as $J_{\text{AFM}} \approx 4t^2/U_{\text{eff}}$ where U_{eff} is the effective onsite Coulomb repulsion on the Cu site.

3. Results

3.1. Crystal structure

Dinnebier *et al* [4] reported the synthesis, and crystal structure determination of the CuCCP system obtained by layering a solution of 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene in CH_2Cl_2 with a solution of CuBr_2 in concentrated aqueous ammonia. The system crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with 27 atoms per unit cell. This compound tends to form independent polymeric chains consisting of deprotonated 2,5-bis(pyrazol-1-yl)-1,4-dihydroxybenzene molecules bridged by Cu(II) ions with a $3d^9$ configuration, which corresponds to a local spin-1/2. As shown in figure 2 the chain axes are oriented along the c -axis of the crystal and the copper ions are located at $(1/2, 1/2, 1/2)$, which is a centre of symmetry of the space group $P\bar{1}$. The Cu–Cu distance along the approximate a -axis is about 5.2 Å while along the other two axes it is close to 8 Å. These Cu(II) ions are coordinated in an almost square planar fashion by two (pyrazolyl) nitrogen atoms and two oxygen atoms of the deprotonated dihydroxybenzene groups.

The crystal structure was determined from x-ray powder diffraction data; consequently the overall structure and the arrangement of the chains are reliable, but the individual atomic positions had an accuracy of only about 0.3 Å. A DFT analysis of the forces [24] between the atoms shows that the experimentally determined CuCCP structure is still very unstable with forces of the order of 100 mRyd per a_B or more for some atoms. We have therefore relaxed the atomic positions keeping the Cu position fixed with the AIMD method described in subsection 2.1.

The Cu(II)– NH_2 polymer and the Cu(II)–CN polymer were generated from the CuCCP polymer, by substituting the two hydrogen atoms of the benzene rings by amino (NH_2) or cyano (CN) groups, respectively (see figure 1 and table 1). The Cu(II)– H_2O (Cu(II)– NH_3) polymer was constructed from the CuCCP polymer by adding two water molecules (ammonia molecules) as additional ligands to the Cu(II) ion (see figure 1 and table 1). In the original crystal structure the chains are quite densely stacked. The introduction of the H_2O (or NH_3) molecules would either lead to unrealistically short contacts to the neighbouring chains, or to a considerable increase of the distances between the chains, resulting in an unrealistically loosely packed structure. Therefore the crystal structures of the Cu(II)– H_2O and Cu(II)– NH_3 polymers were fully optimized, including an optimization of the lattice parameters. Moreover, in order to achieve a better packing of the Cu(II) polymer chains with a favourable lattice energy, the Cu(II) chains shifted in the optimization process both sideways as well as along the chain direction with respect to each other. The resulting unit cell parameters are shown in table 2.

All the modified structures were relaxed in the second step with the AIMD method until the forces on the atoms were sufficiently small to ensure stability of the quantum mechanical calculations. In the appendix, we present the relaxed structural data of all the modified structures.

3.2. Electronic structure and effective Cu–Cu interactions

3.2.1. CuCCP. In figure 3, we present the band structure for the relaxed CuCCP where the Cu d band character is shown by bars on the right side. The band characters are given in the

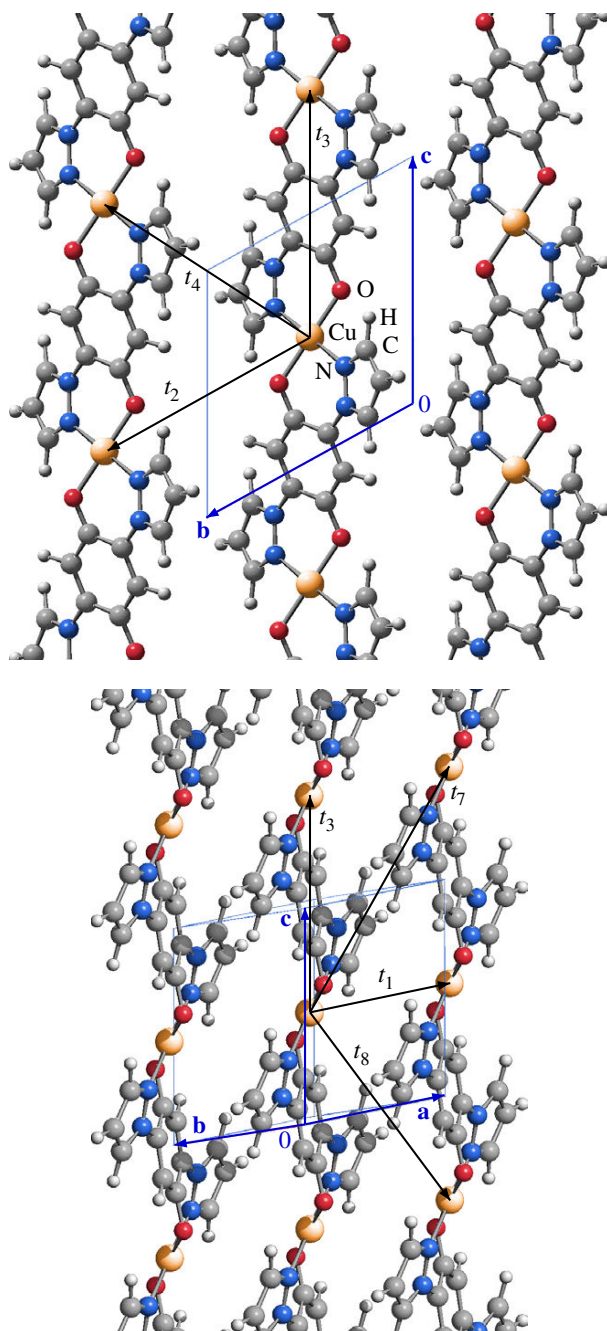
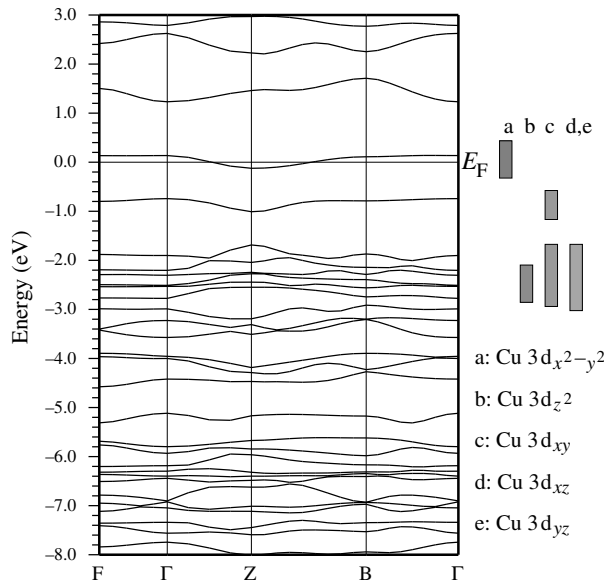


