

Wie beeinflusst ein koordinierter Radikalligand die Spincrossover-Eigenschaften in einem oktaedrischen Eisen(II)-Komplex?**

Markus Schmitz, Manuel Seibel, Harald Kelm, Serhiy Demeshko, Franc Meyer und Hans-Jörg Krüger*

Professor Otto J. Scherer zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Der Einfluss eines koordinierten π -Radikals auf die Spincrossover-Eigenschaften eines oktaedrischen Eisen(II)-Komplexes wurde untersucht, indem ein Eisen(II)-Komplex, der zusätzlich zum vierzähnigen *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza-[3.3](2,6)pyridinophan das Radikal anion des *N,N'*-Diphenylacenaphthen-1,2-diimins als Liganden enthält, als reine Substanz hergestellt wurde. Dieser Spincrossover-Komplex wurde durch Reduktion des entsprechenden Low-Spin-Eisen(II)-Komplexes mit dem neutralen Diiminliganden erhalten, wodurch gezeigt wird, dass die Reduktion des starken π -Akzeptorliganden zu einer Abnahme seiner Ligandenfeldstärke führt. Die Charakterisierung des Eisen(II)-Radikal-Komplexes durch strukturanalytische, magnetochemische und spektroskopische Methoden offenbart das Vorliegen eines Spincrossover-Gleichgewichts oberhalb von 240 K zwischen einem $S = 1/2$ -Grundzustand und einem angeregten $S = 3/2$ -Spinzustand. Die möglichen Ursachen für den beobachteten schnellen Spincrossover werden diskutiert.

Das wachsende Interesse an Spincrossover(SCO)-Komplexen gründet auf der potenziellen Anwendung solcher Materialien in molekularen elektronischen Bauteilen.^[1] SCO-Prozesse werden definiert als entropiegetriebene Umverteilungen von Elektronen auf die d-Orbitale eines Metallions als Folge einer Temperatur- oder Druckänderung.^[2] Zusätzlich können Spinübergänge beispielsweise durch Lichtanregung ausgelöst werden. Ein temperaturinduzierter SCO in Eisen(II)-Komplexen wird z.B. dann bei einer Spinübergangs-

temperatur von 130 K beobachtet, wenn die Enthalpie- oder Entropiedifferenz zwischen dem angeregten High-Spin-Zustand und dem Low-Spin-Grundzustand 6–15 kJ mol^{-1} bzw. 40–65 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ beträgt.^[2a] Um SCO-Eigenschaften in einem bestimmten Metallkomplex zu bewirken, muss daher das Ligandenfeld – ein Hauptaspekt, der den Enthalpieunterschied bestimmt – auf einen passenden Wert eingestellt werden, indem man den jeweiligen Ligandenfeldbeitrag der Liganden umgebung unter Berücksichtigung des Beitrags vom Metallion dementsprechend anpasst.^[3] Eine mögliche Strategie zur Abstimmung der Ligandenfeldstärke eines spezifischen Liganden besteht darin, sich die Redoxeigenschaften des Liganden zunutze zu machen. Hier präsentieren wir die Resultate einer solchen Untersuchung, die nach unserem besten Wissen zum ersten Eisen(II)-SCO-Komplex führt, der einen direkt an das Metallion koordinierten Radikalliganden enthält, der einen deutlichen Einfluss auf die SCO-Eigenschaften des Eisenzentrums ausübt. Fernerhin wurden beide Oxidationszustände dieses Redoxpaars isoliert und durch verschiedene physikalische Methoden charakterisiert.

Wir haben bereits gezeigt, dass oktaedrische Eisen(II)-Komplexe, die den vierzähnigen Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthalten, SCO-Eigenschaften mit einer Vielzahl zwei- oder einzähniger Koliganden aufweisen.^[4] Des Weiteren handelt es sich bei Acenaphthen-1,2-diiminen (bian) um redoxaktive Diimine,^[5] die im einfach reduzierten Zustand schon in einigen Metallkomplexen verwendet wurden.^[6] Mit der Reduktion des neutralen Liganden bian zum einfach reduzierten (bian¹⁻) oder doppelt reduzierten Oxidationszustand (bian²⁻) wächst die σ - und die π -Donorstärke, während die π -Akzeptorstärke abnimmt (Schema 1). Ohne zu wissen, welcher dieser Effekte überwiegt, ist es daher von vornherein nicht klar, wie sich die Änderung des Redoxzustandes des koordinierten Liganden bian auf die Möglichkeit der Beobachtung von Spincrossover-Prozessen am Eisen(II)-Ion auswirkt.

