



Divergente Koordinationschemie: Parallele Synthese von [2 × 2]-Eisen(II)-Gitterkomplextautokonformeren

Bernhard Schäfer, Jean-François Greisch, Isabelle Faus, Tilmann Bodenstein, Ivan Šalitroš, Olaf Fuhr, Karin Fink, Volker Schünemann, Manfred M. Kappes und Mario Ruben*

Abstract: Die Koordination eines Liganden \mathbf{L} mit Fe^{II} -Metallionen führt zum tautomeriegetriebenen Auftreten von Komplexität, welche sich in der parallelen Bildung von jeweils isomeren Tetrameren und Trimeren als Koordinationsprodukten zeigt. Die Molekülstruktur der zwei vorherrschenden isomeren $[\text{Fe}^{II} \mathbf{L}_4]^{8+}$ -Komplexe vom [2 × 2]-Gittertypus wurde mittels Einzelkristallröntgenbeugung bestimmt. Die divergente Identität der Tautomeriekonformere wurde durch Ionenmobilitätsmassenspektrometrie bestätigt, und es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die beiden Isomere stark kontrastierende magnetische Eigenschaften (Fe^{II} -Spinübergang vs. blockierter Fe^{II} -High-Spin-Zustand) aufweisen. Die Ergebnisse zeigen, wie die Tautomerisierung eines homoditopen bis-dreizähnigen Liganden durch die Koordination von Metallionen zu einer Akkumulation von Komplexität (d. h. für den vorliegenden Fall die parallele Bildung von isomeren, molekularen Strukturen) auf einer hierarchisch höheren Ebene (hier Gitterkomplexe mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften) führt. Diese Ergebnisse sind von Bedeutung für das Verständnis der grundlegenden Vorgänge, die Komplexität auf molekularer Ebene in chemischen und biologischen Systemen generieren.

In der neueren Literatur zu selbstorganisierenden Systemen werden drei prinzipielle Parameter als Ursachen ansteigender Komplexität diskutiert: Multiplizität, Interkonnektivität und Integration.^[1] So wurde kürzlich aufgezeigt, dass der erste Parameter, Multiplizität, eine zentrale Rolle in der Selbstorganisation von konvergenten und divergenten zweidimen-

sionalen (2D) Koordinationsnetzwerken auf Metalloberflächen spielt.^[2–11] So bilden sich im konvergenten Fall mit niedriger Multiplizität aus hochsymmetrischen ditopen Liganden mit kosublimierten Übergangsmetallatomen, z. B. Cobalt, Monolagen von Koordinationsnetzwerken auf Metalloberflächen aus.^[9] Die Triebkraft zur Ausbildung solcher periodischen Monolagenstrukturen von Koordinationspolymeren lässt sich mit der durch Autokorrekturmehanismen verstärkten Bevorzugung von einem einzigen Koordinationsmotiv erklären. Die auf niedrig indizierten Metalloberflächen vorherrschenden lateralen Symmetriebeschränkungen führen dann zu der beobachteten extrem hohen 2D-Periodizität und Regelmäßigkeit dieser Koordinationsverbindungen. Im divergenten Fall mit hoher Multiplizität wird dagegen die Ausbildung von Strukturen mit Inversionssymmetrie strikt vermieden. In diesem Fall werden nicht-lineare, prochirale Liganden benutzt, die durch die gehinderte Rotation der Einfachbindungen auf der 2D-Oberfläche (gleichbedeutend mit einem Symmetriebrech) isomerisieren. Dies führt dann im Koordinationsfall in Konsequenz zur Ausbildung von Monolagen von robusten, aber scheinbar ungeordneten Koordinationsnetzwerken, in denen sich die Co-Metallzentren nun gleichzeitig in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen befinden.^[10] Diese beobachtete koordinative Variabilität (hier gleichzusetzen mit Multiplizität) lässt sich im Ursprung auf die parallele Ausbildung unterschiedlicher Koordinationsmotive zurückführen, welche dann durch laterale Interkonnektivität in nichtperiodischen linearen und/oder Bifurkationsereignissen mit ansteigender Komplexität