Figure 2. Crystal structure of the CuCCP polymer in two different orientations. The unit cell is shown in the figures (vectors **a**, **b** and **c**). Note the arrangements of the Cu chains along the c -direction. The various Cu–Cu interaction paths t_i have been also drawn where the index $i = 1, 2, 3, 7, 8$ denotes the i th nearest neighbour.

Table 2. Lattice parameters for the experimental crystal structure CuCCP and models Cu(II)-H₂O and Cu(II)-NH₃, optimized with force field methods.

Structure	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$
CuCCP exp	5.172	7.959	8.230	118.221	91.520	100.148	291.47
Cu(II)-H ₂ O	5.234	11.249	8.072	117.611	68.822	127.155	330.43
Cu(II)-NH ₃	5.459	11.597	8.349	118.423	68.840	130.883	350.49

**Figure 3.** Band structure for the relaxed Cu(II) polymer CuCCP in the GGA approximation along the path [39] $F(0, 1, 0)$ – $\Gamma(0, 0, 0)$ – $Z(0, 0, 1)$ – $B(0.99, -0.13, 0)$ – $\Gamma(0, 0, 0)$ in units of $\pi/a, \pi/b, \pi/c$. The bars indicate the dominant band character in the local coordinate frame of Cu (see text for explanation).

local coordinate frame of Cu which is defined with the local z -direction pointing from the Cu to out-of-plane N atom in the next layer and the y -direction pointing from the Cu to in-plane O atom. Cu is in a $3d^9$ configuration, with all d bands occupied except for the last band which is half-filled. GGA predicts a metallic behaviour for this system. As mentioned previously, inclusion of on-site electronic correlation within LDA + U opens a gap between a lower occupied Hubbard band and an upper unoccupied Hubbard band and the system is described as a Mott–Hubbard insulator. Since the O–Cu–N angle in the CuO_2N_2 plane is not exactly 90° , the various Cu d degrees of freedom defined with respect to the local coordinate frame mentioned above show slight admixtures. In particular, the Cu $d_{x^2-y^2}$ dominated band crossing the Fermi level has also small contributions from Cu d_{yz} degrees of freedom which arise from the distorted geometry.

From the dispersion of the Cu d band at the Fermi level, we confirm the one-dimensionality of the structure. The paths F – Γ and B – Γ which correspond to the inter-chain paths are almost

Table 3. Values for the Cu–Cu hopping integrals calculated with the NMTO downfolding method for the relaxed CuCCP, Cu(II)–NH₂ and Cu(II)–CN structures. The values are given in meV. The subscripts $i = 1, 2, 3, 7, 8, 12$ denote the i th nearest neighbours. See figure 2. Only the hopping integrals having values larger than or equal to one tenth of a meV have been shown.

Path	CuCCP	Cu(II)–NH ₂	Cu(II)–CN
t_1	4	9	22
t_2	8	3	0
t_3	79	88	68
t_7	5	1	9
t_8	3	8	8
t_{12}	0	0	9

dispersionless and the intrachain Γ –Z–B path shows a cosine-like behaviour. A quantitative analysis of the various hopping integrals obtained with the downfolding procedure, by keeping only the Cu $d_{x^2-y^2}$ degrees of freedom active and integrating out all the rest within the NMTO framework, is given in the first column of table 3. The various interaction paths are as shown in figure 2. The largest hopping integral t_3 is along the chain (see figure 2), while all other hoppings are almost an order of magnitude smaller.

3.2.2. Cu(II)–NH₂ and Cu(II)–CN. In order to have a quantitative account of the structural changes that the polymer system undergoes under the various substitutions, we define the angle between the vector perpendicular to the CuO₂N₂ plane and the vector perpendicular to the benzene ring as the tilting angle ϑ . The substitution of H by NH₂ groups or CN groups in the benzene rings induces a tilting from $\vartheta = 34.9^\circ$ in CuCCP to $\vartheta = 37.3^\circ$ in Cu(II)–NH₂ and $\vartheta = 36.3^\circ$ in Cu(II)–CN.

In figures 4 (a) and (b), we present the FPLAPW orbital resolved DOS for the Cu(II)–NH₂ and the Cu(II)–CN within the GGA approximation. Shown is the contribution to the total DOS of Cu, O, N, C and the groups NH₂ and CN. While some changes in the detailed shape of the DOS for Cu, O, N and C between figures 4 (a) and (b) are observed, the most important effect is the different electronic nature of the NH₂ and CN groups. Figure 4 (c) shows the contribution of these groups at the Fermi surface. The CN group bands are deep down into the valence band while the NH₂ group has appreciable contribution near the Fermi level, which indicates its involvement in the effective interaction paths between copper atoms. We will see this more clearly in the plot of the NMTO-Wannier orbitals to be discussed later in this section.

