

Der Carboxylat-Twist – Aufklärung hysteretischer Bistabilität eines High-Spin-Dieisen(II)-Komplexes mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie**

Boris Burger, Serhiy Demeshko, Eckhard Bill, Sebastian Dechert und Franc Meyer*

Professor Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

Carboxylate gehören seit jeher zu den vielseitigsten und weit verbreiteten Liganden in der Koordinationschemie.^[1] Aufgrund der Vielzahl ihrer möglichen terminalen und verbrückenden Koordinationsweisen bilden Carboxylate vielfältige ein- und mehrkernige Komplexe und zählen zu den häufigsten proteinogenen Liganden in Metalloproteinen. Die energetisch leichte Umwandlung der unterschiedlichen Bindungsweisen, der so genannte Carboxylat-Shift, ist ein wesentlicher Schritt bei vielen enzymatischen Reaktionen und spielt beispielsweise eine fundamentale Rolle in den katalytischen Zyklen der löslichen Methan-Monoxygenase (sMMO) und der R2-Untereinheit der Ribonukleotid-Reduktase (RNR R2).^[2] Wir berichteten erst kürzlich über die erste direkte Beobachtung des Carboxylat-Shifts an einem synthetischen Pyrazolatkomplex^[3] im Festkörper.^[4] Weitergehende Untersuchungen dieser ungewöhnlichen Klasse von Carboxylat-Dieisen(II)-Verbindungen sollten noch detaillierte Einblicke in die Carboxylatdynamik von Dimetallkomplexen liefern. Hier berichten wir über einen neuen, bioinspirierten High-Spin-(μ -Carboxylato)(μ -pyrazolato)di-eisen(II)-Komplex **1** des doppelt vierzähligen Liganden HL (Abbildung 1).^[5] Komplex **1** zeigt eine ausgeprägte konformative Flexibilität des exogenen Acetatcoliganden.^[6] Die entsprechenden Strukturumwandlungen führen zu einer bei-spiellosen Hysterese in der Temperaturabhängigkeit der Mößbauer-Spektren und SQUID-Daten (SQUID = superconducting quantum interference device). Diese Hysterese geht nicht mit einem Spinübergang oder einer Konfigurationsänderung einher. Der zugrundeliegende Prozess, für den

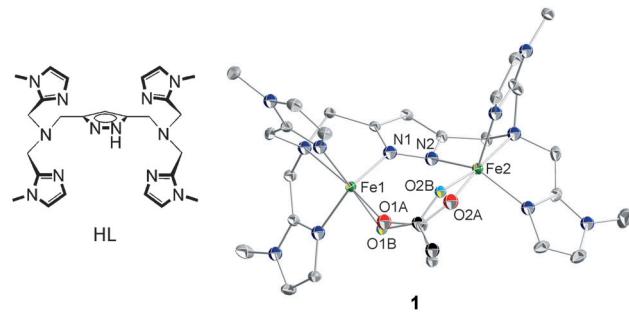


Abbildung 1. Ligand HL und Molekülstruktur des Kations von 1 (133 K).

wir den Begriff „Carboxylat-Twist“ prägen wollen, ist ein Grenzfall des bekannten Carboxylat-Shifts.

Schaltbare, molekül-basierte Materialien sind vielversprechend für eine Anwendung in zukünftigen Datenspeichern und Sensoren. Vor diesem Hintergrund sind molekulare Systeme, die hysteretische Bistabilität bei Umgebungs-temperatur zeigen, von besonderem Interesse. Hierbei sind Spin-Crossover-Systeme^[7] sowie Verbindungen mit Valenztautomerie^[8] die wohl bekanntesten Vertreter. Für die Untersuchung der mit der Bistabilität einhergehenden Effekte hat sich die Mößbauer-Spektroskopie für Eisenkomplexe als besonders nützlich erwiesen.^[7c,9] Allerdings ist für Eisenkomplexe bislang kein hysteretisches Verhalten ohne Beteiligung von Spin-Crossover bekannt – folglich gibt es bisher auch keine Mößbauer-spektroskopischen Studien solcher Systeme.

Vor einiger Zeit berichteten wir über einen (μ -Azido)-(μ -pyrazolato)dinickel(II)-Komplex, der im Bereich von 230 K magnetische Bistabilität zeigte. In jenem Fall verursachte eine thermisch induzierte Verkippung des Azidocoliganden ein An- und Ausschalten der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung.^[10] Dieses Verhalten bedingt eine neuartige Hysterese, die eindeutig ohne Spin-Crossover und valenztautomere Vorgänge abläuft. Vielmehr ist eine geringe geometrische Verzerrung ursächlich für die beobachtete hysteretische Bistabilität. Bemerkenswerterweise wurde bisher nur über sehr wenige weitere Beispiele mit vergleichbarem Verhalten berichtet.^[11] Hier werden nun neuartige Effekte beschrieben, die beim Einbau eines flexiblen Carboxylates in die Tasche des neuen Pyrazolato-verbrückten Dieisen(II)-Komplexes **1** beobachtet wurden.