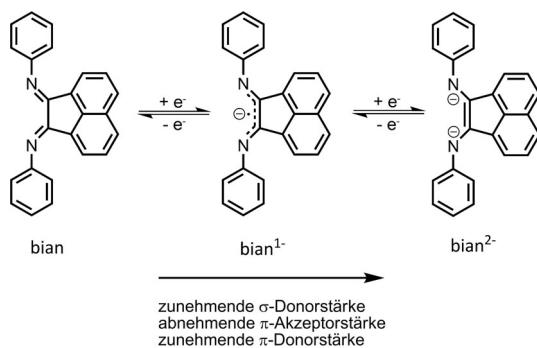
Der Ausgangspunkt für diese Studie war die Synthese eines Eisen(II)-Komplexes, der den neutralen Liganden bian und den zusätzlichen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthielt (Schema 2). Diese Versuche führten zu den analysenreinen Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2\text{-MeCN}$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**).^[7] Die Struktur von **1** bei 150 K wurde bestimmt;^[7] ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 1 enthalten. Der Gesamtaufbau des Komplexkations ähnelt der in Abbildung 1 gezeigten Struktur. Wie man üblicherweise bei vielen Komplexen mit dem Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ beobachtet, ist

[*] M. Schmitz, M. Seibel, Dr. H. Kelm, Prof. Dr. H.-J. Krüger
Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger Straße 54
67663 Kaiserslautern (Deutschland)
E-Mail: krueger@chemie.uni-kl.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-kl.de/fachrichtungen/ac/krueger/>

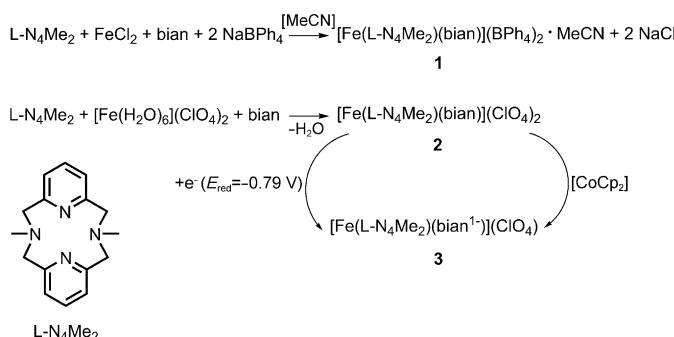
Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB-TRR 88 „3MET“), der Technischen Universität Kaiserslautern und der Georg-August-Universität Göttingen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte Beschreibung aller Experimente) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310484> zu finden.



Schema 1. Veränderungen der Eigenschaften vom Liganden bian in Abhängigkeit von seinem Oxidationszustand.



Schema 2. Herstellung der Verbindungen **1–3**.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **1** und **3**.

	1 [150 K]	3 [150 K]	3 [293 K]	3 [383 K]
Fe(1)-N(1)	2.077(2)	2.077(2)	2.113(3)	2.231(4)
Fe(1)-N(2)	1.911(2)	1.906(2)	1.940(3)	2.070(3)
Fe(1)-N(3)	2.088(2)	2.087(2)	2.125(3)	2.245(4)
Fe(1)-N(4)	1.915(2)	1.906(2)	1.943(3)	2.063(3)
Fe(1)-N(5)	1.962(2)	2.013(2)	2.023(3)	2.083(4)
Fe(1)-N(6)	1.962(2)	1.984(2)	1.995(3)	2.064(3)
C(17)-N(5)	1.306(3)	1.348(2)	1.356(4)	1.361(5)
C(27)-N(6)	1.313(3)	1.345(2)	1.337(4)	1.315(5)
C(17)-C(27)	1.461(3)	1.410(3)	1.418(5)	1.432(5)