[*] Dr. B. Schäfer, Dr. J.-F. Greisch, Dr. T. Bodenstein, Dr. O. Fuhr, Priv.-Doz. Dr. K. Fink, Prof. Dr. M. M. Kappes, Prof. Dr. M. Ruben
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: Mario.Ruben@kit.edu
Dr. O. Fuhr
Karlsruhe Nano-Micro Facility (KNMF)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
Prof. Dr. M. M. Kappes
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Prof. Dr. M. Ruben
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),
CNRS-Université de Strasbourg
23, rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2 (Frankreich)

Dr. I. Faus, Prof. Dr. V. Schünemann
Fachbereich Physik, Technische Universität Kaiserslautern (TUK)
Erwin-Schrödinger-Straße 46, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Dr. I. Šalitroš
Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, Faculty of
Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology
Bratislava, 81237 (Slowakische Republik)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603916> zu finden.
 © 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

für das Gesamtsystem integrieren. Die Untersuchung und Systematisierung der parallelen Ausbildung von unterschiedlichen Koordinationsmotiven und die sich aus deren Zusammenwirken ergebenden Konsequenzen für das molekulare Gesamtsystem (z.B. den physikalischen Eigenschaften usw.) können als der Kernbereich der divergenten Koordinationschemie definiert werden.^[10,11] In diesem Sinne und in dem Wissen, dass Selbstorganisation für die dynamische Erzeugung von molekularer und supramolekularer Diversität und Komplexität in dreidimensionalen (3D) Volumenstrukturen gleichermaßen verantwortlich ist,^[12-15] berichten wir hier über die Komplexierung eines homoditopen Liganden mit zwei dreizähnigen Chelaten mittels Eisen(II)-Metallionen in Lösung und die dabei beobachtete tautomeriegetriebene Entstehung von Komplexität auf der Grundlage der parallelen Ausbildung von unterschiedlichen Koordinationsmotiven (der obigen Definition folgend gleichbedeutend mit erhöhter Multiplizität). Interessanterweise wird in der Literatur die Koordination von Liganden mit tautomeren Untereinheiten mit Übergangsmetallionen zwar beschrieben,^[16-20] aber das dabei prinzipiell mögliche Auftreten verschiedener Tautokonformere mit der daraus folgenden parallelen Ausbildung isomerer Reaktionsprodukte ist bisher nicht erwähnt worden. Für die vorliegende Arbeit wurde deshalb der Ligand **L** konzipiert, welcher aus zwei dreizähnigen 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)-6-(pyrazol-1-yl)pyridin-Einheiten besteht, die über eine zentrale Benzo[1,2-*d*:4,5-*d*']diimidazol-Brücke (lila, Abbildung 1a) miteinander verbunden sind.

Zwei Tautomerisierungen können gleichzeitig zwischen den zwei *sekundären* Amin- und Iminfunktionen der Brückeneinheit auftreten. Zusätzlich wird dieser doppelte Tautomerisierungsprozess durch die Ausbildung von Konformationsisomeren mittels Rotation der aromatischen Ringsysteme um die sie verbindenden Einzelbindungen von **L** moduliert (Abbildung 1a). Die Rotationsbarrieren der C-C-Einfachbindungen, die Pyridin- und Imidazoleinheiten miteinander verbinden, ermöglichen zwei Tautokonformere, die sogenannten S- und C-Isomere **L**_S und **L**_C (diese Bezeichnung ist aus ihrer scheinbaren Form in der Ebene ab-

geleitet, Abbildung 1c). Die Molekülstruktur von **L** wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt und zeigt, dass im Kristall die **L**_S-Form vorliegt (Abbildung 1b). Eine gelöste Probe von **L** wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die erwarteten Signalsätze für die peripheren Pyrazolringe (grün) sowie für die benachbarten Pyridinringe (blau) identifiziert werden konnten. Die zentrale Benzoleinheit weist jedoch drei Singulett-Signale mit ganzzahligen Verhältnissen von 1:2:1 (Abbildung 1d, rot/schwarz) für die beiden H-Atome auf. Innerhalb der Messgenauigkeit der ¹H-NMR-Spektroskopie kann das beobachtete Signalmuster mit der Anwesenheit von zwei Tautokonformeren **L**_S/**L**_C, die in der Lösung im Verhältnis von 1:1 vorliegen, interpretiert werden. Während die zwei benzolbasierten Protonen des S-Konformers (H^α) mit einem integrierten Gesamtwert von 2 chemisch äquivalent sind (Abbildung 1d, schwarz), ist das für die entsprechenden Protonen des C-Konformers (genannt H^β und H^γ) nicht der Fall. Diese weisen zwei voneinander separate Singulett-Signale mit Integrationswerten von je einem Proton auf (rot). Zusätzliche Argumente, die für ein **L**_S/**L**_C-Verhältnis von 1:1 in Lösung sprechen, können in den Hintergrundinformationen (SI) gefunden werden.