[*] B. Burger, Dr. S. Demeshko, Dr. S. Dechert, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.meyer.chemie.uni-goettingen.de>

Dr. E. Bill
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (International Research Training Group 1422 „Metal Sites in Biomolecules: Structures, Regulation and Mechanisms“; www.biometals.eu) und der Evonik Stiftung (Promotionsstipendium für B.B.) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202759> zu finden.

Die Reaktion von **HL** mit einem Gemisch von $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ und $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (OTf = Trifluormethansulfonat) in MeCN führte zum *syn-syn*-zweizähnig $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Acetat-verbrückten Komplex $[\text{LFe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OAc})](\text{OTf})_2$ (**1**), der hoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen (SI)). Die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Molekülstruktur des Kations von **1** bei 133 K ist in Abbildung 1 gezeigt. **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Kation und zwei Triflatianionen in der asymmetrischen Einheit. Die beiden kristallographisch unabhängigen Eisenionen in **1** befinden sich in verzerrt trigonal-bipyramidaler Umgebung mit $\{\text{N}_4\text{O}\}$ -Donorsatz, zusammengesetzt aus der vierzähligen Bindungstasche des Pyrazolliganden und je einem Sauerstoffdonor des μ -Acetats. Der Acetatligand ist mit einer Variation des Diéderwinkels $\text{Fe1-O1}\cdots\text{O2-Fe2}$ über zwei Positionen fehlgeordnet. Die magnetische Suszeptibilität einiger Einkristalle von **1** wurde im Bereich zwischen 2 und 295 K gemessen und zeigte eine unerwartete, breite und asymmetrische Hysterese von etwa $0.4 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ im Bereich zwischen $T_{1/2\downarrow} \approx 140$ und $T_{1/2\uparrow} \approx 230 \text{ K}$ (Abbildung 2). Dies hängt – wie in der Folge gezeigt wird – mit einem „Twist“ des verbrückenden Acetat-

liganden zusammen, der die Umgebung der beiden Eisenionen verzerrt. Mößbauer-Experimente (siehe unten) belegen eindeutig, dass die beiden Eisen(II)-Zentren über den gesamten Temperaturbereich in ihrem High-Spin-Zustand verbleiben. Folglich wird die Änderung der Magnetisierung nicht durch eine Änderung des Spinbeitrags zur magnetischen Suszeptibilität verursacht und kann nicht über einen konventionellen Spin-Crossover-Mechanismus erklärt werden.

Bei Temperaturen oberhalb 205 K erreicht $\chi_m T$ für **1** einen Wert von $6.8 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und liegt damit etwas höher als der für zwei ungedoppelte High-Spin-Eisen(II)-Ionen erwartete Spin-only-Wert ($6.0 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ für $g=2.00$). Dies lässt auf geringfügige Beiträge des Bahnmoments in diesem Temperaturbereich schließen, was sich in einem g -Wert von 2.073 niederschlägt (etwas höher als 2.0023). Beim ersten Abkühlvorgang zeigt der Verlauf von $\chi_m T$ bei etwa 205 K eine sprungartige Änderung der Steigung (Abbildung 2). Diese Abnahme in $\chi_m T$ bei langsamer Abkühlung ist mit einem strukturellen Phasenübergang verbunden, der zum Verlust der Kristallinität und einer Disaggregation der Einkristalle führt. Höchstwahrscheinlich wird der Prozess auf molekularer Ebene durch eine Verkipfung des Acetatliganden am Dieisenzentrum verursacht. Bei etwa 80 K erreicht $\chi_m T$ einen Wert von $6.2 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Unterhalb dieses Punktes kann die Temperaturabhängigkeit durch die kombinierten Effekte von Einzelionen-Nullfeldaufspaltung und antiferromagnetischer Austauschkopplung beschrieben werden. Wird die Temperatur nach dem Abkühlvorgang wieder erhöht, zeigt die $\chi_m T$ -Kurve einen signifikant anderen Verlauf und öffnet bei etwa 80 K eine breite Hystereseschleife. Die Werte für $\chi_m T$ liegen hier durchweg $0.3\text{--}0.4 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ tiefer als jene der Abkühlkurve, bis ein scharfer, abrupter Anstieg bei etwa 230 K die Hystereseschleife schließt. Oberhalb von 235 K sind Abkühl- und Aufwärmkurve nahezu deckungsgleich und erreichen einen Wert von $6.8 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei 295 K. Zeitabhängige, isotherme Suszeptibilitätsmessungen zeigen, dass $\chi_m T$ unterhalb von 205 K sehr langsam abnimmt; bei konstanter Temperatur fällt der Wert für $\chi_m T$ über den Zeitraum mehrerer Stunden ab. Dieses Verhalten führt zu einem ungewöhnlichen, stufenförmigen Kurvenverlauf in der Zeitdomäne (Abbildungen 2 und S3 (SI)). In Kombination mit einem thermischen Memory-Effekt ändern sich Form und Verlauf der Hystereseschleife im zweiten Zyklus. Dieses Phänomen ist noch nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Zum Vergleich wurde ein sehr ähnliches System, ein Solvat von **1** (nämlich **1**·2MeCN, $[\text{LFe}(\mu\text{-OAc})](\text{OTf})_2 \cdot 2\text{MeCN}$), mithilfe magnetischer Suszeptibilitätsmessungen untersucht. Die Molekülstruktur von **1**·2MeCN (Abbildung S6 (SI)) zeigte keinerlei Fehlordnung der Acetatgruppe im Festkörper. Weiterhin wurde auch für den Diéderwinkel um die Acetat/Dieisen-Gruppierung keine wesentliche temperaturabhängige Veränderung beobachtet. Die magnetische Messung ergab demgemäß keine ungewöhnlichen Befunde und konnte mit den in Tabelle S1 (SI) zusammengefassten Parametern gut simuliert werden. Hysteretisches Verhalten kann für diese Verbindung, die im Unterschied zu **1** Lösungsmittelmoleküle im Kristall eingeschlossen hat, eindeutig ausgeschlossen werden.