In figure 5, we show a comparison of the band structure for the relaxed CuCCP, Cu(II)–NH₂ and the Cu(II)–CN polymers in the energy range $[-0.25 \text{ eV}, 0.25 \text{ eV}]$ where only the Cu $d_{x^2-y^2}$ dominated band is involved. Though the basic nature of the dispersion remains the same upon substitution, the details however do change. NH₂ seems to be the most effective substitution to increase the intrachain Cu–Cu interaction (the bandwidth widens along the Γ –Z–B path for the Cu(II)–NH₂ system). The CN substitution, on the other hand, reduces this interaction (note the bandwidth narrowing along the Γ –Z–B path for the Cu(II)–CN system). The substitution process also enhances certain interchain couplings. The almost dispersionless behaviour along F– Γ and B– Γ becomes more dispersive. Description of such fine and subtle changes needs some

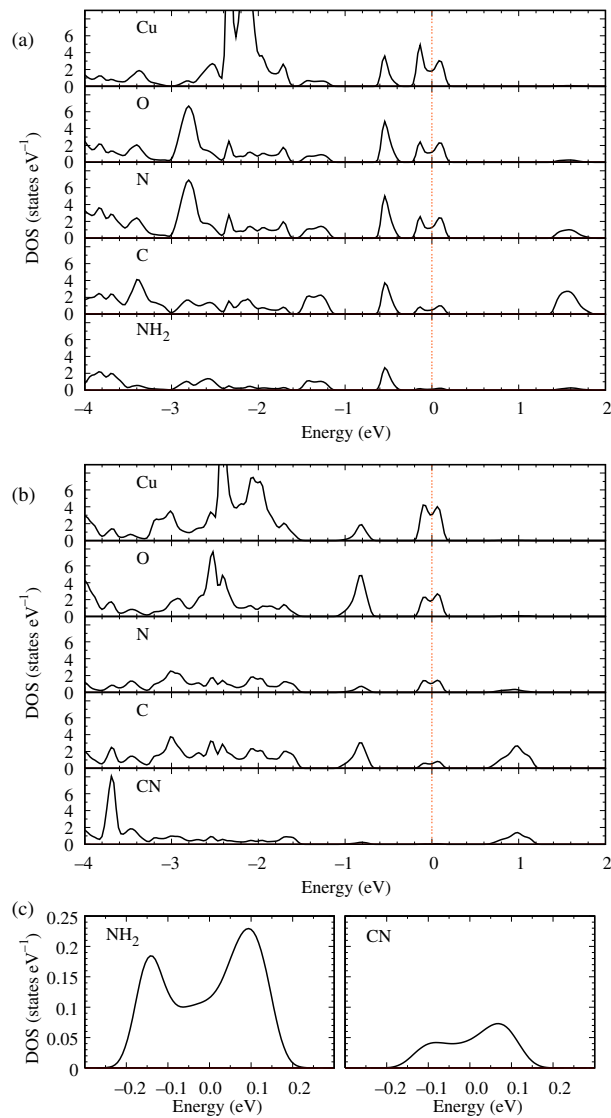


Figure 4. Orbital resolved DOS for (a) Cu(II)-NH₂ and (b) Cu(II)-CN. Panel (c) shows the comparison of the contribution of the NH₂ and CN groups to the DOS at E_F in a blown up scale.

quantitative measures which can be best described by the changes in effective Cu-Cu hoppings. This is shown in table 3, where the hopping integrals obtained by the NMTO downfolding method are shown. Note that the t_1 hopping for the Cu(II)-CN system along the crystallographic a -direction is enhanced by a factor of 4.5. Similarly, t_7 and t_8 hopping terms for the Cu(II)-CN system between neighbouring Cu chains in the b -direction (see figure 2) are almost 2-3 times larger compared to that of the CuCCP system. The long-ranged t_{12} hopping parameter between neighbouring chains along the a -axis also attains appreciable enhancement compared to a vanishingly small value for the CuCCP system. Similarly, t_1 and t_8 hoppings are enhanced for the NH₂ substitution by factors of $\approx 2-3$. Among all the hoppings, only t_2 shows the exception of

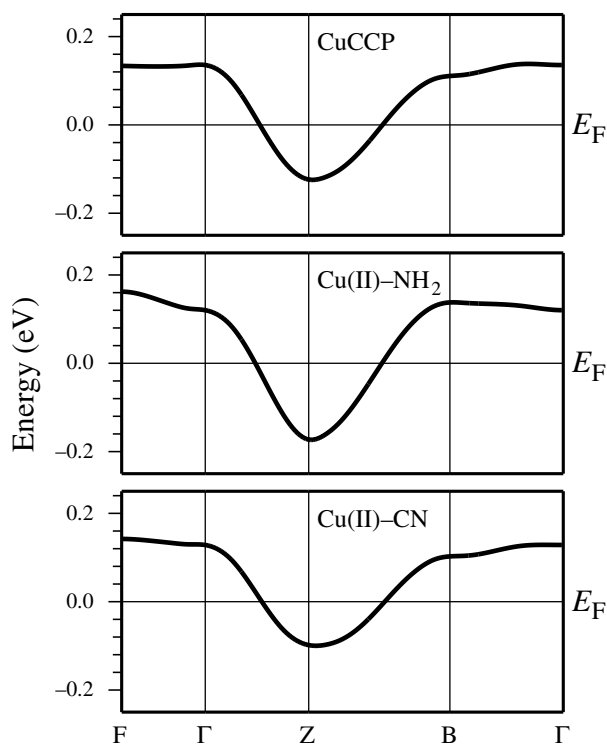


Figure 5. Comparison between the band structures for (from top to bottom) the relaxed CuCCP, Cu(II)–NH₂ and Cu(II)–CN respectively.

being systematically decreased upon substitution. The predominant hopping, t_3 is enhanced in the Cu(II)–NH₂ system and reduced in the Cu(II)–CN system as already predicted from bandwidth arguments.

A very helpful tool to understand the origin of these changes is the plot of effective Cu Wannier orbitals. In figure 6, we show the Wannier orbitals for the three Cu(II) systems presented so far. The plotted Wannier orbitals are obtained with the NMTO downfolding technique as introduced in subsection 2.2.