Beide Tautokonformere können prinzipiell Metallionen in zwei dreizähnigen Bindungstaschen koordinieren. Das Auslesen der Koordinationsalgorithmen von **L** wurde durch die Komplexbildung mit Übergangsmetallionen durchgeführt. Für den Fall, dass das Auslesen streng parallel geschieht,^[10] sollten sich mehrere Produkte mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften bilden. So ergibt die äquimolare Reaktion von $Fe^{II}(CF_3SO_3)_2$ mit **L** eine rote Lösung, die prototypisch für Fe^{II} -Polypyridylsysteme ist. Die Untersuchung dieser Reaktionslösung mittels ESI-MS (SI3.1, SIFig.13, SITab.1) erlaubt die Schlussfolgerung, dass sich jeweils Tetramere des Typs $[Fe_4L_4(CF_3SO_3)_x \cdot yH]^{z+}$ ($z = 8 - y - x$) und Trimere der Formel $[Fe_3L_3(CF_3SO_3)_x \cdot yH]^{z+}$ ($z = 6 - y - x$) gebildet haben (siehe auch Abbildung 3a). ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die erfolgte Komplexbildung. So wird durch die Koordination der Fe^{II} -Ionen (SI3.2, SIFig.14) eine ausgesprochene Tieffeldver-

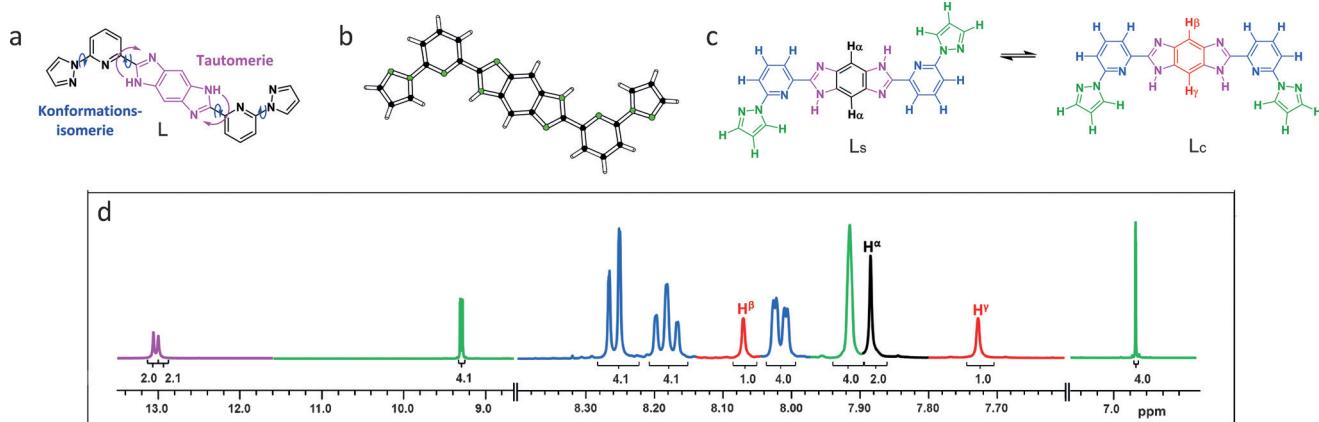


Abbildung 1. a) Darstellung der gekoppelten Konformationsisomerie und Tautomerie in **L**. b) Molekülstruktur von **L**_S bestimmt mittels Kristallstrukturanalyse (N: grün, C: schwarz, H: weiß). c) Darstellung der in Lösung vorgefundenen **L**_S- und **L**_C-Konformere des Liganden **L**. d) Das ¹H-NMR-Spektrum von **L** (in D₆-DMSO), welches zeigt, dass **L**_S und **L**_C in einem 1:1-Verhältnis vorliegen. Die Zuordnung der Protonen erfolgt nach dem in (c) und (d) verwendeten Farocode.