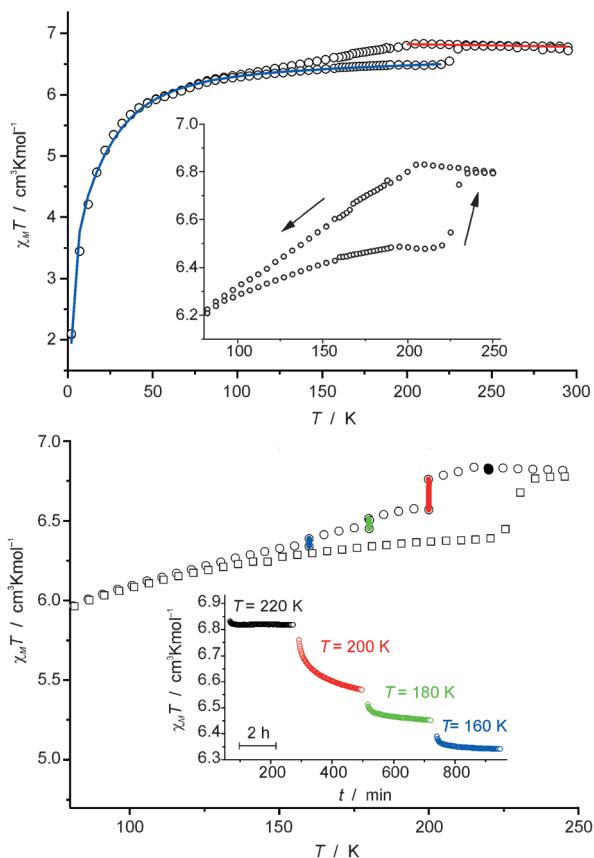


Abbildung 2. Oben: Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ für **1** mit Verdeutlichung der thermisch-magnetischen Hysterese zwischen 205 und 225 K (Einschub). Die blaue und rote Kurve wurden aus Simulationen unter Berücksichtigung schwacher antiferromagnetischer Kopplung und verschiedenen ausgeprägten Bahnbeiträgen erhalten ($g=2.171$ (rot) und $g=2.073$ (blau)). Unten: Temperatur- und Zeitabhängigkeit (Einschub) von $\chi_m T$ bei Messungen mit isothermen Intervallen im Bereich der Hysterese.

In Übereinstimmung mit den aus SQUID-Daten bestimmten Übergangstemperaturen zeigte eine DSC-Messung (dynamische Differenzkalorimetrie) größerer Einkristalle von **1** bei Abkühlung ein relativ diffuses, exothermes Signal zwischen 210 und 190 K sowie ein scharfes, endothermes Signal bei 230 K im Aufwärmzyklus (Abbildung S5 (SI)). Der diffuse Charakter des ersten Signals hängt vermutlich mit der Disaggregation der Kristalle durch langsame Abkühlung unterhalb des destruktiven Phasenübergangs zusammen.