der koordinierte tetraazamakrocyclische Ligand entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, wodurch die beiden noch freien *cis*-ständigen Koordinationsstellen der oktaedrischen Umgebung durch den Liganden bian eingenommen werden.^[4,8,9] Die durchschnittlichen $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Py}}$ - und $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen von 1.913 bzw. 2.082 Å sind charakteristisch für die Präsenz eines Eisen(II)-Ions im Low-Spin-Zustand.^[4] Die C-C- und die gemittelten C-N-Bindungslängen in der Diimin-Gruppe des Liganden bian stimmen mit 1.461 bzw. 1.310 Å mit dem Redoxzustand des neutralen Liganden überein. Gegenüber den Bindungslängen des freien Liganden^[7] werden durch die Koordination an das Metallion diese C-C- bzw. C-N-Bindungen verkürzt bzw. verlängert, was auf die π -Akzeptoreigenschaften des neutralen Liganden bian hinweist. Die Messung des magnetischen Momentes von **2** im Feststoff zwischen 2 und 380 K (Abbildung 4), die NMR-Spektren von **1** und **2** in $[\text{D}_3]\text{MeCN}$ ^[7] sowie die Isomerieverschiebungen

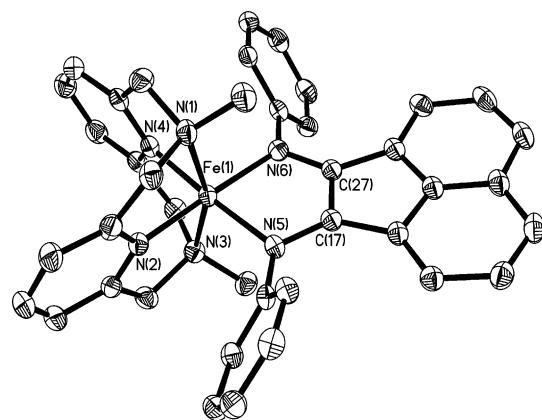


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht des Komplexkations in **3** (unter Verwendung von thermischen Schwingungsellipsoiden für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%) mit der verwendeten Nummerierung der Atome. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. (Das Komplexkation in **1** hat einen analogen Gesamtaufbau. Zusätzlich wurde die gleiche Nummerierung der Atome verwendet.)^[18]

und die Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren^[7] vom Feststoff **2** bei 70–383 K (70 K: $\delta_{\text{IS}} = 0.29 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.37 \text{ mm s}^{-1}$) bestätigen den diamagnetischen Low-Spin-Zustand des Eisen(II)-Ions über den gesamten Temperaturbereich.^[10] Zusätzlich zeigt das NMR-Spektrum, dass der Komplex auch in Lösung bestehen bleibt.

Das Cyclovoltammogramm von **2** in MeCN ^[7] offenbart zwei Reduktionsprozesse bei $E_{1/2} = -0.59$ und -1.10 V gegen SCE, die den ligandzentrierten Reduktionen des koordinierten Liganden bian zu bian^{1-} und bian^{2-} zugeordnet werden. Anders als beim freien Liganden bian sind diese Redoxreaktionen auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala reversibel. Zusätzlich zu den Reduktionsprozessen weist das Cyclovoltammogramm von **2** eine reversible Oxidation bei $+1.10 \text{ V}$ gegen SCE auf, die der Oxidation des Metallions zum dreiwertigen Oxidationszustand entspricht. Coulometrische Experimente zeigen, dass bei der Reduktion von **2** bei -0.79 V ein Elektron pro Molekül aufgenommen wird und dass eine Farbänderung der Lösung von Dunkelgrün nach Dunkelrot stattfindet. Die Rückgewinnung von 96 % der Ausgangsspezies nach sofortiger Reoxidation bei -0.39 V lässt darauf schließen, dass die reduzierte Spezies ausreichend stabil ist, um isoliert werden zu können.

