

Dichtefunktionalrechnungen an high-spin- und low-spin-Zuständen des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-Komplexes

Abschlussarbeit zur Erlangung des akademischen Grades des
Bachelor of Science im Fach Chemie

vorgelegt von

Jelena Föller

Düsseldorf, 2011

angefertigt am

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Christoph Janiak

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. THEORIE	4
2.1 Dichtefunktionaltheorie	4
2.2 Das oktaedrische Ligandenfeld und der Jahn-Teller-Effekt	6
3. METHODEN UND ERGEBNISSE	8
3.1 Eisen(II)-tris(2-picolyamin)	8
3.2 Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-dichlorid	18
3.3 Dimer des facialen Komplexes	20
4. DISKUSSION UND AUSBLICK	23
Quellenverzeichnis	24

1. Einleitung

Der Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-Komplex gehört zu einer interessanten Art von Komplexen, den so genannten Spincrossover-Komplexen. Diese Komplexe lassen sich thermisch, durch optische Anregung oder durch Druck vom high-spin- in den low-spin-Zustand bzw. umgekehrt überführen. Untersuchungen von Andreas Hauser und Peter Gülich zum Spincrossover bei Eisen(II)-Komplexen haben gezeigt, dass ein thermischer Spinübergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand möglich ist, wenn die energetische Aufspaltung zwischen dem low-spin und dem high-spin in der Größenordnung von kT liegt. Der high-spin-Zustand ist thermodynamisch stabil, da er entropisch günstiger ist. So ist für die d^6 -Komplexe der high-spin ein Quintett, der eine 15fache Entartung, die sich aus einer dreifachen räumlichen Entartung mal einer fünffachen Spinentartung zusammensetzt, aufweist [Gülich, 1994; Hauser, 2004].

Neben der Möglichkeit eines thermischen Übergangs gibt es auch den von Decurtins et al. entdeckten Prozess des lichtinduzierten Übergangs, Light-Induced Exited Spin State Trapping (LIESST) genannt [Decurtins, 1985]. Weitere Untersuchungen dazu wurden von Hauser und Gülich gemacht [Hauser, 1991; Gülich, 1994]. Sie gehen davon aus, dass beim LIESST durch Anregung mit grünem Licht Elektronen vom low-spin $^1A_{1g}$ -Grundzustand durch spin-erlaubte d-d-Übergänge in den $^1T_{1g}$ angeregt werden, von dem aus das System dann zunächst durch Intersystem Crossing (ISC) in den $^3T_{1g}$, auch intermediate-spin-Zustand genannt, übergeht. Es folgt der Übergang in den high-spin $^5T_{2g}$ -Zustand (s. Abb. 1).

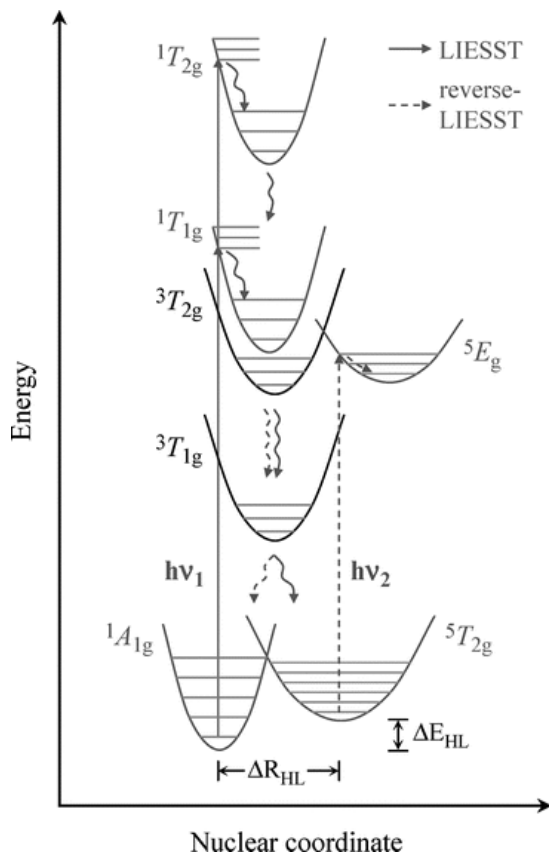


Abbildung 1: Vermuteter Mechanismus des LIESST und reverse-LIESST bei d^6 -Komplexen (Bild aus [Ando, 2010])