Die Molekülstruktur von **1** unterhalb von 213 K kann für langsam abgekühlte Kristalle wegen des Verlusts der Kristallinität nicht bestimmt werden. Schockgefrieren der Kristalle verläuft jedoch nichtdestruktiv und ermöglichte die Aufnahme von Röntgenbeugungsdaten für **1** unterhalb des Phasenübergangs. Eine vergleichende Messung der magnetischen Suszeptibilität einer schockgefrorenen Probe zeigte, dass der Verlauf von $\chi_m T$ im Aufwärmzyklus identisch mit dem in Abbildung 2 gezeigten Verlauf einer langsam geäußerten Probe ist. Dies bestätigt, dass die für einen schockgefrorenen Kristall im Aufwärmmodus gemessene Struktur tatsächlich die Situation im Aufwärmzyklus des $\chi_m T$ -Verlaufes wiedergibt. Die Struktur von **1** im Kristall wurde daher an verschiedenen Kristallen in mehreren Schritten im Temperaturbereich von 82 bis 258 K bestimmt (siehe SI). Wesentliche temperaturabhängige Veränderungen zeigten sich hierbei hauptsächlich für den fehlgeordneten Acetatliganden, wobei die Besetzungszahlen der beiden verfeinerten Positionen jedoch im gesamten Temperaturbereich nahe 1:1 liegen (siehe SI). Zusätzlich zur beobachteten Fehlordnung zeigte der Diederwinkel Fe1-O1…O2-Fe2 für die beiden verfeinerten Positionen einen signifikanten, quasilinearen Anstieg mit steigender Temperatur. Von 82 bis 258 K veränderte sich dieser Winkel um bis zu 70° (Abbildung 3). Eine überlagerte Darstellung der Molekülstrukturen von **1** bei 133 und 233 K (aus Beugungsdaten desselben Kristalls bestimmt) ist in Abbildung S10 der SI zu finden. Es zeigt sich, dass die räumliche Struktur des Ligandengerüsts wie auch die relativen Positionen der Eisenatome nahezu keine Veränderung aufweisen, während der Acetatligand einer beachtlichen Verdrillung unterliegt. Bemerkenswert ist, dass der Diederwinkel Fe1-N1-N2-Fe2 entlang des Pyrazolats sehr viel weniger von der Temperatur beeinflusst wird und zwischen 133 und 233 K lediglich eine Veränderung von 6° zeigt.

Die Raman-Spektren einer kristallinen Probe von **1** bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 4 dargestellt. Die beobachteten Signale im Bereich der asymmetrischen COO^- -Streck- und der CH_3 -Deformationsschwingung ($1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) zeigen deutliche Unterschiede zwischen 258/203 und 133 K. Dies bestätigt Konformationsänderungen des μ -Acetats unterhalb des Phasenübergangs. Obwohl die Kristallinität des Materials nach einem Abkühlvorgang verloren geht, sind die spektralen Veränderungen auf der Raman-Zeitskala vollständig reversibel.

An diesem Punkt lieferten die vorliegenden Daten noch keine eindeutige Erklärung des Hystereseverhaltens und blieben insofern widersprüchlich, als dass die magnetischen Messungen abrupte Veränderungen zeigten, während die röntgenographischen Daten eine quasilineare kontinuierliche Änderung nahelegten. Diese Befunde erforderten eine wei-

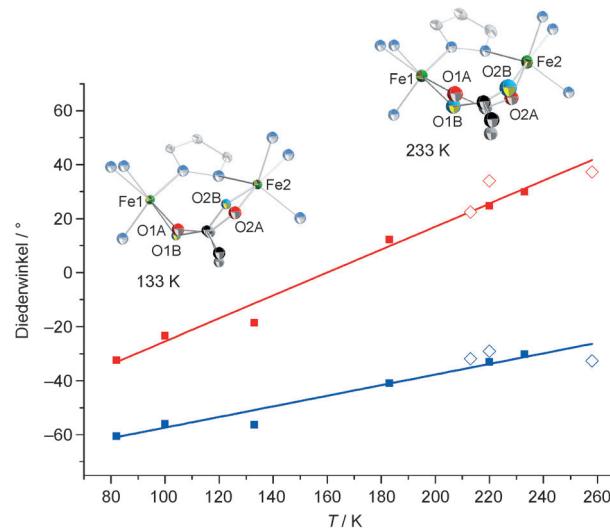


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Diederwinkel Fe-O...O-Fe für die beiden Konformere A und B des Acetatliganden und Darstellung der Carboxylat-Dieisen-Kernstrukturen bei 133 und 233 K. rote Quadrate: A, bestimmt im Aufwärmmodus; rote Rauten: A, bestimmt im Abkühlmodus; blaue Quadrate: B, bestimmt im Aufwärmmodus; blaue Rauten: B, bestimmt im Abkühlmodus. Die rote und blaue Kurve wurden durch einfache lineare Regression erhalten.