Durch quantitative elektrolytische Reduktion einer Lösung von **2** in Acetonitril und anschließende Aufarbeitung kann das analysenreine Produkt $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3**) in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden. In größerem Maßstab und in einer etwas besseren Ausbeute kann der reduzierte Komplex leichter durch die chemische Reduktion mit einem Äquivalent Cobaltocen hergestellt werden.^[7] Geeignete Kristalle wurden bei verschiedenen Temperaturen strukturanalytisch untersucht. Eine perspektivische Ansicht des Komplexmonokations in **3** ist in Abbildung 1 gezeigt. Ausgewählte, durch die Messungen bei 150, 293 und 383 K ermittelte Bindungslängen werden in Tabelle 1 miteinander verglichen. Bei 150 K sind die gemittelten $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Py}}$ - und $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen mit 1.906 bzw. 2.081 Å nahezu identisch mit denjenigen im Komplex von **1**, was auf

einen Low-Spin-Zustand des Eisen(II)-Ions in **3** schließen lässt. Während die Struktureigenschaften im Eisen(II)-Diazapyridinophanfragment fast unverändert bleiben, werden deutliche Veränderungen auf der bian-Seite des Komplexes festgestellt. So nimmt die durchschnittliche $\text{Fe-N}_{\text{bian}}$ -Bindungslänge um 0.036 \AA zu. Weiterhin wird nach Reduktion des Komplexes eine merkliche Abweichung vom symmetrischen Bindungsmodus des koordinierten Liganden beobachtet, was sich in einem sichtbaren Bindungslängenunterschied zwischen den beiden $\text{Fe-N}_{\text{bian}}$ -Bindungen manifestiert. Schließlich sind die Verkürzung der C-C-Bindung von 1.461 \AA auf 1.410 \AA und die Verlängerung der gemittelten C-N-Bindung von 1.310 \AA auf 1.347 \AA innerhalb der Diiminieinheit vereinbar mit der wegen der Reduktion des Liganden bian zu erwartenden Zunahme der Bindungsordnung der C-C-Bindung und der gleichzeitigen Abnahme der Bindungsordnung der C-N-Bindungen (vergleiche mit Schema 1). All diese strukturanalytischen Befunde stützen die Beschreibung des reduzierten Komplexes bei 150 K als einen Low-Spin-Eisen(II)-Komplex mit einem koordinierten π -Radikalliganden bian^{1-} . Diese Deutung wird durch das EPR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von **3** in DMF, die auch Tetrabutylammoniumperchlorat (0.2 M) enthielt, bekräftigt (Abbildung 2).

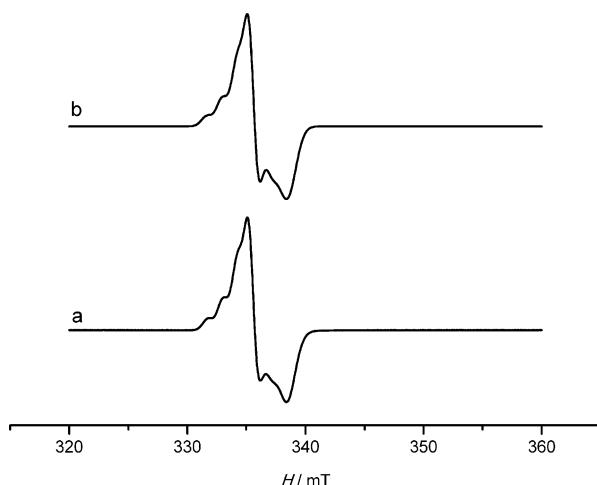


Abbildung 2. X-Band-EPR-Spektrum von **3** in einer 0.2 M Lösung von TBAP in DMF bei 77 K ; a) experimentell, b) simuliert. TBAP = Tetrabutylammoniumperchlorat.