schiebung der Ligandresonanzen von **L** beobachtet. Die jeweiligen Ligand-NH-Signale werden so hin zu 14 bzw. 16 ppm verschoben und ergeben nun zwei verschiedene NH-Resonanzen in einem Verhältnis von 1:8. In der Lösung sind offensichtlich zwei verschiedene hochsymmetrische Parametersätze präsent, welche für zwei Komplexierungsprodukte als gebildete Hauptspezies stehen. Mittels fraktionierender Kristallisation konnte eines dieser Produkte komplett aus dem Festkörper entfernt werden (SIFig.15). Die Molekülstruktur der verbleibenden Hauptfraktion wurde nun mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt, wobei ein verwobener $[2 \times 2]$ -Gitterkomplex, **1S** (Abbildung 2b) als Koordinationsmotiv bestimmt werden konnte. Die vier Fe^{II}-Ionen befinden sich, jeweils in einem verzerrten FeN₆-Oktaeder, an den Ecken eines Quadrates, wobei sich die Liganden in einem Aufwärts-Abwärts-Muster verbrückend anordnen. Bei 180 K weisen alle vier Fe^{II}-Ionen Fe-N-Bindungslängen mit typischen Werten für Fe^{II} im Low-Spin-Zustand (LS, $S=0$) auf. Dies wurde außerdem durch die N-Fe-N-Bindungswinkel, mittels der Sigmawerte (SI4.1, SITab. 3)^[21] und durch magnetische Untersuchungen (siehe unten) bestätigt.

Nach kurzem Erhitzen einer Lösung von gereinigtem **1S** in einem Mikrowellenofen wurde ein zweiter paramagnetischer Signalsatz mit einer NH-Resonanz bei 15.9 ppm (SIFig. 16) im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet. Die fraktionierende Kristallisation dieser so erhaltenen Mischung führte zu Kristallen der zweiten, parallel gebildeten Hauptspezies. Die Kristallstrukturanalyse dieser Einkristalle zeigte das tetramere Gitterkonformationsisomer **1C**, in dem der koordinierte Ligand **L** die C-Konformation einnimmt (Abbil-

dung 2c). Die gemittelten Fe-N-Bindungslängen, N-Fe-N-Bindungswinkel und die Sigmawerte in **1C** zeigen jedoch – ganz im Gegensatz zur Situation in **1S** bei gleicher Temperatur –, dass sich bei 180 K alle vier Fe^{II}-Ionen im HS-Zustand befinden. Der Abschnitt SI4.1 und SIFig. 10 vergleichen beide Strukturen von **1S** mit **1C** im Detail. Um den individuellen, divergenten Charakter von **1S** und **1C** zu beweisen (im Gegensatz zu einer sich schnell zwischen zwei Zuständen umwandelnden Spezies), verwendeten wir die Ionenmobilitätsmassenspektrometrie, IM-MS (SI7), eine Technik, die komplexe Kationen räumlich zu trennen vermag. Dabei bewegen sich diese unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes durch ein Puffergas, und die Kollision mit diesem bremst dabei die unterschiedlichen Spezies ab.^[22,23] Überdies wurde Wanderwellen-IM-MS verwendet, um die beiden massegleichen Tautokonformere **1S** und **1C** (Abbildung 3a) über den Vergleich der experimentell abgeleiteten Querschnitte mit den berechneten Querschnitten (auf der Basis von DFT-optimierten Strukturen) zu identifizieren.^[24,25] Dabei kann unter der Annahme gleicher Ionisationseffizienz das Verhältnis der beiden Spezies genau zueinander bestimmt werden. Dazu wird die Dekonvolution der Ankunftszeitverteilungsdaten (Details SI7) der doppelt geladenen **1C/1S**-Spezies $[\text{Fe}_4\text{L}_4 \cdot 6\text{H}]^{2+}$ (Abbildung 3b) und die Integration der entsprechenden Peaks benutzt. Interessanterweise konnte dabei eine dritte Spezies (**1S**) als zusätzlicher Peak bei 5.3 ms (SIFig. 25) identifiziert werden. Die relativen Anteile der drei Spezies **1C/1S/1S** betragen annäherungsweise 65, 25 und 10 %, wobei die Struktur von **1S** mit einem Tetramer mit gemischen **L_S/L_C**-Liganden (SIFig. 26,27) erklärt werden kann.

