

1 Einleitung

1.1 Moleküle als elektronische Bauteile

Die Technologisierung der Gesellschaft schreitet stetig voran, was einen immer größer werdenden Bedarf an Speicher- und Rechenleistung mit sich bringt. Sowohl im Alltag als auch in der Industrie und in der Forschung wird immer mehr bezahlbare, platzsparende Informationstechnologie benötigt.^[1] Bisher wird dieser Bedarf dadurch gestillt, dass elektronische Bauteile immer weiter miniaturisiert werden. Beispielsweise gilt für Transistoren *Moore's Law* welches besagt, dass sich die Anzahl dieser Bauteile pro Fläche etwa alle zwei Jahre verdoppelt. Dieses Gesetz, aufgestellt zu einer Zeit, in der weniger als 50 Transistoren auf einem Chip Platz fanden, ist bis heute gültig. Ähnliche Entwicklungen der Bauteilgröße gibt es auch für andere elektronische Elemente. Doch ein Ende der fortschreitenden Miniaturisierung ist bereits abzusehen.^[2] Neben den immer komplexer werdenden Problemen der Umsetzung zu kleineren Bauteilen^[3,4] treten ab einer bestimmten Grenze Quantenphänomene auf, die den klassischen Aufbau von Transistoren unterbinden.^[5] Ein weiterer Limitierungsfaktor ist die Energiedissipation klassischer Bauteile, bei der elektrische Energie hauptsächlich in Wärme umgewandelt wird und sich die effektive Leistung pro Fläche somit verringert. Dieser Faktor verstärkt sich dadurch, dass die Anzahl der Bauteile pro Fläche insgesamt zunimmt, wodurch fortgeschrittene Kühltechniken angewandt werden müssen, weshalb bei z.B. Rechenzentren schon mehr als die Hälfte des Stroms für Kühltechnik verbraucht wird.^[6] Ähnliche Probleme gibt es auch für Speicherbausteine, klassischerweise ferromagnetische Partikel, die ab einer bestimmten Größe aufgrund von Brown- und Néel-Relaxation ihre Magnetisierung nicht aufrechterhalten können.^[7]

Um die benötigte Steigerung der Speicher- und Rechendichten beibehalten zu können muss man also Alternativen zu der, auf Miniaturisierung großer Bauteile beruhenden, *top-down* Strategie finden. Einige, in dieser Arbeit nicht weiter behandelte, Möglichkeiten sind Quantencomputer,^[8] die sich die Verschränkung von Quantenzuständen zu Nutze machen, Spintronics,^[9–11] bei dem der Elektronenspin statt eines Stromflusses zur Informationsübertragung genutzt wird, sowie neue Materialien wie beispielsweise Graphen, bei denen man sich Quanteneffekte zu Nutze macht.^[12,13] Ein weiteres, großes Forschungsfeld, in das auch diese Arbeit einzuordnen ist, bietet die *bottom-up* Strategie, bei der einzelne Moleküle oder kleine Molekülverbände die Aufgaben der elektronischen Bauteile übernehmen sollen.^[14–16]

1.2 Supramolekulare Chemie

1.2.1 Allgemeines

Das Forschungsfeld der Supramolekularen Chemie wurde maßgeblich von *Lehn* geprägt, der hierfür 1986 den Chemienobelpreis gemeinsam mit *Cram* und *Pedersen* erhielt.^[17] Die Supramolekulare Chemie behandelt Aggregate von Molekülen, die sich durch nichtkovalente Wechselwirkungen, namentlich Ion-Ion- (200-300 kJ/mol), Ion-Dipol- (50-200 kJ/mol) und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (5-50 kJ/mol) sowie Wasserstoffbrückenbindungen (4-120 kJ/mol), π - π Wechselwirkungen (bis 50 kJ/mol) und *van-der-Waals*-Kräfte (kleiner 5 kJ/mol) ausbilden.^[18-20] Diese aus mehreren Molekülen bestehenden Überstrukturen sind dabei thermodynamisch und kinetisch stabil, verhalten sich also wie diskrete Teilchen. In der Natur sind derartige Verbindungen allgegenwärtig und übernehmen wichtige und komplexe Aufgaben.^[21] Dabei wird oft vereinfacht vom Schlüssel-Schloss Prinzip gesprochen.^[22] Da aus molekularen Bausteinen gezielt funktionelle Architekturen mit neuartigen physikalischen Eigenschaften hergestellt werden können, kann die Supramolekulare Chemie als interdisziplinärer Forschungszweig aufgefasst werden.^[23] In der synthetischen Chemie macht man sich die Selbstaggregation, das sogenannte *self-assembly*, zunutze um zumeist aus organischen Liganden und (Metall-)Kationen oder kleinen Anionen Überstrukturen mit neuen Eigenschaften herzustellen.^[24] Die möglichen Anwendungen sind beispielsweise Ionentransport^[25], templatierte Reaktionsführung und Katalyse^[26,27], Sensoren^[28] und Wirt-Gast Systeme,^[29] aber auch Einzelmolekülmagneten^[30] und Gitterkomplexe (Kapitel 1.2.2).

1.2.2 Gitterkomplexe

Bei Gitterkomplexen ordnen sich zumeist organische Liganden in einer $[n \times m]$ Matrix an, wobei die Kreuzungspunkte von Metallionen besetzt werden (Abbildung 1.1 am Beispiel von $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen). Daneben gibt es noch die mit den Gitterkomplexen verwandten molekularen Quadrate,^[31,32] die am Ende dieses Kapitels kurz vorgestellt werden sollen.

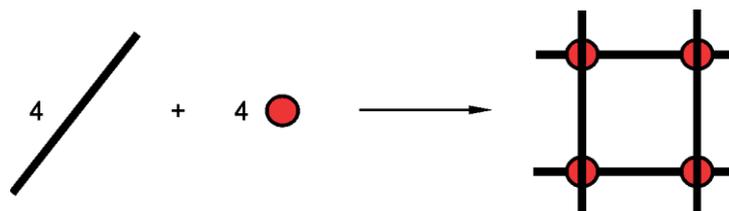


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Synthese von $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen.