Das rhombische Signal mit g -Werten von 2.0056 , 1.9984 und 1.9804 zeugt von einem $S = 1/2$ -Grundzustand des Komplexes. Die relativ kleine g -Anisotropie des rhombischen Signals und die Quintettaufspaltung der Tieffeld- g -Komponente mit einer Hyperfeinkopplungskonstanten von 35.66 MHz wegen der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin ($I=1$) der beiden Stickstoffatome stimmen mit der Formulierung eines π -Radikalanions überein, das an ein diamagnetisches Low-Spin-Eisen(II)-Ion koordiniert ist. Die Abweichung des gemittelten g -Wertes des koordinierten π -Radikals ($g_{\varnothing} = 1.9948$) von dem eines an ein Lithiumion koordinierten Tetraisopropyllderivats des Radikalliganden ($g_{\varnothing} = 2.0021$)^[5d] kann auf die erheblichen π -Wechselwirkungen zwischen dem SOMO des Radikalliganden und dem t_{2g} -Satz

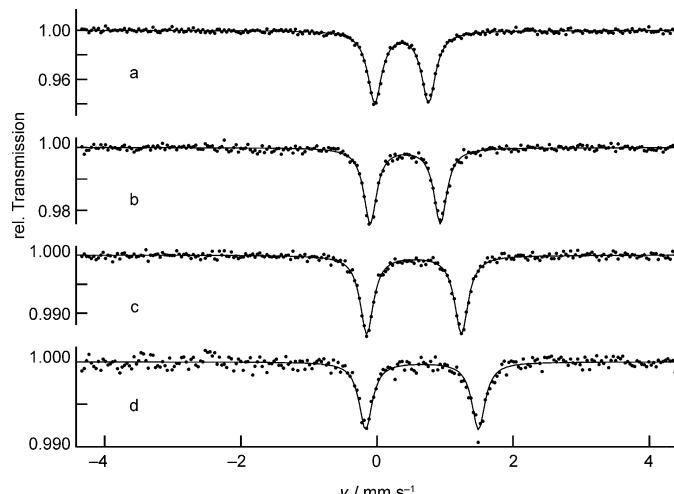


Abbildung 3. Mößbauer-Spektren vom Feststoff **3** bei a) 70 , b) 298 , c) 333 und d) 383 K .

der d-Orbitale des Metallions zurückgeführt werden. Das Mößbauer-Spektrum von **3** bei 70 K (Abbildung 3) zeigt ein Quadrupoldublett mit $\delta_{\text{IS}} = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_0 = 0.80 \text{ mm s}^{-1}$, was auch den Low-Spin-Zustand des Eisen(II)-Ions bestätigt. Die signifikante Abnahme der Quadrupolauflösungskonstanten wird als Hinweis darauf gewertet, dass der Einfluss der verringerten π -Akzeptorstärke des reduzierten Liganden auf die Mößbauer-Parameter den Einfluss der angewachsenen σ -Donorstärke überwiegt.

Die temperaturabhängigen Messungen belegen eindeutig, dass **3** bei Temperaturerhöhung einen SCO aufweist. So wird ein Anwachsen aller Fe-N-Bindungslängen mit steigender Temperatur beobachtet. Bei 383 K (bei noch höheren Temperaturen ist der SCO nicht mehr reversibel)^[12] verdeutlichen die gemittelten $\text{Fe-N}_{\text{Py}}^-$ und $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen von 2.067 bzw. 2.238 \AA , dass der SCO zum High-Spin-Zustand noch nicht vollständig abgeschlossen ist.^[4] Die Zunahme der gemittelten $\text{Fe-N}_{\text{bian}}$ -Bindungslängen von 1.998 \AA bei 150 K auf 2.074 \AA bei 383 K ist deutlich geringer als die Zunahme der anderen Fe-N-Bindungslängen. Weiterhin bestätigen die C-C- und C-N-Bindungslängen in der Diimin-Gruppe das Fortbestehen des Radikalanions bian^{1-} . Magnetische Suszeptibilitäten wurden mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 2 bis 380 K gemessen (Abbildung 4). Nach einem anfänglichen Anstieg von $0.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K auf $0.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 22 K bleibt der Wert von $\chi_{\text{M}} T$ bis 240 K konstant, was anzeigt, dass der $S = 1/2$ -Grundzustand, der vom diamagnetischen Low-Spin-Eisen(II)-Ion und dem paramagnetischen koordinierten Radikalliganden herrührt, bis zu dieser Temperatur bestehen bleibt. Oberhalb von 240 K beginnt der SCO, und der $\chi_{\text{M}} T$ -Wert steigt auf $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 380 K , wodurch bestätigt wird, dass der SCO bei dieser Temperatur noch nicht vollständig abgeschlossen ist.^[13] Im Allgemeinen ist das SCO-Gleichgewicht eines gelösten Komplexes gegenüber dem im festen Zustand bei gleicher Temperatur zum High-Spin-Zustand verschoben. Der NMRspektroskopisch mit der Evans-Methode^[14] bestimmte $\chi_{\text{M}} T$ -Wert von $2.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ des gelösten Komplexes bei 300 K ist vereinbar mit einem $S = 3/2$ -Zustand, der durch die starke