Um die magnetischen Eigenschaften der Tautokonformere **1S** und **1C** zu bestimmen, wurde die magnetische Suszeptibilität beider Komplexe temperaturabhängig bestimmt (Abbildung 4a). Das χT -Produkt von **1C** weist dabei einen Wert von $13.2 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf und bleibt zwischen 370–35 K stabil. Unterhalb von 35 K nimmt der χT -Wert ab, bis er einen Wert von $10 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei 5 K erreicht. Dieser Rückgang kann der Nullfeldaufspaltung der Energieniveaus der High-Spin-Fe^{II}-Ionen in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung zugeschrieben werden. Für einkernige Modellkomplexe, die die zwei unterschiedlichen Fe^{II}-Zentren des $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes **1C** repräsentieren, wurden die

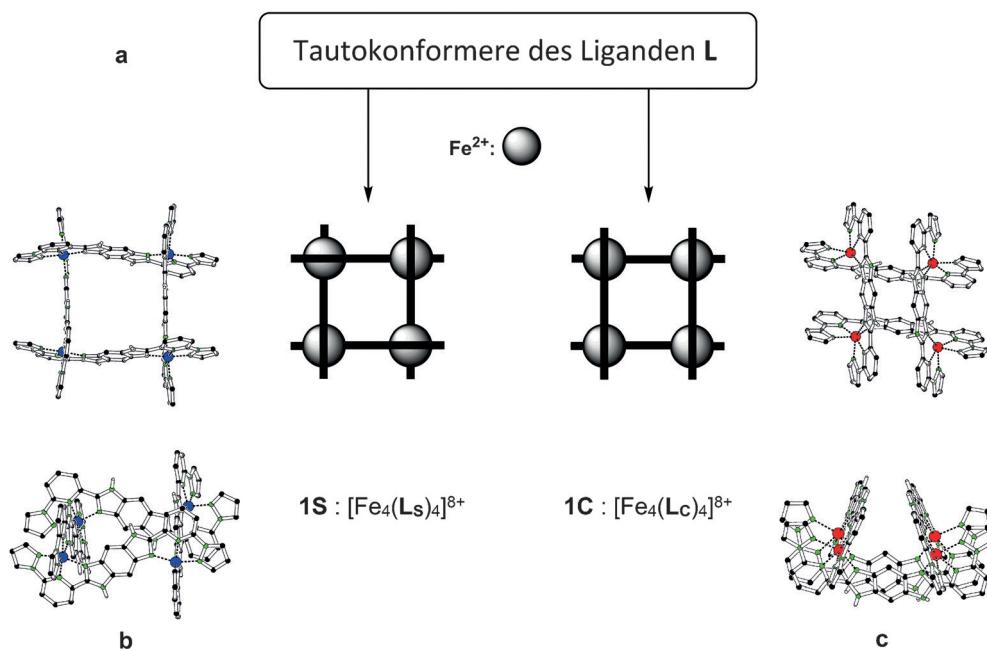


Abbildung 2. Die Koordination von Ligand **L** mittels Fe^{II}-Metallionen führt zur Beobachtung von tautomeriegetriebener Komplexität. a) Schematische Darstellung der kationischen Einheiten der isolierten Isomere der $[2 \times 2]\text{Fe}^{II}$ -Gitterkomplexe, bestehend aus **L** (schwarzer Balken) und Fe^{II}-Ionen (graue Kugel). Die Molekülstrukturen der beiden $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Tautokonformere wurden jeweils durch Einzelkristallstrukturanalyse bestimmt; b) Auf- und Seitenansicht von **1S**; c) Auf- und Seitenansicht von **1C** (C: schwarz, N: grün, Fe: HS rot, LS blau).