The effective Cu Wannier orbital has the expected Cu $d_{x^2-y^2}$ symmetry at the central Cu site while the tails sitting at other sites are shaped according to the symmetries of the various integrated out orbitals like the rest of the Cu d orbitals, O p, N p or C p. Note that the Cu d, O p and N p antibonding orbitals in the basic CuN₂O₂ square plaquette remain similar in all three cases but the effective orbital distribution in the benzene ring is markedly different. The changes are most prominent for the NH₂ substituted case with the tails attaining appreciable weight at the sites in the benzene ring. We also notice the occurrence of weight at the NH₂ assembly which is in accordance with the orbital resolved DOS study (see figure 4). This leads to an enhancement in both intra- and some interchain Cu–Cu interactions, caused by the larger overlap of the effective orbitals. The enhancement happens via two different routes: one is due to the different tilting of the benzene ring compared to the original compound and the other one is the opening of additional interaction paths via the NH₂ group which enhances the intrachain as well as interchain interactions t_1 and t_8 as can be seen in the quantitative estimates of the hopping interactions in table 3. In the case of the CN substitution, the opening of an additional

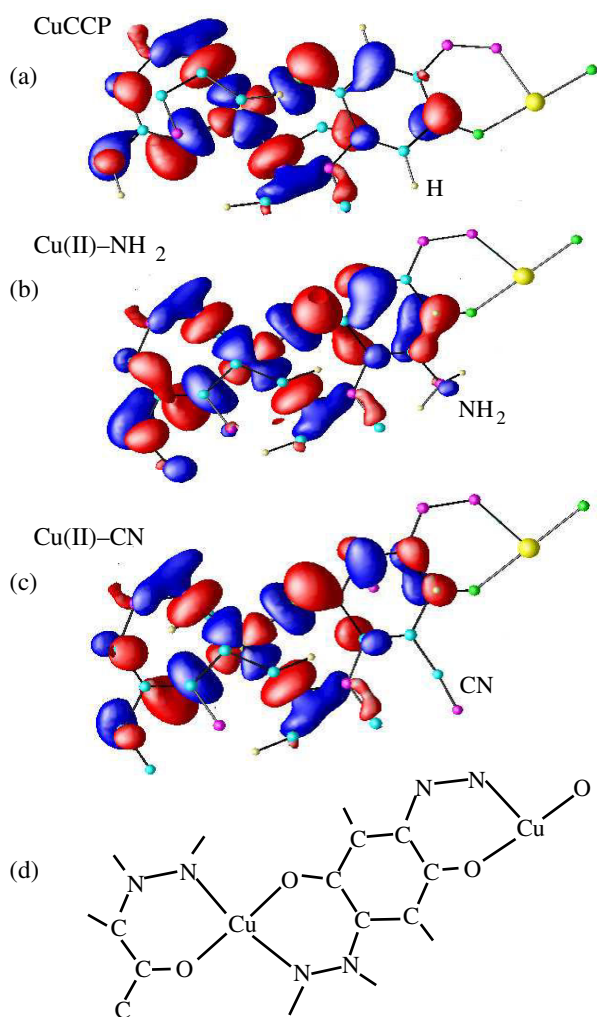


Figure 6. Cu Wannier functions for (a) the relaxed CuCCP polymer, (b) the Cu(II)-NH₂ polymer, and (c) the Cu(II)-CN polymer. (d) Indicates the atom positions common to (a)–(c). The N–C–C–C–H chain of atoms appearing above the Wannier function belongs to the next layer.

intrachain pathway is absent, which is reflected in the reduced intrachain (t_3) hopping interaction. However the mechanism via the tilting of the benzene ring is still operative which is seen in the enhancement of several interchain couplings, especially t_1 .

Relating the magnetic coupling interaction J with the effective hopping interaction t via a relationship $J_{\text{AFM}} \approx 4t^2/U_{\text{eff}}$, as discussed in subsection 2.2, and choosing U_{eff} to be 5 eV⁸, we obtain the nearest-neighbour coupling for the CuCCP system to be $J_{\text{AFM}} \approx 58$ K which is somewhat larger than the experimental estimate [5] obtained by fitting susceptibility data to an effective nearest-neighbour Heisenberg model, but remains of the same order of magnitude.

⁸ Note that this is a very rough U_{eff} estimate since we have here Cu surrounded by two O and two N atoms and the Cu–Cu path is via a complicated organic linker. Typical values of U_{eff} for Cu oxides are 4–6 eV.

Table 4. Values for the Cu–Cu hopping integrals calculated with the NMTO downfolding method for the relaxed CuCCP, Cu(II)-H₂O and Cu(II)-NH₃ structures. The values are given in meV. The subscripts $i = 1, 2, 3, 7, 8, 12$ denote the i th nearest neighbours. See figure 2.

Path	CuCCP	Cu(II)-H ₂ O	Cu(II)-NH ₃
t_1	4	8	11
t_2	8	7	5
t_3	79	57	22
t_7	5	1	1
t_8	3	0	0
t_{12}	0	0	0

The J_{AFM} values estimated for Cu(II)-NH₂ and Cu(II)-CN systems are $J_{\text{AFM}} \approx 72$ K and ≈ 43 K respectively.

3.2.3. Cu(II)-H₂O and Cu(II)-NH₃. In our second set of modifications, we introduce two kinds of ligands, H₂O and NH₃ in the CuCCP system in the way presented in subsection 3.1. Our goal is to study the effect of H₂O and NH₃ satellites on the CuCCP structure as well as to search for possible routes to change the Cu coordination from planar to octahedral. As explained in subsection 3.1, in order to obtain realistic structures, the optimization with the force field method was done without keeping the original cell fixed, since that would force very short intermolecular distances between the H₂O (NH₃) moieties and the neighbouring chains. The force field optimized structures (see table 2) and subsequently relaxed with AIMD are characterized by Cu–O (O of the H₂O molecule) distances of $d_{\text{CuO}} = 2.17$ Å while the Cu–O and Cu–N in-plane distances are $d_{\text{CuO}} = 1.99$ Å and $d_{\text{CuN}} = 2.01$ Å, respectively. This corresponds to a distorted octahedron elongated along the Cu–H₂O direction. For the case of the NH₃ ligands the Cu–N (N of the NH₃ molecule) distances are $d_{\text{CuN}} = 2.14$ Å, while the Cu–O and Cu–N in-plane distances are $d_{\text{CuO}} = 2.02$ Å and $d_{\text{CuN}} = 2.03$ Å, also giving rise to an elongated octahedron along the Cu–NH₃ direction. The ligands close to the Cu(II) centre also induce a tilting of the benzene rings with respect to the CuO₂N₂ plane. From the initial angle of $\vartheta = 34.9^\circ$ in CuCCP the tilting due to the H₂O ligand is quite significant, leading to $\vartheta = 42.9^\circ$ in Cu(II)-H₂O. The NH₃ molecule, by contrast, leads to a lowering of this angle to $\vartheta = 31.8^\circ$ in Cu(II)-NH₃.