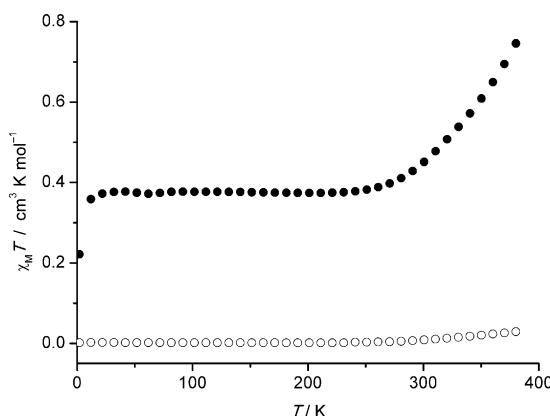


Abbildung 4. Abhängigkeit des Produktes $\chi_M T$ von der Temperatur a) für den Feststoff **3** [●; die Daten wurden bezüglich des High-Spin-Restanteils („paramagnetische Verunreinigungen“ mit $S=3/2$) und des temperaturunabhängigen Paramagnetismus ($6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) korrigiert; siehe Hintergrundinformationen für Details] und b) für den Feststoff **2** [○; die Daten wurden bezüglich des temperaturunabhängigen Paramagnetismus ($3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) korrigiert] bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5 T.

antiferromagnetische Kopplung zwischen einem High-Spin-Eisen(II)-Ion ($S=2$) und dem koordinierten Radikalliganden ($S=1/2$) entsteht. Die Abweichung des $\chi_M T$ -Wertes vom Spin-only-Wert lässt sich durch die Spin-Bahn-Kopplung erklären. Der $\chi_M T$ -Wert der Lösung bleibt zwischen 300 und 350 K konstant, was belegt, dass der angeregte $S=5/2$ -Zustand in diesem Temperaturbereich nicht besetzt wird. Weiterhin wird keinerlei Hinweis auf das Stattfinden eines SCO in Lösung gefunden. Daher können diese Lösungsdaten entweder so interpretiert werden, dass der gelöste Komplex einen High-Spin-Zustand einnimmt, ohne überhaupt in einen SCO involviert zu sein, oder dass ein SCO in Lösung von **3** zwar stattfindet, aber bei dieser Temperatur bereits abgeschlossen ist. Der SCO zeigt sich auch in den temperaturabhängigen Mößbauer-Spektren von **3** (Abbildung 3, Tabelle 2). Das