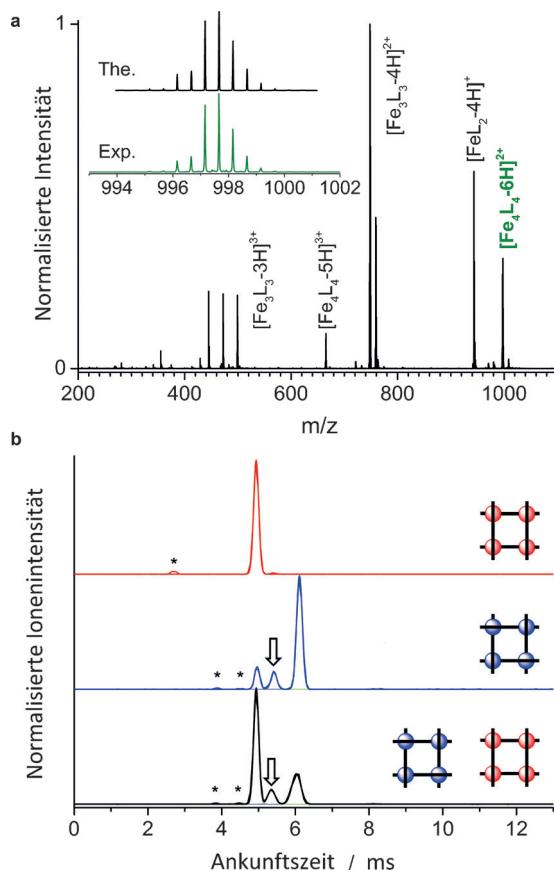


Abbildung 3. Ionenmobilitätsmassenspektrometrie (IM-MS) zur Unterscheidung von Komplexisomeren mit identischem m/z -Verhältnis. a) Massenspektrum der Reaktionslösung von **1**; untersuchte $[\text{Fe}_4\text{L}_4-6\text{H}]^{2+}$ -Spezies grün dargestellt. b) Ankunftszeitverteilung (AZV) für die Spezies $[\text{Fe}_4\text{L}_4-6\text{H}]^{2+}$, **1C** AZV (oben, rot), **1S** (Mitte, blau) und die Reaktionslösung (unten, schwarz); die Pfeile zeigen eine Zwischenkomplexspezies (**1S**), Details in SI7.

D -Tensoren der niedrigsten Quintettzustände sowie die Zeeman-Aufspaltung der fünf Komponenten mithilfe des CASSCF-Verfahrens (complete active space self consistent field)^[26] und Spinbahnnkonfigurationswechselwirkung (SOCI)^[27] berechnet (wobei das Magnetfeld über finite Störungstheorie berücksichtigt wurde, Details SI8). Mittels effektiver Hamilton-Operatoren^[28] ergaben sich dabei jeweils $D = -30 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $D = -36 \text{ cm}^{-1}$, wobei für die magnetischen Austauschkopplungen J_{ij} ein Wert von nahezu null angenommen wurde. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten konnte für **1C** unter der Annahme erreicht werden, dass alle Eisenzentren die gleichen Werte für g (2.11), D (-6 cm^{-1}) und einen E/D -Wert von 1/3 aufweisen (SIFig. 31, SITab. 4). Für **1S** wurde bei 520 K ein χT -Wert von $13.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bestimmt, welcher jedoch graduell mit sinkender Temperatur abnimmt.

Dieses Verhalten weist typische Merkmale eines Spinübergangsverhaltens (SCO) mit einem $T_{1/2} = 310 \text{ K}$ auf, Details in SI4.^[29] So kann aus den magnetischen Suszeptibilitätsdaten geschlussfolgert werden, dass **1S** im Gegensatz zu **1C** alle typischen Merkmale eines SCOs aufweist.^[20] Um