Die Einfachbesetzung der beiden antibindenden e_g -Orbitale im Quintett führt dazu, dass die Fe-N-Bindungen aller Eisen(II)-Komplexe mit sechs Stickstoffatomen in der ersten Koordinationssphäre um ca. 0,16-0,22 Å länger sind als die Bindungen des Singulets. Bei entsprechend niedrigen Temperaturen sorgt diese starke Geometrieänderung dafür, dass eine direkte Rückkehr vom ${}^5T_{2g}$ - in den ${}^1A_{1g}$ -Zustand nur sehr langsam verläuft. So dauert der Übergang für den Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-ethanol-Komplex vom high-spin- in den low-spin-Zustand bei Temperaturen zwischen 20 und 30 K eine Stunde [Decurtins, 1985].

Eine lichtinduzierte Rückführung vom high-spin in den low-spin durch Anregung mit rotem Licht ist aufgrund der Tatsache, dass der ${}^3T_{1g}$ -Zustand energetisch unterhalb des 5E -Zustands liegt, auch möglich, man spricht dann vom reverse-LIESST. Dabei wird aus dem ${}^5T_{2g}$ - in den 5E -Zustand angeregt, der dann wiederum über den ${}^3T_{1g}$ - in den ${}^1A_{1g}$ -Zustand übergeht [Hauser, 1991; Gütlich, 1994].

Vom Fe(II)-tris(2-picolylamin)-Komplex existieren zwei Isomere, das faciale und das meridionale Isomer (s. Abb. 2). Untersuchungen zu verschiedenen Kristallen beider Isomere wurden schon zahlreiche gemacht, angefangen von Röntgenstrukturanalyse, über Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der Absorption und des Mössbauer-Effekts, bis hin zu theoretischen Studien.

Kristallographisch mittels Röntgenbeugung untersucht wurden unter anderem von Greenaway und Sinn das Dihydrat-Solvat des facialen und Methanol-Solvat des meridionalen Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-Komplexes [Greenaway, 1978] und von Katz und Strouse ebenfalls das Dihydrat des facialen Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-Komplexes sowie der Fe(II)-tris(2-picolylamin)-iodid-Komplex, bei dem das meridionale und das faciale Isomer – verbrückt über das Iodid – beide zusammen in einem Kristall vorliegen [Katz, 1980]. Von Katz und Strouse gibt es außerdem Röntgenstrukturanalysen der meridionalen Methanol- und Ethanol-Solvate des Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorids, für das Methanol-Solvat im Temperaturbereich der Umwandlung vom low-spin zum high-spin und für das Ethanol-Solvat im low-spin [Katz, 1979].