$10^7\text{--}10^8 \text{ s}^{-1}$. Der SCO-Prozess von **3** findet bei Temperaturen oberhalb von 300 K statt. Daher kann diese schnelle Umwandlung möglicherweise durch das generelle Anwachsen jeglicher Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Temperatur erklärt werden, was zu einer Signalverbreiterung und eventuell zu einer Koaleszenz der beiden Quadrupoldoublets zu einem einzigen gemittelten Dublett in den Mößbauer-Spektren oberhalb von 300 K führt. Eine alternative Erklärung basiert darauf, dass der SCO in **3** zwischen einem $S=1/2$ - und einem $S=3/2$ -Zustand stattfindet. Wegen der reduzierten Spindifferenz von $\Delta S=1$ zwischen den Low-Spin- und High-Spin-Elektronenzuständen wird eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung erwartet, die dann zu einem Anstieg der SCO-Geschwindigkeit führt. Eine ähnliche Interpretation, die ebenfalls auf verstärkten Spin-Bahn-Wechselwirkungen beruht, wurde als Erklärung für den schnellen SCO bei einem verzerrten Eisen(II)-Komplex oberhalb von 300 K herangezogen.^[15] Zum jetzigen Zeitpunkt können wir weder eine der beiden möglichen Erklärungen ausschließen noch die relative Auswirkung der beiden Faktoren auf die SCO-Geschwindigkeit abschätzen.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die Reduktion eines koordinierten π -Akzeptorliganden zu einem Radikalanion mit einer geringeren Ligandenfeldstärke führt. Dies legt nahe, dass die schwächende Wirkung eines zusätzlichen Elektrons im π^* -Orbital auf die π -Akzeptoreigenschaften des Radikalliganden Oberhand über die stärkende Wirkung auf die σ -Donoreigenschaften gewinnt, die von der zusätzlichen negativen Ladung herrührt. Spincrossover-Eigenschaften in einem Eisen(II)-Komplex, bei dem das Metallion direkt an einen Radikalliganden koordiniert ist, wurden eindeutig nachgewiesen. Die Zahl von Komplexen mit Radikalliganden, die Spincrossover-Eigenschaften aufweisen, ist gering. Es gibt ein paar wenige Beispiele von SCO-Eisen(III)-Komplexen;^[16] kürzlich haben wir über einen SCO-Cobalt(II)-Semichinonat-Komplex berichtet.^[9] Bei Eisen(II)-Komplexen kennt man nach unserem besten Wissen bislang nur zwei Radikalkomplexe, die Spincrossover-Eigenschaften aufweisen.^[17] Allerdings sind im ersten Beispiel zwei reduzierte Tetracyanchinodimethan-Einheiten axial an ein Eisen(II)-Ion koordiniert.^[17a] Aufgrund von starken intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Radikalliganden benachbarter Komplexe im Feststoff beeinflussen diese Radikale weder die magnetischen Eigenschaften des Metallions, noch üben sie einen deutlichen elektronischen Einfluss auf die SCO-Eigenschaften des Eisenions aus, d.h., es wird ein SCO von einem $S=0$ - zu einem $S=2$ -Zustand mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie bei anderen Eisen(II)-Komplexen mit einem SCO unterhalb von 300 K, die keinen Radikalliganden enthalten, beobachtet. Im zweiten beschriebenen SCO-Radikalkomplex ist das Radikal nicht direkt an das Metallion koordiniert, sondern ist stattdessen an der Peripherie des Liganden zu finden; somit werden nur schwache magnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins des Radikals und des High-Spin-Eisen(II)-Ions beobachtet.^[17b] Der koordinierte Radikalligand in **3** hingegen offenbart starke magnetische Wechselwirkungen mit dem Eisenion und beeinflusst die magnetischen Eigenschaften des Komplexes entscheidend. So wird ein SCO

Tabelle 2: Mößbauer-Parameter für **3**.

T [K]	δ_{IS} [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]
70	0.36	0.79
200	0.36	0.80
298	0.41	1.03
333	0.55	1.39
383	0.66	1.66

Dublett bei 383 K mit $\delta_{IS}=0.66 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q=1.67 \text{ mm s}^{-1}$ deutet bereits auf einen beträchtlichen Beitrag vom High-Spin-Zustand hin. Hierbei fällt besonders auf, dass im Unterschied zur üblichen Beobachtung von zwei diskreten Dublettsignalen (nämlich dem des Low-Spin- und dem des High-Spin-Eisen(II)-Zustandes) bei allen bekannten Eisen(II)-SCO-Prozessen, die unterhalb von 300 K stattfinden, bei **3** nur ein einziges Dublett bei allen untersuchten Temperaturen detektiert wird. Dies zeigt, dass der Spinübergang in **3** merklich schneller als die Zeitskala des Mößbauer-Experiments verläuft, d.h. mit einer Geschwindigkeit über

zwischen einem $S=1/2$ - und einem $S=3/2$ -Zustand festgestellt. Es ist zu erwarten, dass die reduzierte Spindifferenz von $\Delta S=1$ zu einer größeren Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den Low-Spin- und High-Spin-Elektronenzuständen führt und es somit zu einem Anstieg der SCO-Geschwindigkeit kommt. Zum jetzigen Zeitpunkt können wir jedoch keinen eindeutigen experimentellen Beweis für diesen SCO-beschleunigenden Effekt liefern. Abschließend demonstriert diese Untersuchung, dass SCO-Eigenschaften durch Steuerung des Redoxzustandes eines koordinierten Liganden eingeschaltet werden können.