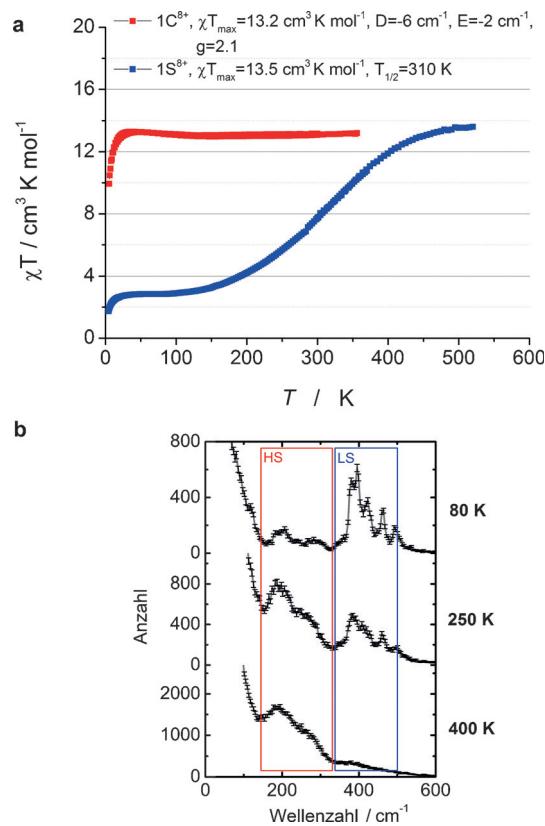


Abbildung 4. a) χT -Temperatur-Diagramm ($B=0.1 \text{ T}$) von **1C** (rot) und **1S** (blau). b) Experimentelle Daten der Kernresonanzschwingungsspektroskopie bestätigen den Spinübergang von **1S**; Bereiche der für HS- und LS-Zustand typischen Spinmarkerbanden sind jeweils eingerahmt.

dieses Ergebnis zu bestätigen, wurden Experimente mit Kernresonanzschwingungsspektroskopie (oder „nuclear resonance vibrational spectroscopy“, NRVS) an einer mit ^{57}Fe -angereicherten Probe von **1S** durchgeführt (Abbildung 4b). Die NRVS-Daten erlauben die Schlussfolgerung, dass **1S** bei $T=80 \text{ K}$ einen diamagnetischen Grundzustand aufweist, in welchem alle vier Fe^{II} -Ionen sich im LS-Zustand befinden. Bei 250 K setzt der Spinübergang ein, der bei einer Temperatur von 400 K fast abgeschlossen ist. Diese Beobachtung wurde ebenfalls durch Nuclear-Forward-Scattering(NFS)-Daten bestätigt (SI6/SIFig. 21).

Der zu beobachtende Unterschied im magnetischen Verhalten von **1S** und **1C** kann als eine direkte Folge des divergenten Koordinationsverhaltens des Liganden **L** verstanden werden, welche zum parallelen Auftreten von zwei Isomeren mit deutlich unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften führt (hier exemplarisch für das magnetische Verhalten gezeigt). Die ineinander verwobene Anordnung des Komplex **1S** reduziert die Verzerrung des oktaedrischen $\text{Fe}[\text{N}_6]$ -Koordinationspolyeders und favorisiert so den Spinübergang, während im Gegensatz dazu das Ligandengerüst der zwei gegenüberliegenden C-Liganden, aufgrund des intrinsischen aufwärts-aufwärts-/abwärts-abwärts-Koordinationsmodus, den Gesamtkomplex **1C** verstift (siehe Abbildung 2). Eine derartig gespannte Anordnung führt zu einer weiteren Verzerrung der $\{\text{N}_6\}$ -Ligandenumgebung der Fe^{II} -Ionen in **1C**,

einer Situation, die die Fe^{II}-Metallionen in ihrem HS-Zustand blockiert.