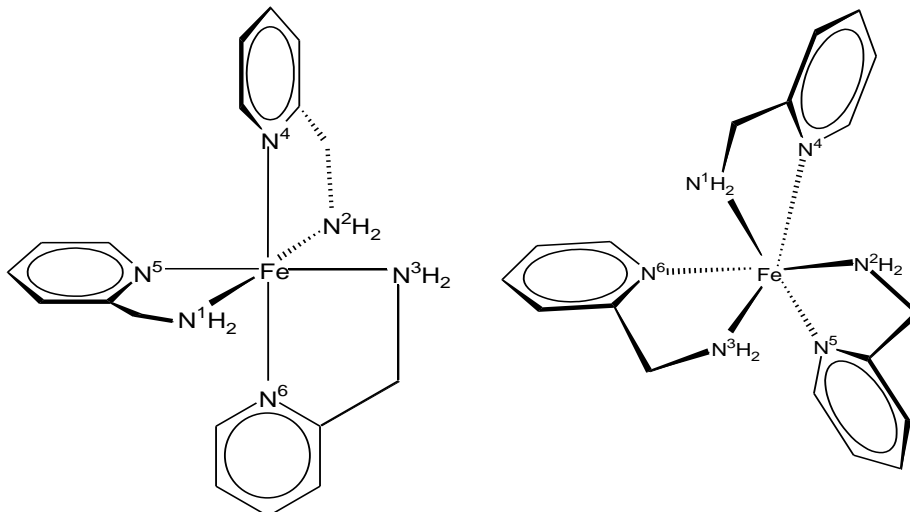


Abbildung 2: Meridionales (links) und faciales (rechts) Isomer des Fe(II)-tris(2-picolylamin)-Komplexes mit Nummerierung der Stickstoffatome

Mikami et al. haben die Kristallstruktur vom Ethanol-Solvat des meridionalen Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-Komplexes im high-spin- und low-spin-Zustand ebenfalls mithilfe der Röntgenstrukturanalyse

erfasst [Mikami, 1980]. Von Wiehl et al. stammen Röntgenstrukturanalysen, sowie Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität und des Mössbauer-Effekts zum Ethanol-Solvat des Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dibromids [Wiehl, 1986].

Absorptionsspektren wurden u. a. von Decurtins et al. [Decurtins, 1985] und Romstedt et al. [Romstedt, 1998] vom Ethanol-Solvat des Fe(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorids aufgenommen.

Alle Untersuchungen ergeben, dass der Komplex bei tiefen Temperaturen als low-spin und bei höheren Temperaturen als high-spin vorliegt, was man z.B. an den bei höheren Temperaturen längeren Bindungen fest machen kann. Ab welcher Temperatur der Komplex als high-spin vorliegt, hängt dabei nicht nur von den Gegenionen sondern auch von den Solvens-Molekülen ab.

Zur weiteren Untersuchung des Mechanismus des LIESST und reverse-LIESST wurden theoretische Studien, d.h. Dichtefunktionalrechnungen an den low-spin-, intermediate-spin- und high-spin-Zuständen gemacht. Die Berechnungen beschränken sich weitgehend auf das $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]^{2+}$ -Kation.

Kondo und Yoshizawa haben die Singulett-, Triplett- und Quintett-Geometrien des meridionalen $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]^{2+}$ -Komplexes mithilfe des BLYP-Dichtefunktionals optimiert und die Spin-Bahn-Kopplungen untersucht, wobei sie feststellten, dass der von ihnen optimierte Singulett energetisch unterhalb des Quintetts liegt, der Energieunterschied aber überschätzt wird. Außerdem legten ihre Untersuchungen nahe, dass der LIESST tatsächlich über den ${}^3T_{1g}$ stattfindet [Kondo, 2003].

Auch die Arbeit von Shiota et al. beschäftigt sich mit dem meridionalen $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]^{2+}$ -Komplex. Es wurden Geometrieoptimierungen mit dem BLYP-, B3LYP- und einem modifizierten B3LYP-Funktional, B3LYP* genannt, das statt 20% Hartree-Fock-Austausch-Anteil 15% Anteil hat, durchgeführt. Die Verringerung des Austausch-Anteils wurde gemacht, um bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Die von ihnen berechneten Potenzialflächen entlang des Minimumenergiepfades und ihre Analyse der Normalmoden lässt auch sie zu dem Schluss kommen, dass der Triplett eine wichtige Rolle spielt beim Spinübergang und der thermischen Relaxation des angeregten Zustands beim LIESST [Shiota, 2003]. Auch die Berechnungen von Ando et al. an dem facialen und meridionalen Isomer lassen auf eine Beteiligung des Triplets schließen [Ando, 2010]. Bei der Berechnung der Anregungsenergien und Ozillatorstärken des meridionalen Komplexes im Singulett mithilfe des B3LYP-Funktionals berücksichtigen sie auch Chloridionen und Ethanolmoleküle und stellen dabei fest, dass die d-d-Übergänge durch das Chlorid und Ethanol kaum und der Metall-Liganden-Charge-Transfer durch die Chloridionen stark beeinflusst werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Singulett-, Triplett- und Quintett-Geometrien $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]^{2+}$ -Kationen und die $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]$ -dichlorid-Komplexe beider Isomere, sowie das Dimer des Dihydrat-Solvats des facialen $[\text{Fe}(\text{2-picolylamin})_3]$ -dichlorid-Komplexes mithilfe des PBE0-Funktionals untersucht werden. Es wird dabei überprüft, wie gut die Näherungen sind, die das Funktional an die experimentellen Geometrieparameter sowie die relative energetische Lage der Zustände – auch unter Berücksichtigung des Einflusses der Gegenionen und der Solvens-Moleküle – liefert.