In order to quantify the effect of the H₂O and NH₃ ligands on the electronic properties of CuCCP, we show in table 4 the values of the Cu–Cu hopping integrals calculated with the NMTO downfolding method where the hopping parameters for the original CuCCP have been included for comparison. Note that the intrachain Cu–Cu coupling is reduced by a factor of 1.5–3.5 with the inclusion of both ligands. The reduction is especially significant with NH₃. The only Cu–Cu interchain path that is enhanced is t_1 which is between Cu in nearest-neighbour chains and has its origin in the hydrogen bonds between the H of the H₂O (NH₃) molecule and the O of the hydroquinone fragments in the chains. Therefore, apart from these hydrogen bonds, the introduction of ligands isolates the Cu ions considerably.

In the Wannier orbital plot in figures 7 and 8, we can see that the distorted octahedral environment of the Cu in the Cu(II)-H₂O and Cu(II)-NH₃ structures induces very little mixing of the Cu d_{z^2} orbital to the predominant $d_{x^2-y^2}$. Also note the little contribution of weight in the hydroquinone ring, in contrast to the previously discussed systems (see figure 6) which is a

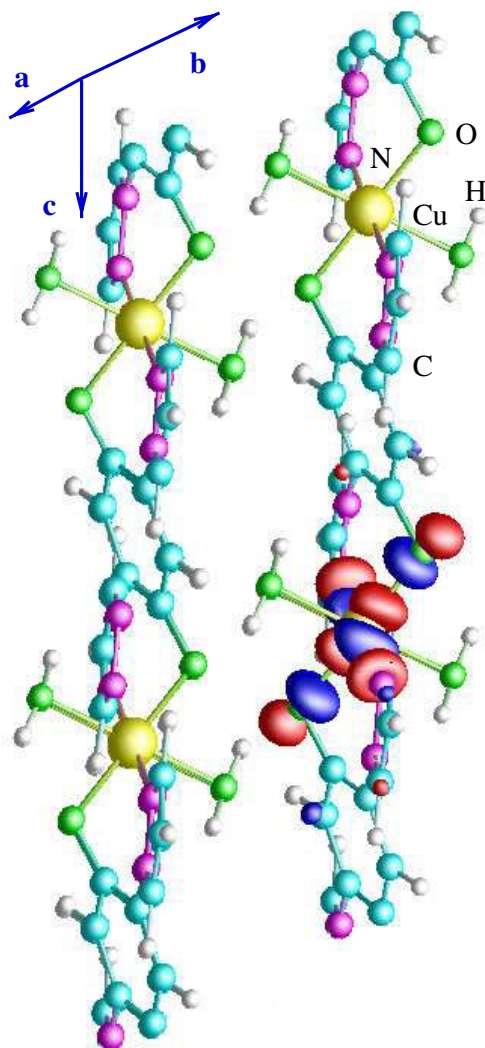


Figure 7. Cu Wannier functions for the Cu(II)–H₂O system.

manifestation of the isolated nature of Cu in these structures. The inclusion of the H₂O and NH₃ satellites, however, changes the Cu coordination only marginally from four in the direction of six, as opposed to our original motivation for the addition of H₂O and NH₃ ligands. Cu remains in the oxidation state of almost 2+ as observed in our calculations. While the GGA calculations give a metallic behaviour with a half-filled predominantly $d_{x^2-y^2}$ Cu band, inclusion of correlation effects with LDA + U drive the system to an insulating state. Therefore the system will remain an insulator.

4. Summary

In search of low-dimensional quantum spin systems with tunable properties, we have proposed and analysed within an *ab initio* framework and using a combination of different computational methods various chemical modifications to the Cu-based polymeric coordination compound

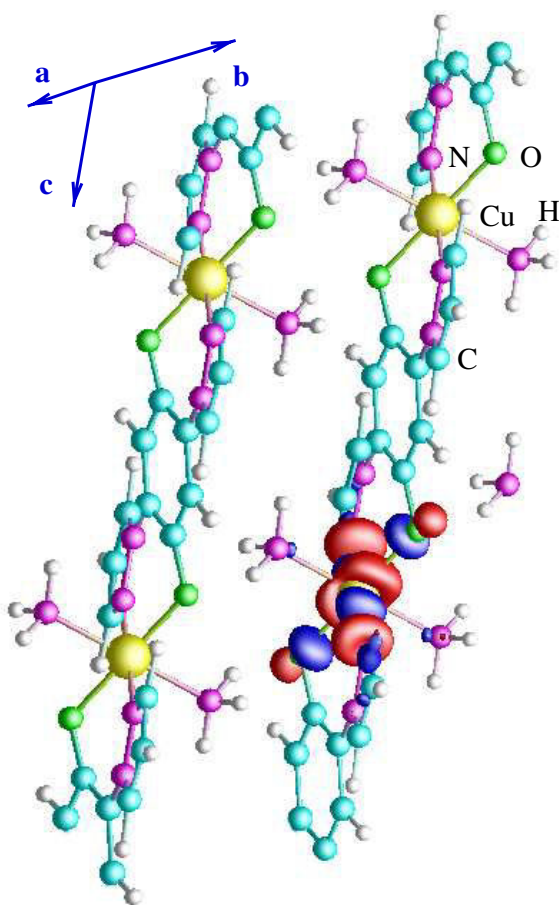


Figure 8. Cu Wannier functions for the Cu(II)–NH₃ system.

CuCCP. Our goal has been to tune in a controlled way the magnetic interactions between Cu centres and to test the efficiency and feasibility of the combination of methods proposed here. We pursued two ways of modifying the original CuCCP structure; by changing the substitution pattern in the linker (hydroquinone) and by adding ligands to the system. Following the first scheme, we considered two possible H substitutions in the hydroquinone; an electron donating group (NH₂) and an electron withdrawing group (CN). For the second scheme, we considered structures with H₂O and NH₃ ligands. Out of our study, we conclude that the NH₂ substitution in the hydroquinone is the most effective in order to enhance the intrachain Cu–Cu interaction in CuCCP while the CN substitution induces and enhances the interchain interactions in the system which were either absent or very weak in the original CuCCP compound. In contrast, the inclusion of H₂O or NH₃ ligands has the effect of isolating the Cu ions.