Die für Gitterkomplexe verwendeten Liganden basieren meist auf aromatischen Untereinheiten mit *N*-Donoratomen, wie pyrimidin-^[33] pyridazin-^[34] oder pyrazolverbrückten^[35] Pyridyleinheiten, aber auch Ligandsysteme mit (hydrazonbasierten) O/N Donorsets^[36,37] oder S/N Donorsets^[38] sind bekannt (siehe Abbildung 1.2). Gemeinsam haben alle Gitter, dass sie sich in einem *self-assembly* Prozess bilden, da die Liganden durch ihre klar definierten Koordinationstaschen und ihre Starrheit die Gitterbildung gegenüber möglichen Nebenreaktionen bevorzugen. Weiterhin ist die Bildung von Oligo- und Polymeren benachteiligt, sowohl enthalpisch, da sich unbesetzte Enden, sogenannte *sticky-ends* ausbilden, als auch entropisch, da sich weniger diskrete Teilchen ausbilden würden.^[39] Der Gitterbildung entgegen wirkt allerdings, dass die energetisch günstigste Konformation der Liganden zumeist die *all-trans* Stellung ist, bei der alle Donoratome in *trans* Stellung zu den benachbarten Donoratomen stehen. Für die Komplexierung ist es notwendig, die Donoratome in eine *all-cis* Konformation zu bringen, um überhaupt die notwendige Koordinationsumgebung zu erhalten. Die Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Konformation beträgt bei 2,2'-Bipyridin ca. 25 kJ/mol,^[40] für einen Liganden mit beispielsweise zwei terpy-Einheiten kann also eine Energie von etwa 100 kJ/mol für die notwendige Konformationsänderung abgeschätzt werden.

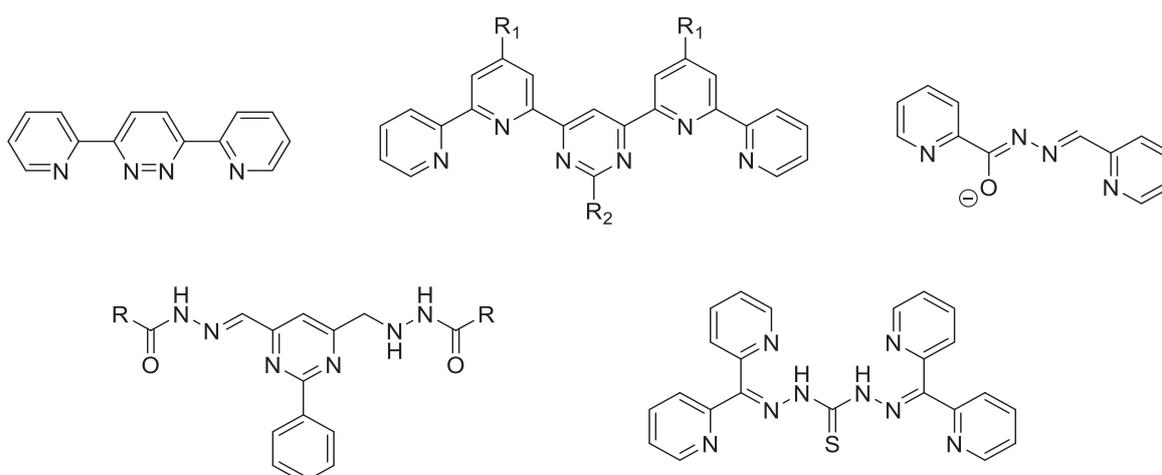


Abbildung 1.2: Auswahl der für [2×2] Gitter verwendeten Liganden.

Das erste synthetisierte Gitter wurde 1992 von *Youinou* dargestellt.^[41] Vier 3,5-Bis(2-pyridyl)-pyridazin Liganden koordinieren vier Cu^{I} Ionen in einer tetraedrischen $\{\text{N}_4\}$ Umgebung, wobei zwei Liganden jeweils parallel zueinander und senkrecht zu dem zweiten Ligandenpaar angeordnet sind. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben vier reversible Einelektronenoxidationen der Kupferionen, womit ein Grundstein für die Nutzung der Gitter als multistabile Informationsträger gelegt wurde. Die Redoxeeigenschaften von Gitterkomplexen wurde weiter untersucht^[42] und kann auch mit gravierenden strukturellen Änderungen verbunden sein.^[43] Gitterkomplexe beschränken sich dabei nicht auf die bisher

vorgestellten [2×2]-Gitter, auch größere [n×n]-Gitter^[44–46] oder rechteckige Verbindungen vom Typ [n×m] sind bekannt.^[32,47] Gitterkomplexe können mit einer Reihe von Metallionen synthetisiert werden, so sind z.B. Gitter mit den 3d Übergangsmetallionen Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{I/II}, Zn^{II}, den 4d Metallionen Ag^I, Ru^{II}, Os^{II} und Cd^{II} sowie mit Pb^{II}, Dy^{III} und Tb^{III} synthetisiert worden.^[48–55] Neben den homometallischen Gitterkomplexen können außerdem heterometallische Gitterkomplexe synthetisiert werden. Die Spannweite reicht von [2×2]-Gittern mit zwei Arten Metallionen im Verhältnis 1:3^[56] oder 2:2 (dabei sind gegenüberliegende Bindungstaschen mit der gleichen Art Metallion besetzt)^[57] bis zu [2×2]-Gitterkomplexen mit drei verschiedenen Metallionen.^[58] Die Synthese kann über zwei Routen erfolgen: zunächst kann ein sogenannter *corner*-Komplex synthetisiert werden, bei dem zwei Liganden ein Metallzentrum koordinieren, dieser kann dann mit einem zweiten Metallion zu einem Gitter umgesetzt werden (siehe Route a) in Abbildung 1.3);^[59] eine andere Möglichkeit besteht darin, einen unsymmetrischen Liganden der unterschiedliche Koordinationsgeometrien unterstützt in einer Eintopfreaktion mit beiden Metallionen umzusetzen (siehe Route b) in Abbildung 1.3).^[60]