2. Theorie

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Der Grundgedanke der Dichtefunktionaltheorie ist, dass die elektronische Grundzustandsenergie eines Moleküls als Funktional der Einelektronendichte dargestellt werden kann:

$$E[\rho] = \int \rho$$

Vorteilhaft wäre daran, dass das Funktional – anders als bei den wellenfunktionsbasierten Theorien – nur von drei Koordinaten abhängt. Bei den wellenfunktionsbasierten Theorien wie der Hartree-Fock-Theorie hat man hingegen die Abhängigkeit von $3N$ Koordinaten, wobei N die Anzahl der Elektronen ist.

Das Problem dabei ist, dass es für die Konstruktion der Elektronendichte bzw. des Funktionals keine genaue Vorschrift gibt.

Eine Möglichkeit, sich dem Problem zu nähern, ist, das Funktional entsprechend der Schrödingergleichung in verschiedene Anteile zu zerlegen, d.h. in einen Term für die kinetische Energie $T[\rho]$, die Coulombanziehung zwischen Kern und Elektronen $E_{ne}[\rho]$, die Elektron-Elektron-Abstoßung $J[\rho]$ und die Austauschwechselwirkung $K[\rho]$:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K[\rho]$$

Für $E_{ne}[\rho]$ und $K[\rho]$ ließen sich exakte, analytische Ausdrücke formulieren, für $T[\rho]$ und $J[\rho]$ hingegen nicht.

Der Ansatz von Kohn und Sham ist es nun, die Energie in Terme, die exakt berechenbar sind und in Korrekturterme aufzuteilen. Für die kinetische Energie gibt es die Möglichkeit, sie in einen Anteil der ein nichtwechselwirkendes System beschreibt ($T_{ext}[\rho]$) und in einen Korrekturterm ($\Delta T[\rho]$) aufzuteilen. Die Elektronendichte wird anhand von Orbitalbesetzungen genähert, d.h. man greift auf die Einelektronenorbitale eines Hartree-Fock-ähnlichen Ansatzes zurück. Die Kohn-Sham-Gleichungen, die man zur Berechnung der Kohn-Sham-Orbitale verwendet, enthalten die klassischen Coulombwechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen sowie zwischen den Elektronen, und in einem Ausdruck zusammengefasst die Austauschwechselwirkung und die Korrekturterme für die kinetische Energie und die Korrelationsenergie ($E_{xc}[\rho]$). Das Kohn-Sham-Dichtefunktional lautet also:

$$E_{KS} = T_{ext}[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Der erste Ansatz, der zur Beschreibung der Austausch- und Korrelationsenergie diente, war die Lokale-Dichte-Näherung, local density approximation (LDA), die von einem nicht-wechselwirkenden Elektronengas ausgeht, bzw. die Lokale-Spin-Dichte-Näherung (LSDA). Eine weitere Möglichkeit, die Austauschenergie zu beschreiben, bietet die gradienten-korrigierte Näherung, generalized gradient approximation (GGA), die auch eine Ableitung nach der Dichte beinhaltet und somit eine bessere Beschreibung einer unregelmäßigen Elektronenverteilung bietet. Des Weiteren gibt es noch so genannte Hybridfunktionale, die sich aus LSDA- bzw. GGA-Anteilen und aus einem Anteil Hartree-Fock-Austauschenergie zusammensetzen. Je nach Funktional gehen die LDA, GGA und Hartree-Fock-Anteile mit unterschiedlicher Wichtung ein.