The effects observed in this study are small, mainly due to the fact that the coupling constants in these metalorganic materials are weak. On the other hand, these systems are, due to the smallness of the coupling constants, of special interest since application of moderate magnetic fields or pressure can drive the system to a phase transition. These systems can be described as Mott–Hubbard insulators and possibly under application of pressure a metal–insulator transition could be induced. This will form the basis of future studies.

Table A1. Fractional atomic coordinates of non-equivalent atoms in the CuCCP relaxed structure. For the lattice parameters, see table 2.

Atom	x	y	z
Cu	0.5000	0.5000	0.5000
O2	0.4581	0.3495	0.6187
C3	0.4745	0.4243	0.7998
C4	0.6696	0.5869	0.9293
C5	0.0331	0.7729	0.6797
C6	0.2206	0.8455	0.8363
C7	0.1024	0.7795	0.9497
C8	0.6971	0.6615	0.1203
N9	0.8576	0.6739	0.8610
N10	0.8109	0.6692	0.6956
H11	0.1732	0.7923	0.0815
H12	0.4193	0.9317	0.8607
H13	0.0456	0.7875	0.5549
H14	0.8471	0.7919	0.2121

Finally, we believe that the combination of methods presented in the manuscript is efficient for studying the properties of complex systems *per se*, and that the computer-designing procedure that we have employed in the present study provides a plausible route for manipulating properties related to low-dimensional quantum spin systems in general.

Acknowledgments

We thank M Wagner for useful discussions and T Kretz for providing the information about aminophenol and *o*-cyanophenol. This study was financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through the Forschergruppe FOR 412 and HOJ gratefully acknowledges support from the DFG through the Emmy Noether Program. We gratefully acknowledge support by the Frankfurt Center for Scientific Computing. TSD and BR acknowledge collaboration with the MPG-India partnergroup program.

Appendix

We present here the AIMD relaxed structural data of the various Cu(II) polymers. Other than CuCCP, the rest are computer designed.

In table A1, we show the fractional atomic positions of the CuCCP polymer obtained after the relaxation of the system. The resulting distances between the atoms after the optimization are closer to the standard values found in [40] but differ from the values for the distances in the experimental compound [4].

In table A2, we present the relative atomic positions obtained after relaxation for Cu(II)–CN. The cell parameters were fixed during relaxation, and the only change observed was the tilting of the hydroquinone ring as a consequence of the upward movement of the pyrazolyl rings.

In table A3 we show the same, but for Cu(II)–NH₃.

The structural data for the Cu(II)–NH₂ and Cu(II)–H₂O systems have already been presented in [3].

Table A2. Fractional atomic positions of non-equivalent atoms in Cu(II)–CN obtained with the PAW method. For the lattice parameters, see table 2 (same as CuCCP).

Atom	x	y	z
Cu	0.5000	0.5000	0.5000
O2	0.4559	0.3460	0.6195
C3	0.4823	0.4252	0.7998
C4	0.6795	0.5881	0.9253
C5	0.0384	0.7593	0.6620
C6	0.2349	0.8314	0.8139
C7	0.1239	0.7694	0.9310
C8	0.6944	0.6601	0.1182
C9	0.1030	0.1811	0.7598
N10	0.8687	0.6739	0.8553
N11	0.8152	0.6676	0.6880
N12	0.9162	0.0575	0.6788
H13	0.2104	0.7793	0.0570
H14	0.4353	0.9135	0.8323
H15	0.0493	0.7681	0.5346

Table A3. Fractional atomic positions of non-equivalent atoms in Cu(II)–NH₃ obtained with the PAW method. For the lattice parameters, see table 2.

Atom	x	y	z
Cu	0.5000	0.5000	0.5000
O2	0.4679	0.3798	0.6285
C3	0.4786	0.4444	0.8064
C4	0.6761	0.6148	0.9103
C5	0.0881	0.8540	0.6283
C6	0.2867	0.9709	0.7753
C7	0.1520	0.8949	0.9023
C8	0.6932	0.6630	0.0956
N9	0.8861	0.7410	0.8310
N10	0.8489	0.7159	0.6631
H11	0.2228	0.9402	0.0374
H12	0.4977	0.0958	0.7892
H13	0.0972	0.8601	0.4997
H14	0.8313	0.7917	0.1793
N15	0.8587	0.4701	0.3123
H16	0.7612	0.3507	0.2812
H17	0.0789	0.5407	0.3673
H18	0.9088	0.4872	0.1907