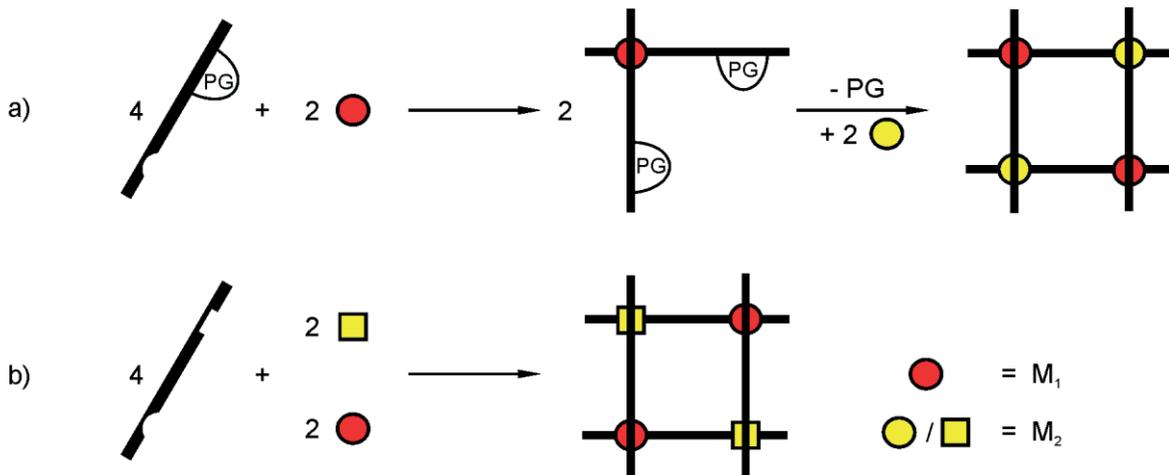


Abbildung 1.3: Möglichkeiten zur Synthese heterometallischer Gitter. a) Über den *corner*-Komplex; b) Über einen ditopen Liganden mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien.

Die Bildung eines Gitterkomplexes in einem *self assembly* Prozess ist dabei keineswegs immer so selektiv wie es bisher dargestellt wurde. Oft reichen kleine Änderungen in der Reaktionsführung aus um statt Gitterkomplexe andersartige Strukturen wie Di- oder Hexamere zu erhalten. So wurde berichtet, dass eine Änderung der Konzentration von Ligand und Metallion (bei gleichbleibendem Verhältnis) zu einem Hexamer statt eines Gitterkomplexes führt,^[61] eine Änderung der sterischen Eigenschaften des Liganden^[62] oder eine Reaktionsführung in Acetonitril statt Methanol in Dimeren statt Gitterkomplexen

resultiert (Abbildung 1.5).^[63] Es wurde außerdem berichtet, dass sich die Eigenschaften der Gitterkomplexe durch Austausch der Gegenionen oder im Kristallgitter vorhandenem Lösungsmittel grundsätzlich verändern können.^[64,65] So berichteten *Kou et al.* 2013 von einem $[2 \times 2]\text{Fe}_4$ -Gitterkomplex, der zunächst im $[1\text{HS}-3\text{LS}]$ Zustand vorliegt. Oberhalb von ca. 350 K lässt sich ein Spinübergang in den $[3\text{HS}-1\text{LS}]$ Zustand beobachten, der mit dem Verlust von neun Molekülen Wasser aus dem Kristallgitter einhergeht. Beim Abkühlen auf 2 K ändert sich der Spinzustand zu $[2\text{HS}-2\text{LS}]$, und erst nach erneuter Hydratation (durch simples eintauchen in Wasser) zeigt sich wieder das Verhalten der Ausgangssubstanz (Abbildung 1.4).

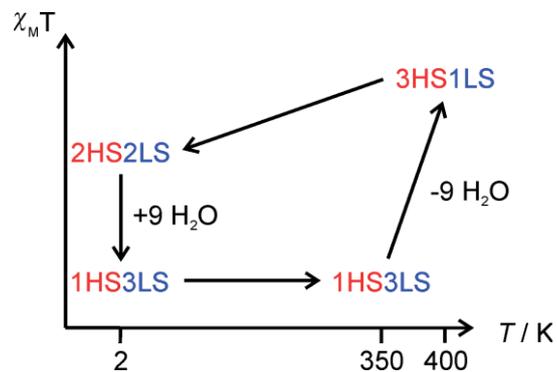


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Spinzustände des $[2 \times 2]\text{Fe}_4$ -Gitters von *Kou et al.* Zwischen 2 und 400 K.^[64]

Grundsätzlich eignet sich die Massenspektrometrie hervorragend um zu überprüfen, ob das gewünschte Gitter gebildet wurde,^[66] wobei zu beachten ist, dass die zu beobachtende Spezies auch von der Probenvorbereitung abhängen kann.^[67] Neben den bereits erwähnten elektrochemischen Eigenschaften weisen $[2 \times 2]$ Gitter weitere interessante Eigenschaften auf, die sie für Anwendungen als molekulare Speicherbausteine prädestinieren (Kapitel 1.2.4). Da das Forschungsfeld der Gitterkomplexe sehr umfangreich ist, sei hier auf einige Übersichtsartikel zum Thema Gitterkomplexe verwiesen.^[68–70]

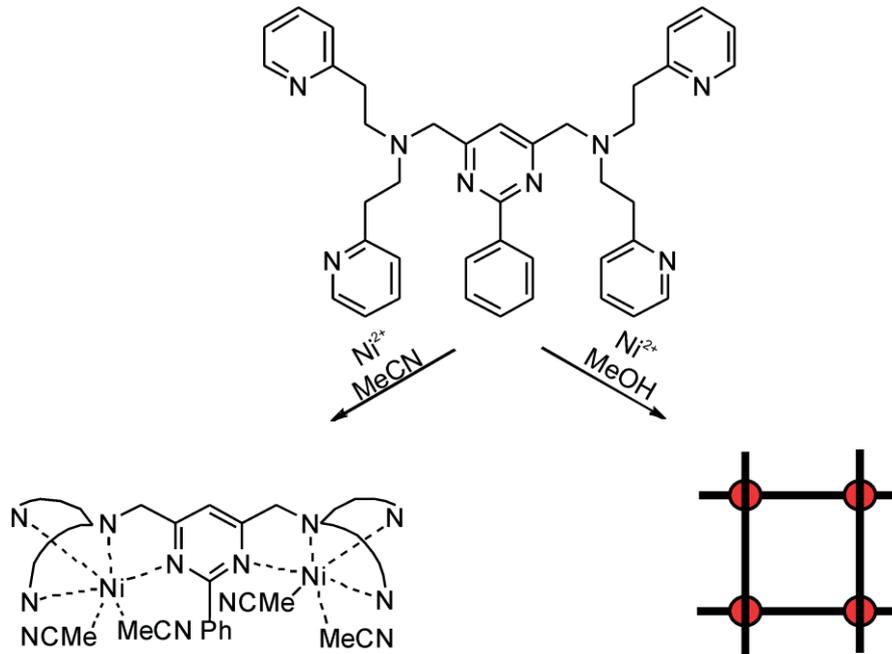


Abbildung 1.5: Von *Brooker* berichtete Abhängigkeit der Formation des Gitterkomplexes vom verwendeten Lösungsmittel.^[63]