Das in dieser Arbeit verwendete Hybridfunktional ist das PBE0-Funktional [Perdew, 1996; Adamo, 1999]. Das Funktional setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} + E_X^{GGA})$$

Der Anteil von 25% Hartree-Fock geht dabei auf den Gedanken von Perdew, Burke und Ernzerhof zurück, dass die Møller-Plesset-Störungstheorie vierter Ordnung gut Atomisierungsenergien mit nur kleinen mittleren absoluten Fehlern liefert [Perdew, 1996]. Das reine von Perdew et al. entwickelte PBE (GGA) hat die folgende Zusammensetzung:

Austausch: LSDA + PBE(X)

Korrelation: PW + PBE(C)

Die Arbeiten von Viček und Zálínš sowie von Daku et al. an verschiedenen d⁶-Übergangsmetall-Komplexen bzw. dem Eisen(II)-tris(2,2'-bipyridin)-Komplex haben gezeigt, dass das PBE0-Funktional für diese Art von Komplexen gute Näherungen an experimentelle Werte liefert [Viček, 2007; Daku, 2005].

2.2 Das oktaedrische Ligandenfeld und der Jahn-Teller-Effekt

Die fünf d-Orbitale eines freien Atoms sind energiegleich, d.h. entartet. Im regulär oktaedrischen Ligandenfeld spalten diese fünf entarteten d-Orbitale des Zentralatoms dann in drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale auf. Der Abstand zwischen den beiden Orbitalniveaus beträgt dabei $10 Dq$. Wie groß diese Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ ist, hängt vom Zentralatom und den Liganden ab. Das d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbital werden bei der Aufspaltung im Vergleich zum kugelförmigen Ligandenfeld energetisch abgesenkt und das d_{z^2} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital angehoben. Den Grund für diese Aufspaltung kann man sich vergegenwärtigen, indem man die Ausrichtung der Orbitale betrachtet. Das d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbital weisen jeweils zwischen die Liganden, während das d_{z^2} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital beide auf die Liganden weisen (s. Abb. 3).