References

- [1] Kahn O and Martinez C J 1998 *Science* **279** 44
- [2] Postnikov A V, Kortus J and Pederson M R 2004 *Psi-k Newsletter* no. 61, p 127
- [3] Jeschke H O, Salguero L A, Valentí R, Buchsbaum C, Schmidt M U and Wagner M 2007 *C. R. Chim.* at press doi: 10.1016/j.crci.2006.06.007
- [4] Dinnebier R, Lerner H W, Ding L, Shankland K, David W I F, Stephens P W and Wagner M 2002 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** 310
- [5] Wolf B *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 092403
- [6] Singh R R P, Fleury P A, Lyons K B and Sulewski P E 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2736
- [7] Schmidt M U and Englert U 1996 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996** 2077
- [8] Verwer P and Leusen F J J 1998 *Rev. Comput. Chem.* **12** 327
- [9] Mooij W T M, van Eijck B P, Price S L, Verwer P and Kroon J 1998 *J. Comput. Chem.* **19** 459
- [10] Lommerse J P M *et al* 2000 *Acta Cryst. B* **56** 697
- [11] Motherwell W D S *et al* 2002 *Acta Cryst. B* **58** 647
- [12] Day G M *et al* 2005 *Acta Cryst. B* **61** 511
- [13] Schön J C and Jansen M 2001 *Z. Krist.* **216** 307
- [14] Schön J C and Jansen M 2001 *Z. Krist.* **216** 361
- [15] van Eijck B P, Mooij W T M and Kroon J 2001 *J. Comput. Chem.* **22** 805
- [16] Mooij W T M, van Duijnefeldt F B, van de Rijdt J G C M and van Eijck B P 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9872
- [17] Mooij W T M, van Eijck B P and Kroon J 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9883
- [18] 2005 *Cambridge Structural Database* (Cambridge, England: Cambridge Crystallographic Data Centre)
- [19] Car R and Parrinello M 1985 *Phys. Rev. B* **55** 2471
- [20] 2003 *Cerius2, Version 4.9* (Cambridge, UK: Accelrys)
- [21] Mayo S L, Olafson B D and Goddard W A III 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 8897
- [22] Gasteiger J and Marsili M 1980 *Tetrahedron* **36** 3219
- [23] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [24] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* ed K Schwarz (Wien, Austria: Techn. University) ISBN 3-9501031-1-2
- [25] Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [27] Petukhov A G, Mazin I I, Chioncel L and Lichtenstein A I 2003 *Phys. Rev. B* **67** 153106
- [28] Pavarini E, Yamasaki A, Nuss J and Andersen O K 2005 *New J. Phys.* **7** 188
- [29] Andersen O K, Saha-Dasgupta T and Ezhov S 2003 *Bull. Mater. Sci.* **26** 19
- [30] Andersen O K and Saha-Dasgupta T 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16219
- [31] Andersen O K, Saha-Dasgupta T, Ezhov S, Tsetseris L, Jepsen O, Tank R W, Arcangeli C and Krier G 2001 *Psi-k Newsletter* no. 45, pp 86–119
- [32] Pavarini E, Dasgupta I, Saha-Dasgupta T, Jepsen O and Andersen O K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 047003
- [33] Sarma D D, Mahadevan P, Saha-Dasgupta T, Ray S and Kumar A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2549
- [34] Valentí R, Saha-Dasgupta T, Alvarez J V, Pozgajcic K and Gros C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5381
- [35] Valentí R and Saha-Dasgupta T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144445
- [36] Valentí R, Saha-Dasgupta T and Gros C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054426
- [37] Saha-Dasgupta T and Valentí R 2002 *Europhys. Lett.* **60** 309
- [38] Valentí R, Saha-Dasgupta T, Gros C and Rosner H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 245110
- [39] Bradley C J and Cracknell A P 1972 *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups* (Oxford: Oxford University Press)
- [40] Allen F H, Kennard O, Watson D G, Brammer L, Orpen A G and Taylor R 1987 *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987** 1

Mit 70 muss man damit rechnen, aus biologischen Gründen vertragsbrüchig zu werden.

(Loriot)

C Lebenslauf

Persönliche Daten

Christian Buchsbaum
Kallestraße 3
60488 Frankfurt am Main
Geb. am 19. 09. 1974 in Frankfurt am Main

Schulbildung

08/1981–06/1985 Günderode-Schule (Grundschule) in Frankfurt am Main
08/1985–06/1995 Goethe-Gymnasium in Frankfurt am Main (Leistungskurse Mathematik und Englisch)

Zivildienst

08/1995–09/1996 Zivildienst

Studium und berufliche Tätigkeiten

10/1996–03/1997 Studium der Informatik an der Universität Frankfurt am Main
04/1997–07/2001 Studium der Chemie an der Universität Frankfurt am Main
08/2001–01/2002 Maschinenführer bei Wetropa GmbH & Co. KG, Mörfelden-Walldorf
02/2002–08/2003 Fleischverkäufer bei Bioland-Fleischerei, Frankfurt am Main
09/2003 Wiederaufnahme des Chemie-Studiums
10/2003–03/2004 Diplomarbeit mit dem Titel „Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen organischer Pigmente“, Gesamtnote 1,7
04/2004–06/2008 Promotion mit dem Thema „Kristallstrukturbestimmung organischer Pigmente aus Röntgen-Pulverdaten und Kristallstrukturmodellierung niedrig-dimensionaler Festkörper mit Kraftfeld-Methoden“
10/2006–03/2008 Lehrauftrag Chemie an der Fachhochschule Gießen–Friedberg
07/2008–06/2009 Produktmanager ICSD bei FIZ Karlsruhe
07/2009–07/2011 Fortsetzung der Promotion

C.1 Vollständige Auflistung der eigenen Veröffentlichungen

C.1.1 Eigene Veröffentlichungen

- [CB1] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen“, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 1335–1340.
- [CB2] M. U. Schmidt, D. W. M. Hofmann, C. Buchsbaum, H. J. Metz, „Crystal Structures of Pigment Red 170 and Derivatives, as Determined by X-ray Powder Diffraction“, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1313–1317.
- [CB3] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, J. M. Schnorr, D. W. M. Hofmann, M. Ermrich, „Pigment Orange 5: crystal structure determination from a non-indexed X-ray powder diagram“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, *222*, 30–33.
- [CB4] M. U. Schmidt, S. Brühne, A. K. Wolf, A. Rech, J. Brüning, E. Alig, L. Fink, C. Buchsbaum, J. Glinnemann, J. van de Streek, F. Gozzo, M. Brunelli, F. Stowasser, T. Gorelik, E. Mugnaioli, U. Kolb, „Electron diffraction, X-ray powder diffraction and pair-distribution-function analyses to determine the crystal structures of Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}N_5O_9$ “, *Acta Crystallographica Section B* **2009**, *65*, 189–199.
- [CB5] M. U. Schmidt, J. Brüning, C. Buchsbaum, E. Alig, L. Fink, „Crystal-structure determination of the fluorescent bisazomethine pigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ from X-ray powder data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2007**, *222*, 539–545.
- [CB6] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Rietveld refinement of a wrong crystal structure“, *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63*, 926–932.
- [CB7] M. U. Schmidt, C. Buchsbaum, „Structure determination of 6,6'-bis(trifluoromethyl)-thiazine-indigo from laboratory powder data and lattice-energy minimisation“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2008**, *223*, 418–423.
- [CB8] C. Buchsbaum, E. F. Paulus, M. U. Schmidt, „Crystal Structures of Thiazine-Indigo Pigments, Determined from Single-Crystal and Powder Diffraction Data“, *Zeitschrift für Kristallographie* **2011**, *226*, 822–831.
- [CB9] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, B. Rahaman, C. Buchsbaum, V. Pashchenko, M. U. Schmidt, T. Saha-Dasgupta, R. Valentí, „Microscopic modeling of a spin crossover transition“, *New Journal of Physics* **2007**, *9*, 448.
- [CB10] H. O. Jeschke, L. A. Salguero, R. Valentí, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, M. Wagner, „Classical and ab initio preparation of reliable structures for polymeric coordination compounds“, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 82–88.
- [CB11] L. A. Salguero, H. O. Jeschke, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, R. Valentí, „Cu-based metalorganic systems: an ab initio study of the electronic structure“, *New Journal of Physics* **2007**, *9*, 26.