1.2.3 Molekulare Quadrate

Eng mit den Gitterkomplexen verwandt sind die Molekularen Quadrate. Anders als bei $[2 \times 2]$ -Gittern sind diese nicht über große organische Liganden, sondern über kleine, lineare Moleküle verbrückt. Die Metallionen sind koordinativ mit Kappenliganden gesättigt, die jeweils nur ein Metallion koordinieren. Am häufigsten sind cyanidverbrückte Quadrate mit Fe^{II}_4 - oder $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2$ -Motiv anzutreffen, aber auch Dicyanamid-, 4,4'-Bipyridin-, Azopyridin- oder Dipyridylethylenverbrückte Quadrate sind bekannt,^[71] ebenso Quadrate bei denen zwei Ecken mit Fe^{II} Ionen besetzt sind, die verbleibenden Ecken mit Mn^{II} oder Cu^{II} .^[72] Die Fe_4 -Quadrate weisen häufig interessante Spincrossovereigenschaften auf, wobei entweder zwei Eisenionen ihren Spinzustand ein-^[73] oder zweistufig^[74] wechseln oder alle vier Eisenionen einen Spincrossover durchlaufen.^[75] Letzteres kann bei tiefen Temperaturen auch photoinduziert stattfinden. Ausführliche DFT-Rechnungen haben ergeben, dass die Metallionen wenig miteinander wechselwirken, und die mehrstufigen, kooperativen Übergänge durch Kristalleffekte zustande kommen.^[76] Das Thema Spincrossover wird in Kapitel 1.3 genauer erläutert.

Von besonderem Interesse sind cyanidverbrückte Fe_2Co_2 -Quadrate, da sie häufig Elektronentransfer induzierte Spinübergänge (ETCST) und (teilweise photoinduzierte) Charge-Transfer gekoppelte Spinübergänge (CTIST, siehe Abbildung 1.6) aufweisen.^[77,78]

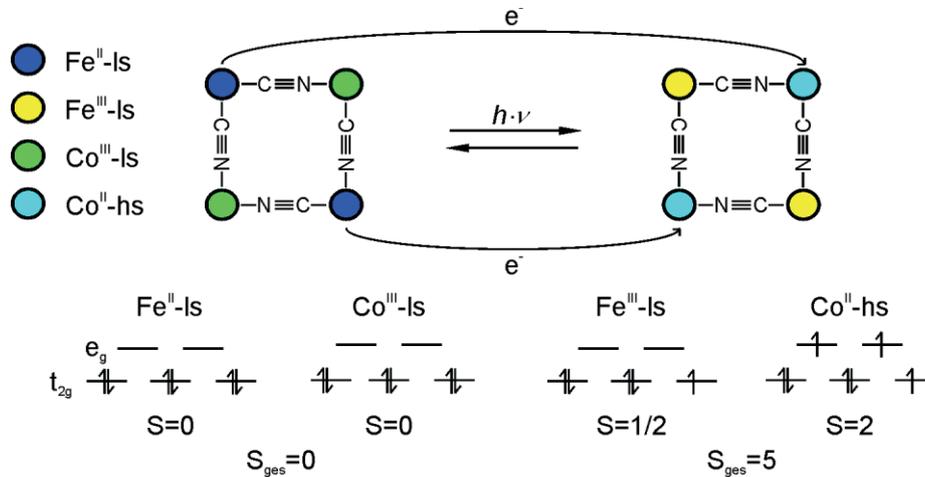


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung eines CTIST.

1.2.4 [2×2] Gitterkomplexe als Speicherbausteine

Um Gitterkomplexe oder gitterähnliche Komplexe als molekulare Speicherbausteine nutzen zu können müssen einige Anforderungen erfüllt sein. Um Information speichern zu können werden zunächst bi- oder multistabile Verbindungen benötigt. Die Schaltbarkeit zwischen den verschiedenen stabilen Zuständen kann dabei durch Druck, Licht, Änderung der Redoxzustände oder Temperatur stattfinden.^[79] Im Falle eines thermischen Übergangs ist dabei eine Übergangstemperatur nahe der Raumtemperatur bevorzugt, ebenso eine Hysterese um die Anwendung im Alltag vereinfachen zu können. Mögliche Verbindungen sind beispielsweise redoxaktive Moleküle mit zwei stabilen, voneinander unterscheidbaren Zuständen,^[80] photoschaltbare Konformationsisomere^[81,82] oder Verbindungen mit thermisch schaltbarer Valenztautomerie.^[83–86] Spincrossoververbindungen (Kapitel 1.3) besitzen zwei oder mehr stabile Spinzustände die sich thermisch und/oder optisch schalten lassen und eignen sich ebenfalls zur Informationsspeicherung. Ein weiteres Konzept zur Verwendung einzelner Moleküle zur Informationsverarbeitung sind die zellulären Quantenautomaten (QCA).^[87,88] Hier werden beispielsweise Moleküle mit vier quadratisch angeordneten Punkten (wie es bei [2×2] Gitterkomplexen der Fall ist), die zwei stabile und unterscheidbare Zustände einnehmen können, als binäre Information 0 und 1 interpretiert. Obwohl dieses Modell zunächst nur für einzelne Quantenpunkte gedacht und umgesetzt war,^[89,90] wurde es weiterentwickelt und auf Moleküle als Zellen ausgeweitet.^[91] Nachdem

erste zweipunktige QCA's entwickelt wurden und erfolgreich auf Oberflächen angebracht werden konnten,^[92,93] wurden bald darauf vierkernige Verbindungen in Betracht gezogen.^[94] Hierbei werden zwei energetisch entartete Zustände „0“ und „1“ dadurch realisiert, dass sich zum Beispiel zwei diagonal gegenüberliegende Metallzentren in einem, die anderen Metallzentren einem anderen Spin- oder Redoxzustand befinden (siehe Abbildung 1.7). Ordnet man diese Zellen zu einem Draht an und schaltet die Zelle an einem Ende, so kann sich der Schaltvorgang durch Coulomb-Wechselwirkungen fortpflanzen und die Information somit übertragen werden.