Gekoppelte Konformationsisomerie-/Tautomerisierungsprozesse erzeugen während der Fe^{II}-Koordination des homoditopen Ligand **L** erhöhte Multiplizität – ein Zustand, der in Konsequenz der parallelen Ausbildung von Koordinationsmotiven und so von multiplen Reaktionsprodukten zu einem Anstieg von Komplexität für das molekulare Gesamtsystem führt.^[1] Zwei dieser Produkte, die isomeren Tautokonformere **1S** und **1C**, beides Metallkomplexe vom [2 × 2]Fe^{II}₄-Gittertypus, konnten in kristalliner Form isoliert werden. Die Divergenz der isomeren Produkte **1S** und **1C** konnte mittels IM-MS in der Gasphase bestätigt werden, außerdem wurde unterschiedliches magnetisches Verhalten beobachtet: Fe^{II}-SCO für **1S**, während **1C** im paramagnetischen Fe^{II}-HS-Zustand blockiert ist. Das metastabile **1S**-Produkt konnte durch Mikrowellenbehandlung in das thermodynamische **1C**-Produkt umgewandelt werden. Diese Ergebnisse zeigen, wie die Entfaltung der inhärenten Multiplizität relativ einfacher molekulare Systeme (hier ein homoditoper Ligand) nach den Regeln der divergenten Koordinationschemie durch Vernetzung und wechselseitige Integration zu molekularen Systemen mit Akkumulation von Komplexität auf einer höheren Hierarchieebene (hier [2 × 2]Fe^{II}₄-Gitterkomplexe) führt. Zukünftig werden wir weitere Multiplizitätsgenerierende Parameter, wie z. B. Chiralität und Stereoselektivität, in unsere Untersuchungen einbeziehen, um so ein tieferes Verständnis der miteinander gekoppelten Ausbildung von Diversität, Hierarchie und Komplexität in der Chemie und Biologie zu gewinnen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) TRR 88 „3MET“ (A1, A4, C5, und C6), der Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, <http://www.knmf.kit.edu>), der COST Action CM1305 (ECOSTBio) und den slowakischen Fonds APVV-14-0073, -78, VEGA 1/0522/14 unterstützt. Teile dieser Forschung wurden an der Lichtquelle PETRA III des DESY durchgeführt, einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft (HGF). Wir danken Dr. H.-C. Wille und Dr. K. Schlage für die Unterstützung an Beamline P01.

Stichwörter: Divergente Koordinationschemie · Eisenkomplexe · Magnetische Eigenschaften · Röntgenbeugung · Spinübergang

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10881–10885
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11040–11044

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2836–2850; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2906–2921.
[2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, New York, **1995**.

- [3] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4763–4768.
[4] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403.
[5] M. Eigen, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 465–523.
[6] M. Eigen, *Ber. Bunsen-Ges.* **1976**, *80*, 1059–1081.
[7] S. Lifson, *Biophys. Chem.* **1987**, *26*, 303–311.
[8] D. Newth, J. Finnigan, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 841.
[9] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, M. Ruben, I. Silanes, A. Arnau, K. Kern, H. Brune, et al., *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3813–3817.
[10] M. Marschall, A. Weber-Bargioni, K. Seufert, W. Auwärter, S. Klyatskaya, G. Zoppellaro, M. Ruben, J. V. Barth, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 131–137.
[11] J. Čechal, C. S. Kley, T. Kumagai, F. Schramm, M. Ruben, S. Stepanow, K. Kern, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9973–9976.
[12] J. T. Goodwin, D. G. Lynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9197–9198.
[13] J. R. Nitschke, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 11970–11974.
[14] R. Caraballo, H. Dong, J. P. Ribeiro, J. Jiménez-Barbero, O. Ramström, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 589–593; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 599–603.
[15] M. Y. M. Abdelrahim, M. Tanc, J.-Y. Winum, C. T. Supuran, M. Barboiu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8043.
[16] T. Bark, M. Dißgeli, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2848–2851; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2924–2927.
[17] J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1576–1585.
[18] K. Kobayashi, M. Ishikubo, K. Kanaizuka, K. Kosuge, S. Masaoka, K. Sakai, K. Nozaki, M. Haga, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6954–6963.
[19] J. E. Beves, J. J. Danon, D. A. Leigh, J.-F. Lemonnier, I. J. Vitorica-Yrezabal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7555–7559; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7665–7669.
[20] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566.
[21] B. Schäfer, C. Rajnák, I. Šalitros, O. Fuhr, D. Klar, C. Schmitz-Antoniak, E. Weschke, H. Wende, M. Ruben, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10986.
[22] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082–16086.
[23] I. Campuzano, M. F. Bush, C. V. Robinson, C. Beaumont, K. Richardson, H. Kim, H. I. Kim, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 1026–1033.
[24] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since **2007**; available from <http://www.turbomole.com>.
[25] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
[26] U. Meier, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *76*, 95–111.
[27] K. Fink, C. Wang, V. Staemmler, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3847–3856.
[28] R. Maurice, R. Bastardis, C. de Graaf, N. Suaud, T. Mallah, N. Guihéry, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2977–2984.
[29] I. Šalitros, N. T. Madhu, R. Boča, J. Pavlik, M. Ruben, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 695–733.

Eingegangen am 22. April 2016
Online veröffentlicht am 13. Juli 2016