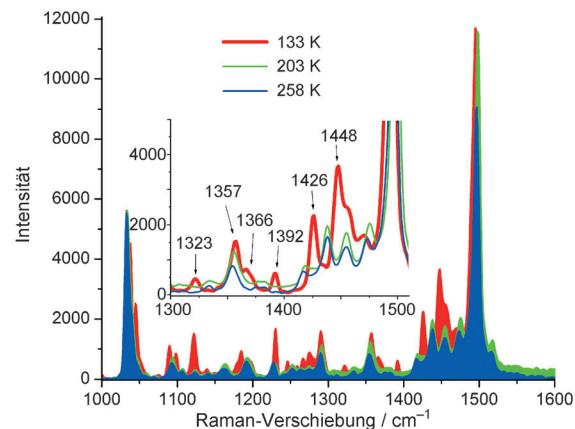


Abbildung 4. Raman-Spektren von Einkristallen von **1** bei verschiedenen Temperaturen. Der Einschub verdeutlicht die relevanten spektralen Veränderungen.

tergehende Untersuchung des Systems mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie. Einige repräsentative Mößbauer-Spektren einer kristallinen Probe von **1** im Temperaturbereich zwischen 80 und 260 K sind in Abbildung 5 gezeigt; alle zugehörigen Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Bei 80 K wird lediglich ein scharfes, weit aufgespaltenes Quadrupoldublett beobachtet (Abbildung 5, Spektrum 1). Mit steigender Temperatur verbreitern sich die Absorptionsbanden leicht, bis sich das Spektrum in zwei getrennte, scharfe Quadrupoldubletts aufspaltet. Diese erreichen bei 260 K (Spektrum 3) relative Intensitäten von 46.2% (Betrag der elektrischen Quadrupolaufspaltung, $|\Delta E_Q| = 2.30 \text{ mm s}^{-1}$) und 53.8% ($|\Delta E_Q| = 1.15 \text{ mm s}^{-1}$). Darauffol-

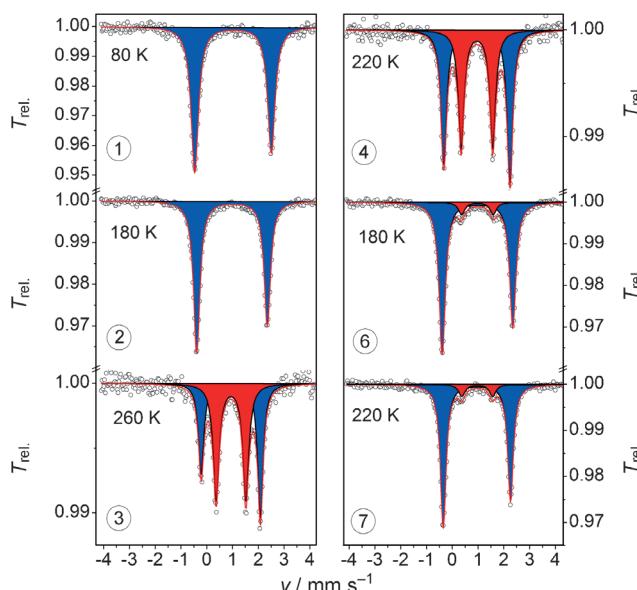


Abbildung 5. Ausgesuchte Nullfeld-Mößbauer-Spektren von **1** bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien stellen Simulationen mit Lorentz-Dubletts dar. Bei gleicher Linienbreite wurden unterschiedliche Intensitäten für die beiden Linien der Dubletts zugelassen, um Heterogenität zu berücksichtigen. Die Zahlen geben den Verlauf der Messungen in Abbildung 6 wieder.