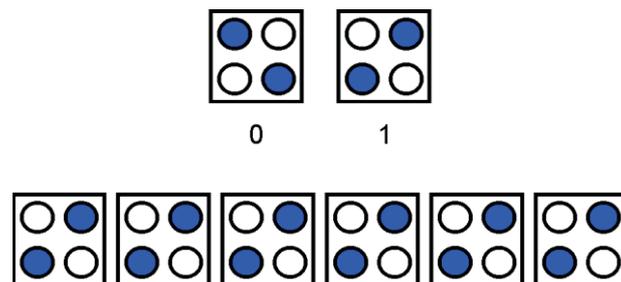


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung vierpunktiger QCA's mit den energetisch entarteten Zuständen „0“ und „1“ (oben) und ihre Anordnung zu einem molekularen Draht (unten).

Notwendig für die Informationsspeicherung ist außerdem die Adressierbarkeit einzelner Moleküle. Das verbreitetste Werkzeug hierfür ist die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*; STM) und die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscope*; AFM). Beide Verfahren sind in der Lage Oberflächen mit atomarer Auflösung zu kartographieren. Zusätzlich können mit der Rastertunnelmikroskopie die elektronischen Eigenschaften untersucht und manipuliert werden.^[95,96] STM wird bereits vielfach bei der Untersuchung von Einzelmolekülmagneten (*single molecule magnets*; SMM)^[97–101] und Spincrossoververbindungen,^[102] aber auch von Gitterkomplexen eingesetzt.^[103,104] Diese ordnen sich unter geeigneten Kristallisationsbedingungen in äquidistanten Abständen zueinander entlang der stets auf dem Substrat vorhandenen Stufen in einer Kette an und kommen den molekularen Drähten schon sehr nahe.^[105] Das Aufbringen von Gitterkomplexen auf Oberflächen ist mittlerweile gut untersucht.^[101,104,106] Die favorisierte Methode zum Aufbringen der Gitter auf Substrate ist die Tauchbeschichtung in stark verdünnten Lösungen der Gitterkomplexe. So konnten neben den zuvor erwähnten molekularen Ketten auch zweidimensionale einlagige Beschichtungen erreicht werden.^[107–109] Eine weitere Möglichkeit definierte Oberflächen herzustellen ist die *in-situ* Darstellung der Gitterkomplexe an einer Phasengrenze, mit der ca. 15 Å dicke kristalline Schichten erhalten werden.^[34,110]

1.3 Spin Crossover

Das Phänomen Spin Crossover (SCO), bei dem ein Übergangsmetallion durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck oder Licht seinen Spinzustand ändert, wurde erstmals 1931 von *Cambi* an Eisen(III)-tris(dithiocarbamaten) entdeckt.^[111] Dieser Effekt ist prinzipiell bei allen (pseudo)oktaedrischen 3d-Übergangsmetallionen mit einer d^4 - d^7 Elektronenkonfiguration denkbar. Mittlerweile wurde er zwar vereinzelt an verschiedenen Metallionen wie beispielsweise Kobalt(III),^[112,113] Mangan(III),^[114,115] Chrom(II)^[116,117] und selten Nickel(II)^[118] beobachtet, wesentlich häufiger jedoch begegnet man ihm bei Kobalt(II),^[119,120] Eisen(III)^[111,121] und am häufigsten bei Eisen(II). Interessanterweise sind allerdings über 30 Jahre von der Entdeckung des SCO-Phänomens bis zum ersten Eisen(II) SCO-Komplex vergangen,^[122] seitdem wird stets mit großem Eifer versucht immer neue SCO Verbindungen herzustellen und diese eingehend zu untersuchen. Da das Gebiet des SCO sehr groß ist, sei hier lediglich auf eine Reihe Übersichtsartikel verwiesen, während im Folgenden nur jeweils einige Beispiele aufgezählt werden sollen.^[123–135]

Um das Phänomen des SCO zu verstehen, kann die Ligandfeldaufspaltungstheorie zu Rate gezogen werden. Nach dieser Theorie spalten sich die energetisch zunächst entarteten d -Orbitale im Ligandfeld eines (idealen) Oktaeders in drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale auf. Ionen mit der Elektronenkonfiguration d^4 - d^7 können nun zwei verschiedene Spinzustände annehmen. Am Beispiel des Fe(II) mit der Elektronenkonfiguration d^6 sind das der low-spin (LS) Zustand t_{2g}^6 ($^1A_{1g}$) und der high-Spin (HS) Zustand $t_{2g}^4e_g^2$ ($^5T_{2g}$), wie in Abbildung 1.8 gezeigt. Entscheidend für den Spinzustand ist, ob die für den LS Zustand benötigte Spinpaarungsenergie größer oder kleiner ist als die Energie, die zur Besetzung der energetisch ungünstigeren e_g Orbitale aufgewendet werden muss. Sind diese Energien ähnlich, sozusagen „auf der Kippe“ (*on the edge*) kann durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck oder Licht ein Übergang von einem in den anderen Zustand erfolgen. Der Energieunterschied der beiden Zustände befindet sich dann in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$. Dies ist nur für einige 3d Übergangsmetallionen der Fall, weswegen dieses Phänomen auch nur für so wenige Ionen beobachtet wurde. Der Spinübergang geht mit einer Reihe von Änderungen einher: durch die Besetzung der antibindenden Orbitale werden die Metallion-Ligand Bindungslängen signifikant größer, im Fall von Fe(II) ca. 10%.^[136] Weiterhin ist der Koordinationspolyeder von HS-Fe(II) deutlich stärker verzerrt als der von LS-Fe(II). Das Volumen der Elementarzelle nimmt beim Übergang von LS- zu HS-Fe(II) bis zu 5% zu, im Falle von abruptem SCO häufig auch unter Änderung der Raumgruppe.^[137]

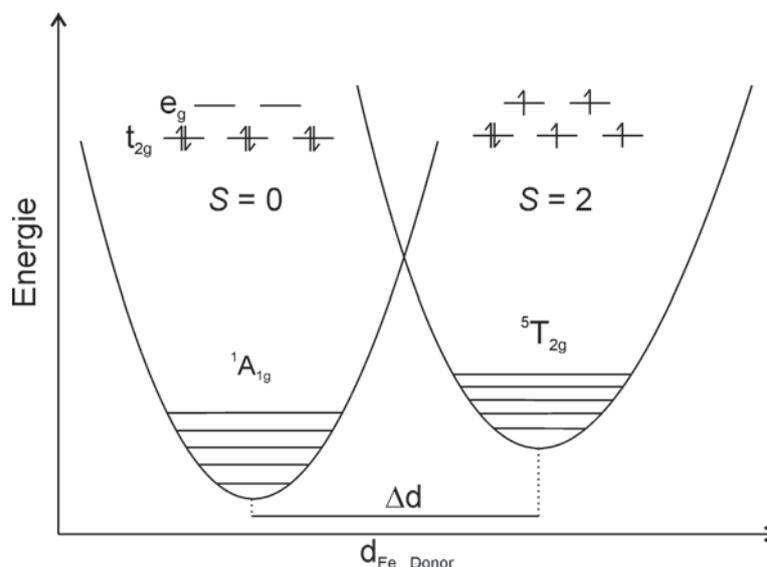


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Potentialkurven der für den SCO relevanten Zustände eines d^6 -Ions.