Eingegangen am 3. Dezember 2013,
veränderte Fassung am 28. Januar 2014
Online veröffentlicht am 8. Mai 2014

Stichwörter: Eisen(II)-Komplexe · Magnetische Eigenschaften · Redoxchemie · Spincrossover · π -Radikalliganden

- [1] a) O. Kahn, J. P. Launey, *Chemtronics* **1988**, 3, 140; b) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221.
- [2] a) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054; b) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*, Bd. 233–235 von *Top. Curr. Chem.* (Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**; c) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* (Hrsg.: M. Halcrow), Wiley, Chichester, **2013**.
- [3] Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass jegliches rationale Design von SCO-Komplexen, das sich ausschließlich auf die Feinabstimmung der Ligandenfeldstärke der einzelnen Komponenten des Komplexes konzentriert, durch den Einfluss nicht vorhersagbarer Packungseffekte im Feststoff vereitelt werden kann.
- [4] H. J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2450.
- [5] a) N. J. Hill, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2009**, 240; b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3294; c) I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10584; d) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 388.
- [6] a) K. Vasudevan, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2007**, 3464; b) I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4302; c) M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2985; d) I. L. Fedushkin, V. M. Makarov, V. G. Sokolov, G. K. Fukin, *Dalton Trans.* **2009**, 8047.
- [7] Siehe Hintergrundinformationen.
- [8] a) W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671; b) H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 531; c) W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 686; d) W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1255; e) H. Kelm, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2344.
- [9] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 950.
- [10] Die relativ große Quadrupolaufspaltung dieses Low-Spin-Eisen(II)-Komplexes wird durch die starken π -Wechselwirkungen zwischen dem neutralen Liganden bian und dem Metallion erklärt, die ausschließlich über die Beteiligung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale erfolgen. Hierdurch kommt es zu einer einigermaßen ungleichen Elektronenverteilung im t_{2g} -Satz der d-Orbitale.^[11] Ähnlich große Quadrupolaufspaltungen wurden auch bei weiteren Eisen(II)-Komplexen des Liganden L-N₄Me₂ mit anderen starken π -Akzeptorliganden beobachtet (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [11] *Mößbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Hrsg.: P. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein), Springer, Berlin, **2011**.
- [12] Der SCO ist bis 383 K reversibel. Dies wurde durch einen Vergleich der Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur nachgewiesen, die vor und nach dreitägigem Erhitzen einer Probe auf 383 K gemessen wurden. Sowohl die Mößbauer-Spektren als auch die Messungen der magnetischen Suszeptibilität zeigen, dass der SCO nicht mehr reversibel ist, nachdem die Probe auf 400 K erhitzt wurde.
- [13] Zu welchem Ausmaß der SCO im Feststoff bereits bei 380 K stattfindet, kann nicht eindeutig anhand der Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestimmt werden. Siehe Diskussion in den Hintergrundinformationen.
- [14] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003; b) E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 62.
- [15] In einem trigonal verzerrten Eisen(II)-SCO-Komplex wurde die höhere SCO-Geschwindigkeit mit den stärkeren Spin-Bahn-Wechselwirkungen des Low-Spin- oder High-Spin-Zustandes mit einem angeregten Intermediate-Spin-Zustand in Verbindung gebracht: H.-R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6814.
- [16] a) S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7099; b) A. C. Bowman, C. Milsmann, E. Bill, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, S. DeBeer, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17353; c) K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6229.
- [17] a) P. J. Kunkeler, P. J. van Koningsbruggen, J. P. Cornelissen, A. N. van der Horst, A. M. van der Kraan, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2190; b) K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, Y. Teki, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13465.
- [18] CCDC 990900 (**1**), 990901 (**3**, 150 K), 990902 (**3**, 293 K), 990903 (**3**, 383 K) und 990899 (bian) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.