Tabelle 1: Mößbauer-Parameter für die Spektren in Abbildung 5. a: statisch (blaues Dublett), b: dynamisch (rotes Dublett); sowohl a als auch b umfassen beide Konformere A und B.^[a]

T [K]	δ_{exp} , a/b	$ \Delta E_Q $ a/b	Γ_{FWHM} , a/b	$I_{\text{rel.}}$
80	1.02	2.97	0.35	100
180	0.98	2.74	0.30	100
260	0.93/0.94	2.30/1.15	0.25/0.28	46.2/53.8
220	0.96/0.96	2.57/1.22	0.27/0.28	54.5/45.5
180	0.98/0.98	2.74/1.23	0.30/0.30	91.7/8.3
220	0.96/0.97	2.61/1.19	0.27/0.30	90.6/9.4

[a] δ = Isomerieverschiebung, Γ_{FWHM} = Halbwertsbreite, $I_{\text{rel.}}$ = relative Intensität.

gende Messungen im Abkühlmodus zeigen hysteretisches Verhalten bezüglich der Intensität des inneren Quadrupoldoublets (Abbildung 6). Zwischen 220 und 180 K wird ein drastisches Abfallen der Intensität auf nur noch 8 % beobachtet (4 → 6). Erneutes Aufwärmen auf 220 K (6 → 7) führt hingegen zu keinerlei Veränderung der relativen Intensitäten, was eindeutig hysteretisches Verhalten belegt. Weitere Erwärmung der Probe auf 260 K führt zu einem abruptem Anstieg der Intensität des inneren Doublets bis zu einem Verhältnis von 47.1 % ($|\Delta E_Q| = 2.29 \text{ mm s}^{-1}$) zu 52.9 % ($|\Delta E_Q| = 1.14 \text{ mm s}^{-1}$) bei 260 K. Hierbei wird eine komplette Hystereseschleife vervollständigt (weitere Mößbauer-Spektren befinden sich in den SI).

Die Ursache für das Erscheinen eines zweiten Mößbauer-Signals mit wesentlich geringerer Quadrupolaufspaltung bei höherer Temperatur ist nicht unmittelbar ersichtlich, da die metrischen Parameter der beiden unabhängigen Eisenatome in **1** einander mit steigender Temperatur sogar zunehmend

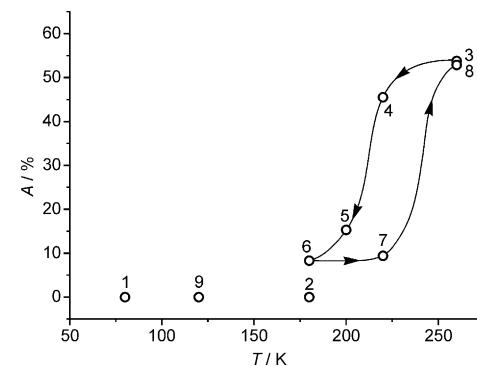


Abbildung 6. Thermische Hysterese der Intensität des inneren Quadrupoldoublets der Mößbauer-Spektren einer kristallinen Probe von **1** in einem ersten Zyklus (80 K → 260 K → 180 K → 220 K → 260 K). Die Zahlen beziehen sich auf Spektren in Abbildung 5.

ähnlicher werden. Entgegen jeglichen Erwartungen zeigen die beiden Eisenatome leicht unterschiedliche Koordinationsgeometrien bei niedriger Temperatur, wo nur ein Quadrupolspektrum beobachtet wird, während bei höherer Temperatur, wo ähnlichere Geometrien vorliegen, zwei Quadrupoldoublets erhalten werden.

Offenbar kann der zur Unterscheidung der Eisenatome in einer statischen Beschreibung der Molekülstrukturen eingeführte Diederwinkel $\text{Fe1-O1} \cdots \text{O2-Fe2}$ den enormen Unterschied der Quadrupolaufspaltung von etwa 2 mm s^{-1} nicht erklären. Aus diesem Grund müssen dynamische Effekte in die Betrachtung einbezogen werden. Es wird angenommen, dass die beiden Konformere von **1**, die anhand der Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurden, im gesamten untersuchten Temperaturbereich ein Gleichgewicht zwischen zwei konkreten Spezies im Festkörper (mit unterschiedlicher $\text{Fe} \cdots \text{O-Fe}$ -Verkippung) begründen. Obwohl die metrischen Parameter von Fe1 und Fe2 bei niedriger Temperatur unterschiedlich sind, können sich die zugehörigen elektrischen Feldgradienten (EFG) der beiden Eisenkerne lediglich in der Orientierung unterscheiden – letzten Endes also in ihrem Vorzeichen –, jedoch nicht im Absolutwert der Hauptkomponente $|V_{zz}|$, da sie tatsächlich identische Quadrupolaufspaltungen in den Nullfeld-Mößbauer-Spektren bei tiefer Temperatur zeigen. Im Einzelnen haben die Diederwinkel der beiden Acetatkonformere dieselbe Ausrichtung und damit dasselbe Vorzeichen bei tiefer Temperatur, während bei Temperaturen oberhalb von etwa 180 K eine entgegengesetzte Ausrichtung mit verschiedenen Vorzeichen vorliegt (Abbildungen 3 und 7 sowie Tabelle S6f (SI)). Wir erwarten hierbei beachtliche Unterschiede der Ausrichtung der EFGs für beide Eisenatome, da ein starker Valenzbeitrag der $3d^6$ -

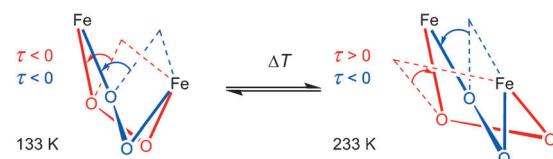


Abbildung 7. Schematische Erklärung der Torsionswinkel τ und ihrer Vorzeichen (rot: A, blau: B, entsprechend Abbildung 3).