Zur Untersuchung von SCO Komplexen kann eine ganze Reihe von Methoden herangezogen werden. Da ein SCO zwangsläufig mit einer Änderung des Gesamtspins einer Verbindung und damit einer Änderung der Magnetisierbarkeit einhergeht sind alle Methoden welche die Magnetisierbarkeit bestimmen geeignet. Dazu zählen z.B. eine Faraday-Waage, ein Foner-Magnetometer oder ein SQUID-Magnetometer. Für Messungen in Lösung ist außerdem die NMR Spektroskopie gut geeignet. Mit Hilfe der Evans Methode^[138,139] kann die Magnetisierbarkeit sämtlicher Komplexe bestimmt werden, und bei Fe(II) und Co(III), die im LS Zustand diamagnetisch sind, kann eine qualitative Aussage über den Spinzustand durch eine NMR Routinemessung erfolgen, da paramagnetische Anteile zu einer starken Peakverbreiterung führen und sich diese Spektren deutlich von denen diamagnetischer Verbindungen unterscheiden. Für Fe(II) und Fe(III) ist die Mößbauer Spektroskopie ein potentes Werkzeug um Änderungen des Spinzustands zu beobachten. Für LS-Fe(II) und HS-Fe(II) sind die Relaxationszeiten lang genug, um scharfe Peaks mit deutlich zu unterscheidenden Parametern zu bestimmen.^[140] Für Fe(III) sind die Relaxationszeiten deutlich länger, in der Regel sind jedoch auch hier scharfe und gut zu unterscheidende Peaks für LS-Fe(III) und HS-Fe(III) zu erkennen. Eine weitere Methode ist die Schwingungsspektroskopie. Besonders die Metallion-Donoratom Bindungen ändern sich durch einen SCO signifikant, was man durch FIR-Spektroskopie gut beobachten kann, und im Falle von koordinierten Liganden wie CN^- , NCS^- oder NCSe^- lässt sich eine deutliche Verschiebung der C-N Streckschwingung im IR-Bereich beobachten. Ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse kann eine Unterscheidung der Spinzustände stattfinden, da HS-Ionen größere Metallion-Donoratom Abstände besitzen als ihre LS-Analoga. Auch ist die Verzerrung der Koordinationsoktaeder im HS Fall stärker als im LS Fall.

Der Spinübergang kann durch Temperaturänderung, Druck oder Licht ausgelöst werden. Der thermische Übergang sollte durch Boltzmann Statistik bestimmt sein, da durch Temperaturerhöhung $k_B T$ erhöht wird, und energetisch ungünstigere Zustände mehr und mehr besetzt werden (Abbildung 1.9 links). Dies ist jedoch nur für Verbindungen ohne Kooperativität sowie für Lösungen der Fall.^[141,142] Durch Kooperationseffekte innerhalb eines Festkörpers kann es zu abruptem SCO kommen, sehr häufig trifft man aber auch auf Systeme, die sich zwischen Boltzmannverteilung und abruptem SCO bewegen. Die Art der Kooperativität ist vielfältig. So werden Elektron-Phonon Wechselwirkungen zwischen den Komplexen diskutiert, die durch intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, *Van-der-Waals*- oder π - π Wechselwirkungen verstärkt werden. Auch langreichweitige, elastische Wechselwirkungen über den gesamten Kristall kommen zum Tragen.

Die Änderung des Spinzustandes durch Druck kommt dadurch zu Stande, dass die Metallion-Ligand Bindung bei Druckerhöhung geringfügig verkürzt, und die Ligandfeldstärke dabei stark erhöht wird. Die Energielücke zwischen t_{2g} und e_g wird größer und der LS Zustand somit favorisiert (Abbildung 1.9 rechts). Die SCO Temperatur (die Temperatur, bei der 50 % der Verbindung den Spinzustand gewechselt haben) vom LS zum HS Zustand steigt mit zunehmendem Druck an, da hierdurch die M-Ligand Bindungen verkürzt werden. Die antibindenden e_g Orbitale werden angehoben und die Energiedifferenz zwischen LS und HS Zustand ΔE vergrößert sich. Die benötigten Drücke haben die Größenordnung von etwa 1 kbar pro 10 K, sind aber von Verbindung zu Verbindung deutlich unterschiedlich.^[143] Die Verschiebung der SCO Temperatur hin zu höheren Temperaturen ist dabei nicht notwendigerweise linear. Auch Hysteresenverbreiterungen des SCO wurden beobachtet. Diese und weitere Beobachtungen deuten darauf hin, dass neben der reinen Volumenverringerung durch Druck noch weitere, bisher unverstandene Festkörpereffekte die Druckabhängigkeit eines SCO beeinflussen.^[144,145]