C.1.2 Veröffentlichungen außerhalb dieser Dissertation

- [V1] C. Buchsbaum, S. Höhler-Schlimm, S. Rehme in *Data Mining in Crystallography*, (Hrsg.: D. W. M. Hofmann, L. N. Kuleshova), Structure and Bonding, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, **2010**, Kap. 2, S. 37–58.
- [V2] E. F. Paulus, W. Joswig, V. Bohmer, M. Saadioui, J. Angelkort, N. Buchsbaum, J. Djanhan, N. Gumann, M. Peters, Q. C. Ton, „Crystal structure of 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-ditosyloxytetrathiacalix[4]arene dichloromethane, $C_{54}H_{60}O_8S_6 \cdot 2CH_2Cl_2$ “, *Zeitschrift für Kristallographie – New crystal Structures* **2002**, 217, 398–400.

C.1.3 Posterbeiträge

- [Po1] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Bestimmung der Fehlordnung von 6,6'-Bis(trifluormethyl)-Thiazin-Indigo aus Röntgen-Pulverdaten“, *16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2008**.
- [Po2] S. Brühne, L. Fink, J. van de Streek, M. Brunelli, J. Brüning, J. Glinnemann, F. Stowasser, C. Buchsbaum, E. Alig, M. Schmidt, „Atompaarverteilungsfunktion, PDF, von Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}O_9N_5$ “, *16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2008**.
- [Po3] L. Fink, M. U. Schmidt, S. Brühne, J. Glinnemann, C. Buchsbaum, J. Brüning, J. van de Streek, A. Rech, E. Alig, A. Wolf, F. Stowasser, T. Gorelik, U. Kolb, M. Brunelli, „Strukturlösung von Pigment Yellow 213, $C_{23}H_{21}O_9N_5$, mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung“, *16. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2008**.
- [Po4] J. Brüning, E. Alig, C. Buchsbaum, J. van de Streek, M. U. Schmidt, „Crystal structure determinations of fluorescent organic pigments from X-ray powder data“, *EPDIC 2008* **2008**.
- [Po5] C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Rietveld-Verfeinerungen falscher Kristallstrukturen“, *15. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2007**.
- [Po6] C. Buchsbaum, J. M. Schnorr, M. U. Schmidt, „Bestimmung der Kristallstruktur von 6,6'-(CF_3)₂-Thiazin-Indigo aus Labor-Pulverdaten“, *14. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2006**.
- [Po7] J. Brüning, C. Buchsbaum, E. Alig, L. Fink, M. U. Schmidt, „Kristallstrukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten: Das gelbe Fluoreszenzpigment $C_{36}H_{26}N_4O_4$ “, *14. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2006**.
- [Po8] C. Schauerte, C. Buchsbaum, L. Fink, D. W. M. Hofmann, M. U. Schmidt, J. Knipping, R. Boese, „Crystal structures of *trans*- and *cis*-octenes“, *XX Congress of the International Union of Crystallography* **2005**.
- [Po9] J. Brüning, J. E. Djanhan, M. Bolte, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Crystal structures of fluorescent bisazomethine pigments“, *XX Congress of the International Union of Crystallography* **2005**.

- [Po10] L. A. Salguero, H. O. Jeschke, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, R. Valentí, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, M. Wagner, „*Ab-initio* study of a class of metalorganic systems“, *Symposium Spin- und Ladungskorrelation* **2005**.
- [Po11] L. A. Salguero, H. O. Jeschke, L. Pisani, R. Valentí, C. Buchsbaum, M. U. Schmidt, „Setting up an investigation of a HS–LS phase transition: classical and *ab-initio* preparation of model structures“, *Symposium Spin- und Ladungskorrelation* **2005**.
- [Po12] C. Buchsbaum, S. Rühl, D. W. M. Hofmann, M. U. Schmidt, „Bestimmung der Kristallstrukturen der α -Phase von Pigment Red 170 und Derivaten aus nichtindizierbaren Pulverdiagrammen“, *12. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie* **2004**.

D Akademische Lehrer

Physik

Prof. Dr. H. SCHMIDT-BÖCKING, Dr. H. DEITINGHOFF

Mathematik

Prof. Dr. G. KOHLMAIER

Anorganische Chemie

Prof. Dr. F. SCHÜTH, Prof. Dr. B. O. KOLBESEN, Prof. Dr. M. TRÖMEL, Prof. Dr. M. WAGNER, Prof. Dr. M. U. SCHMIDT, Prof. Dr. N. AUNER, Dr. L. FINK

Organische Chemie

Prof. Dr. C. GRIESINGER, Prof. Dr. M. GÖBEL, Prof. Dr. J. ENGELS, Prof. Dr. E. EGERT, Prof. Dr. D. REHM

Physikalische Chemie

Prof. Dr. T. PRISNER, Prof. Dr. K. HENSEN, Prof. Dr. B. BRUTSCHY, Prof. Dr. J. WACHTVEITL, Dr. P. PICKEL

Kristallographie

Prof. Dr. E. F. PAULUS, Prof. Dr. B. WINKLER, Dr. J. GLINNEMANN

Eingeschränkte Sachkunde nach § 5 der ChemVO

Prof. Dr. C. JOCHUM, Prof. Dr. A. ECKERT

E Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der genannten Literatur und der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Frankfurt am Main, den

.....
Christian Buchsbaum