Konfiguration die Einflüsse relativ geringer topologischer Änderungen deutlich verstärken kann. In dieser Situation kann das Einsetzen schneller dynamischer Umwandlungen zwischen den beiden Konformationen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung zur Folge haben. Wenn der Relaxationsprozess schnell abläuft relativ zur mittleren Lebensdauer der angeregten Kernzustände und der Kern-Quadrupolpräzession, spüren die Kerne nur einen mittleren EFG, d.h., die messbare Quadrupolaufspaltung ergibt sich aus den komponentenweise gemittelten EFG-Tensoren der beiden Konformere.^[12] Im Extremfall entgegengesetzter Vorzeichen der Tensorkomponenten kann die Quadrupolaufspaltung hierdurch sogar vollständig verschwinden.^[13]

Dementsprechend folgern wir, dass **1** bei tiefen Temperaturen statische Fehlordnung zeigt. Dies begründet für beide Konformationen identische Mößbauer-Spektren mit gleich weiter Aufspaltung für die zwei Eisenatome. Oberhalb von etwa 180 K setzt eine dynamische gegenseitige Umwandlung der beiden Konformere ein, was eine schnelle Fluktuation des EFG für beide Eisenatome zur Folge hat. Als direkte Konsequenz erfahren die Eisenatome nun den aus den statischen EFGs gemittelten, dynamischen EFG mit wesentlich kleinerer Aufspaltung. Dies verursacht ein neues Quadrupolspektrum mit deutlich geringerer Aufspaltung, das oberhalb von 220 K abrupt an Intensität gewinnt. Die Beobachtungen sind in vollem Einklang mit dem im Aufwärmzyklus beobachteten starken Anstieg von $\chi_m T$ oberhalb von etwa 225 K. Die entsprechenden Strukturänderungen bezüglich eines Übergangs von statischer zu dynamischer Fehlordnung können mithilfe von Röntgenbeugung nicht unterschieden werden, da hier Zeit- und Ensemblemittelwert ununterscheidbar sind. Die Röntgenbeugung liefert daher lediglich Informationen zu Schwingungsamplituden, während die Mößbauer-Experimente eine dynamische Umwandlung der lokalen Umgebung der Eisenatome in einem typischen Zeifenster von etwa 10^{-7} s belegen.

Weder zeigen die röntgenographischen Daten eine temperaturabhängige Änderung der Symmetrie der Elementarzelle, noch war es möglich, die Daten in einer vergrößerten Zelle zu beschreiben. Die Zuordnung der Elementarzelle war eindeutig und unabhängig von der Temperatur. Zwar hängt hysteretisches Verhalten grundsätzlich von kooperativen Effekten in Festkörper ab, jedoch ist es sehr schwierig, die entsprechenden relevanten Pfade der intermolekularen Wechselwirkungen zu identifizieren. Eine Zusammenfassung direkter Kontakte zwischen Kationen sowie Anionen und Kationen in der Kristallstruktur von **1** ist in den SI zu finden.

Das Verhältnis von statisch fehlgeordneten zu dynamisch fehlgeordneten Atompositionen im Festkörper hängt von vielerlei Faktoren ab. Dazu gehören die entsprechenden Domänen im Festkörper, die Größe und Form der Kristalle, der innere Druck und – von vielleicht grösster Bedeutung – die Temperatur. Es überrascht daher nicht, dass das Mößbauer-Unterspektrum des dynamisch fehlgeordneten Materials mit steigender Temperatur an Intensität zunimmt und bei 260 K bereits den grösseren Anteil stellt.