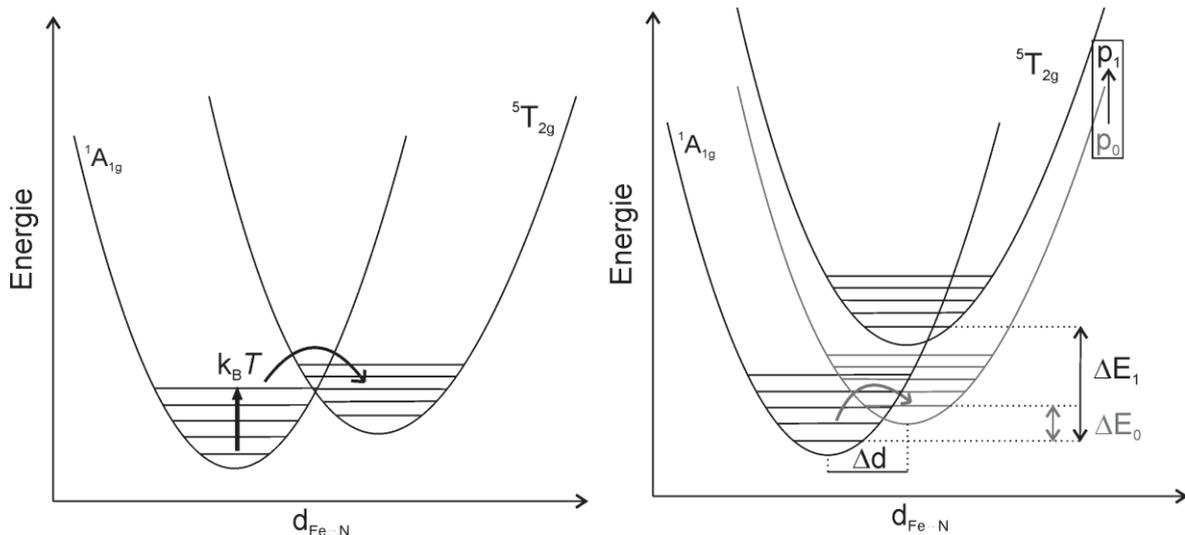


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Änderungen des Spinzustandes durch Temperatur (links) und Druck (rechts; $p_1 > p_0$).

Ein durch Licht induzierter SCO wird als *Light Induced Exited Spin State Trapping* (LIESST) bezeichnet. Bei ausreichend tiefen Temperaturen können die LS Ionen durch Licht geeigneter Wellenlänge (in der Regel grünes Licht) in energetisch höhere Zustände angeregt werden (Abbildung 1.10); genaue theoretische Untersuchungen wurden hierzu von *Gütlich et al.* durchgeführt.^[146] Aus diesen angeregten Zuständen können die Ionen sowohl in den energetisch günstigeren $^1A_{1g}$ Grundzustand zurückfallen, als auch in den metastabilen $^5T_{2g}$ Zustand. Reicht die thermische Energie nicht aus, um von hier wieder in den Grundzustand zurückzukehren, werden nach und nach alle Ionen in den metastabilen Zustand „gepumpt“. Da zum optischen Anregen des $^5T_{2g}$ Zustands Licht größerer Wellenlänge (für gewöhnlich rotes Licht) benötigt wird, findet ein „zurückpumpen“ in den Grundzustand nicht statt. Der LIESST Effekt konnte mittlerweile an vielen Beispielen von Fe-haltigen Verbindungen gezeigt werden.^[147–153] Ein besonderes Beispiel liefern zwei Verbindungen von *Clérac et al.* die bei tiefen Temperaturen sowohl in den HS-Zustand als auch wieder zurückgepumpt werden können, wobei die HS-Verbindung aufgrund der größeren magnetischen Anisotropie Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten (single molecule magnet, SMM) aufweist.^[137,154] Dies erlaubt das An- und Abschalten der SMM-Eigenschaften der Verbindung durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge.

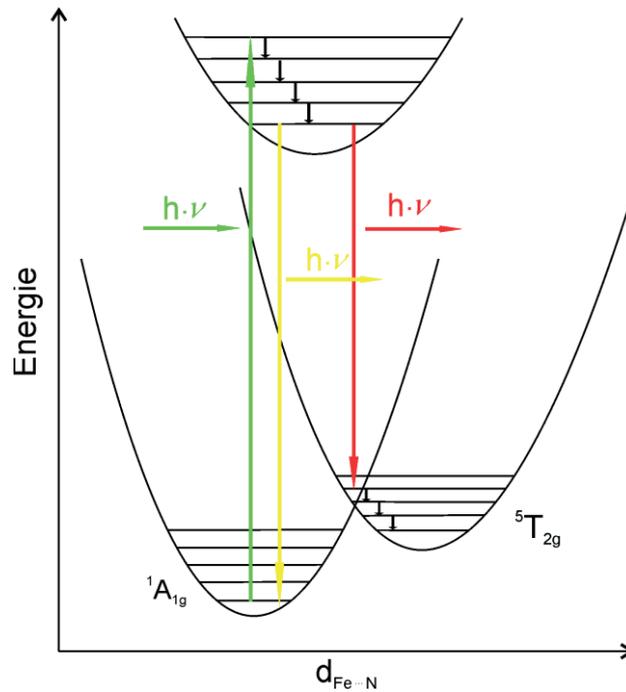


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung des LIESST Effekts, bei dem mit einem grünen Laser angeregt wird.

Das besondere Interesse an SCO Verbindungen liegt an ihrer möglichen Anwendung als molekulare Schalter oder Speicherbausteine. Die notwendigen Voraussetzungen der Bi- oder Multistabilität und der Schaltbarkeit sind gegeben. Die ebenfalls nötige Adressierbarkeit der Moleküle ist Gegenstand aktueller Forschung, wobei bereits vielversprechende Fortschritte gemacht wurden. Am geeignetsten zur Adressierung und Manipulation ist die Rastertunnelmikroskopie (STM), mit der verschiedene potentielle molekulare Schalter wie Einzelmolekülmagnete,^[98–100] die in Kapitel 1.2.2 behandelten Gitterkomplexe^[101,104] und SCO Komplexe^[102] bereits erfolgreich adressiert und manipuliert wurden. Im Falle von SCO Komplexen ist sogar das gezielte Auslesen des Spinzustandes gelungen.^[102] Die Schaltung selbst kann wie oben gezeigt auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Eine druckabhängige Schaltung ist dabei aufgrund der benötigten hohen Drücke, die gezielt auf einzelne Moleküle ausgeübt und gehalten werden müssen, für Anwendungen kaum geeignet. Eine optische Schaltbarkeit wäre am einfachsten zu realisieren, jedoch findet das thermische Quenching des metastabilen angeregten Zustands schon bei ca. 50 K statt, was eine praktische Anwendung deutlich erschwert. Von Vorteil ist hier, dass nach Bestrahlung der metastabile Zustand über lange Zeiträume besetzt bleibt, sofern die Temperatur niedrig genug ist. Da der angeregte $5T_{2g}$ Zustand im Regelfall durch Licht größerer Wellenlänge angeregt werden kann, ist es sehr einfach möglich, zwischen den beiden Spinzuständen hin und her zuschalten. Die dritte Möglichkeit, das Schalten durch Temperaturänderung, kann prinzipiell ebenfalls Anwendung finden, sofern einige zusätzliche Voraussetzungen erfüllt



sind: der SCO sollte abrupt und vollständig sein, eine Hysterese aufweisen und bei annähernd Raumtemperatur stattfinden.

Die Spinzustände und SCO Eigenschaften einer Verbindung hängen dabei nicht allein vom Metallkomplex selbst ab, sondern zusätzlich von einer Reihe von Faktoren wie etwa der Anordnung der Moleküle im Kristall bzw. der Modifikation, oder der Art der koordinierten Gegenionen^[155–158] und Lösungsmittel im Kristallgitter.^[159–164] Als besonderes Beispiel soll der lange bekannte Tris-Picolylamin-Eisen(II)-Dichlorid Komplex dienen, der 1976 von *Gütlich et al.* mit verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert wurde.^[165] Mit Ethanol kristallisiert beobachtet man einen SCO bei $T = 120$ K, die SCO Temperatur verschiebt sich mit kokristallisiertem Methanol zu $T = 150$ K. Eine Modifikation mit einem Molekül Wasser pro Komplexmolekül weist einen SCO mit einer extrem breiten Hysterese von etwa 100 K auf. Eine Modifikation mit zwei Molekülen Wasser hingegen zeigt überhaupt keinen SCO mehr im Messbereich bis 310 K. Bei einigen Verbindungen ist es möglich, reversibel Moleküle, zumeist Lösungsmittel, in das Kristallgitter einzubringen.^[166–170] In diesem Fall spricht man von *Host-Guest* Wechselwirkungen. Der Austausch von Gastmolekülen kann hierbei den Spinzustand der Verbindung ändern, was für potentielle Anwendungen von Vorteil sein kann.

Den Großteil der bekannten SCO Verbindungen bilden mononucleare Fe(II) Komplexe,^[171–174] die oftmals 1D Ketten,^[175,176] 2D Netzwerke^[177–180] sowie 3D Netzwerke und Polymere^[172,181,182] ausbilden. Durch die Ausbildung dieser Überstrukturen wird Kooperativität zwischen den Metallzentren ermöglicht, was scharfe Übergänge und hysteretisches Verhalten unterstützt.

Beispiele für mehrkernige Komplexe sind hingegen seltener anzutreffen.^[183–186] Diese tendieren weniger dazu übergeordnete Strukturen auszubilden, andererseits können aber intramolekulare Wechselwirkungen einen scharfen und hysteretischen SCO begünstigen. Die Anzahl bekannter dreikerniger SCO Komplexe ist sehr gering,^[187–194] und es gibt nur einen Komplex, der eine Hysterese ($\Delta T = 14$ K) bei ca. 350 K aufweist.^[195] Bei den höherkernigen Komplexen sind vor allem die vierkernigen Quadrate^[73,75,196–198] und $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe^[42,64,120,199–203] dazu in der Lage einen SCO zu durchlaufen. In Quadratkomplexen besetzen vier Metallzentren die Ecken des Quadrats und sind über kleine negativ geladene Liganden wie z.B. CN^- , SCN^- oder $\text{N}(\text{CN})_2^-$ miteinander verbunden und ihre Koordinationssphäre wird mit Kappenliganden abgesättigt. Bei den verwandten $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen besetzen ebenfalls vier Metallzentren die vier Ecken eines Quadrats, von denen jeweils zwei durch einen Ligand mit zwei Koordinationstaschen verbrückt sind. Diese Komplexe wurden in Kapitel 1.2.2 genauer behandelt.

1.4 Rutheniumbasierte Lichtsammelkomplexe

Langreichweitiger intramolekularer Elektronentransfer spielt eine wichtige Rolle in einer Reihe von biologischen Systemen. Der wohl wichtigste biologische Vorgang ist dabei die Photosynthese, bei der effizient Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird. Auf der Suche nach künstlichen Systemen, die einen lichtangeregten Elektronentransfer induzieren können, haben sich die 4d- und 5d-Metallionen Ir^{I} ,^[204] Pt^{II} ,^[205] (beide in d^8 -Konfiguration und quadratisch planarer Koordinationsgeometrie) sowie Ir^{III} ,^[206] Os^{II} ,^[207] Re^{II} ,^[208] und Ru^{II} ,^[209] (alle vier in d^6 -Konfiguration und oktaedrischer Koordinationsgeometrie) als besonders geeignet erwiesen. Im oktaedrischen Fall werden als Liganden bevorzugt Di- oder Triamine verwendet, die ein relativ starkes Ligandenfeld besitzen. Zusammen mit der (im Vergleich zur 3d-Reihe) großen räumlichen Ausdehnung der Metallionen führt dies dazu, dass das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) nicht wie gewohnt ein e_g -Orbital ist, sondern ein antibindendes π^* -Orbital der Liganden (Abbildung 1.11).^[210]

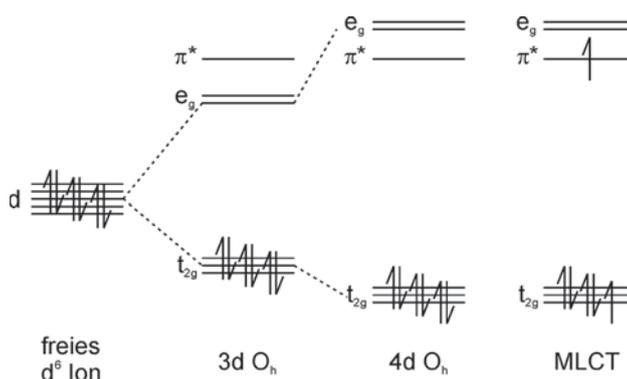


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Orbitalaufspaltung und -besetzung eines freien d^6 Ions, eines oktaedrisch koordinierten 3d Metallions, eines oktaedrisch koordinierten 4d Metallions und der erste angeregte Zustand eines 4d Metallions.

Die bei Weitem am häufigsten verwendeten Verbindungen sind dabei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und seine Derivate. In seinem Grundzustand besitzt $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dabei ein Oxidationspotenzial von -1.3 V gegen SCE und ein Reduktionspotenzial von +1.3 V gegen SCE (Abbildung 1.12, unten).^[211] Durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 450 nm wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) t_{2g} in das LUMO π^* angeregt (Abbildung 1.11, rechts), dies ist somit ein Metall-Ligand-Charge-Transfer Übergang (MLCT). Dieser angeregte Zustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ besitzt gegenüber dem Grundzustand sowohl ein deutlich höheres Oxidationspotential (+0.8 V gegen SCE), da nun ein t_{2g} Orbital unvollständig besetzt ist, als auch ein höheres