Um diese Befunde noch weiter zu stützen, wurden DFT-Rechnungen für die beiden fehlgeordneten Konformere von

1 im Festkörper durchgeführt (siehe SI für weitere Details der Rechnungen). Die berechneten EFG-Tensoren der individuellen Eisenzentren in **1** bei 233 K unterscheiden sich in der Tat hauptsächlich in der Orientierung ihrer Hauptachsen sowie im Vorzeichen der Hauptkomponente. Obwohl die berechneten Werte die experimentellen Unterschiede zwischen statischem und dynamischem Mößbauer-Spektrum nicht quantitativ widerspiegeln und vollständig erklären, liefert eine Mittelung der berechneten Tensorelemente doch einen signifikant kleineren EFG mit niedrigeren Absolutwerten für ΔE_Q . Insofern untermauern diese Ergebnisse unseren Befund eines fluktuierenden Feldgradienten, da sie eine wesentliche Abhängigkeit des EFG von der Orientierung des Acetatliganden belegen. Bemerkenswerterweise ergibt eine Mittelung der EFG-Tensoren der beiden Konformere für die Tief temperaturdaten – wie zu erwarten – keine Verminde rung der $|\Delta E_Q|$ -Werte (siehe SI für weitere Erläuterungen), da die Diederwinkel hier sehr ähnlich sind und dasselbe Vorzeichen aufweisen (Tabelle S6 (SI)).

Zusammenfassend wurde ein neuer Pyrazolat-basierter Dieisen(II)-Komplex beschrieben, der eine bisher einzigartige Form hysteretischer Bistabilität zeigt, die sich sowohl in magnetischen Suszeptibilitätsdaten und Mößbauer-Spektren als auch in Strukturveränderungen manifestiert. Der beschriebene Effekt geht nicht mit einem Spinübergang einher, sondern resultiert einzig aus der temperaturabhängigen dynamischen Reorientierung eines verbrückenden Carboxylates. Wir nennen dies den „Carboxylat-Twist“. Dieser Twist unterscheidet sich offenbar vom etablierten „Carboxylat-Shift“, da er keine Änderung der Koordinationsmodi, sondern eine Kippbewegung des μ -Acetats in der Klammer zweier Metallionen beschreibt. Es liegt nahe anzunehmen, dass diese Art der Dynamik auch zu den einzigartigen Reaktivitäten zweikerniger, carboxylatverbrückter Metallzentren in Enzymen beiträgt. Unseres Wissens ist dies der erste Bericht über dynamische hysteretische Bistabilität ohne Beteiligung von Spin-Crossover, die mithilfe von Mößbauer-Spektroskopie untersucht und identifiziert wurde.

Eingegangen am 10. April 2012,
veränderte Fassung am 15. Juni 2012
Online veröffentlicht am 10. September 2012

Stichwörter: Carboxylatliganden · Eisenkomplexe · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie · Zweikernige Komplexe

[1] a) C. J. Carrell, H. L. Carrell, J. Erlebacher, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8651–8656; b) R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, **1983**.

[2] a) R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 417–430; b) A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409–418; c) M. Assarsson, M. E. Andersson, M. Högbom, B. O. Persson, M. Sahlin, A.-L. Barra, B.-M. Sjöberg, P. Nordlund, A. Gräslund, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 26852–26859; d) B. F. Gherman, M.-H. Baik, S. J. Lippard, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2978–2990; e) M. Högbom, M. E. Andersson, P. Nordlund, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 315–323; f) M. Torrent, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 322–327;

g) M. E. Andersson, M. Högbom, A. Rinaldo-Matthis, K. K. Andersson, B.-M. Sjöberg, P. Nordlund, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2346–2352.

[3] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698–2741.

[4] B. Burger, S. Dechert, C. Grosse, S. Demeshko, F. Meyer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10428–10430.

[5] A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4298–4307.

[6] M. Alvariño Gil, W. Maringgele, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2178–2186.

[7] a) *Topics in Current Chemistry (Spin Crossover in Transition metal Complexes I–III)* (Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**; b) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335; c) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054; d) P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.

[8] a) E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957–2971; b) O. Sato, A. Cui, R. Matsuda, J. Tao, S. Hayami, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 361–369.

[9] C. M. Grunert, S. Reiman, H. Spiering, J. A. Kitchen, S. Brooker, P. Gütlich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3039–3041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2997–2999.

[10] G. Leibeling, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7273–7276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7111–7114.

[11] a) S. Zang, X. Ren, Y. Su, Y. Song, W. Tong, Z. Ni, H. Zhao, S. Gao, Q. Meng, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9623–9630; b) O. Jeannin, R. Clérac, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14649–14656; c) G. Juhász, R. Matsuda, S. Kanegawa, K. Inoue, O. Sato, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4560–4561.

[12] C. Herta, H. Winkler, R. Benda, M. Haas, A. X. Trautwein, *Eur. Biophys. J.* **2002**, *31*, 478–484.

[13] a) G. Carver, C. Dobe, T. B. Jensen, P. L. W. Tregenna-Piggott, S. Janssen, E. Bill, G. J. McIntyre, A. L. Barra, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4695–4705; b) S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7099–7108.