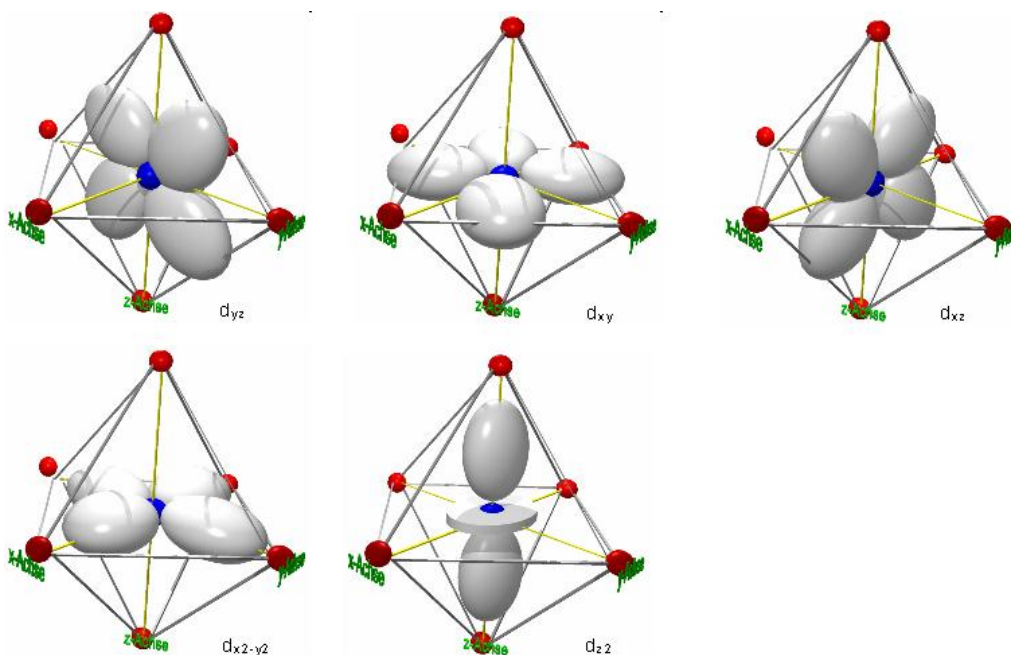


Abbildung 3: Die d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld¹

Im Vergleich zum Atom ohne Ligandenfeld werden zwar alle d-Orbitale durch die Nähe der Ligandenorbitale angehoben, das d_{z^2} - und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital jedoch am stärksten.

Komplexe, bei denen die Ligandenfeldaufspaltung groß ist, liegen im low-spin vor. Bei ihnen liegen so viele Elektronen wie möglich gepaart in den t_{2g} -Orbitalen vor, da die Spinpaarungsenergie, d.h. der Energiegewinn durch die Vermeidung der Paarung geringer ist als die Anregungsenergie. Ist bei kleiner Ligandenfeldaufspaltung der Energiegewinn hingegen größer als Anregungsenergie, werden der Hundsch'en Regel entsprechend die höheren Orbitale auch besetzt, sodass der Komplex als high-spin mit der maximalen Anzahl ungepaarter Elektronen vorliegt (s. Abb. 4).

Ist die Spinpaarungsenergie allerdings größer als die Ligandenfeldaufspaltung des low-spin-Komplexes, jedoch kleiner als die Ligandenfeldaufspaltung des high-spins, dann kommt es zum Spincrossover [Hauser, 2004].

¹ Bild von http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/Lig2.htm

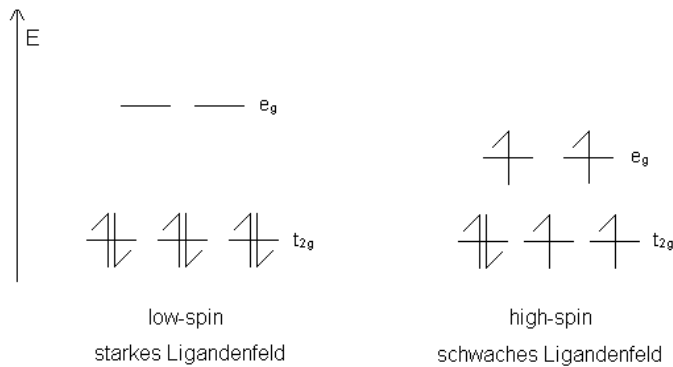


Abbildung 4: Besetzung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld für die d^6 -Konfiguration im starken und schwachen Ligandenfeld

Eine regulär-oktaedrischen Geometrie liegt allerdings nur bei d^3 -, d^8 -, low-spin- d^6 - und high-spin- d^5 -Konfigurationen vor. Bei allen anderen Konfigurationen kommt es zu einer Symmetrierniedrigung, d.h. einer Stauchung oder Streckung des Oktaeders, bei der die d-Orbitale noch weiter aufspalten. Dieser Effekt ist als Jahn-Teller-Effekt bekannt [Reinhold, 2006].

Besonders stark ist er bei Konfigurationen, bei denen die e_g -Orbitale mit einer ungeraden Zahl von Elektronen besetzt sind. Dies ist z.B. bei der high-spin- d^4 - und der low-spin- d^7 -Konfiguration der Fall, aber auch für den intermediate-spin-Zustand des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-Komplexes (s. Abb.5). Für den high-spin des Komplexes ist hingegen nur ein geringer Effekt zu erwarten.

Die Orbitale mit einer z-Komponente werden bei einer Streckung entlang der z-Achse energetisch abgesenkt, bei einer Stauchung hingegen angehoben. Bei einer Streckung wird die Wechselwirkung der Orbitale mit z-Anteil mit den Ligandenorbitalen geringer, während sie bei der Stauchung zunimmt (s. Abb. 5). Es werden entsprechend bei der Streckung zwei Bindungen länger und vier kürzer, während es bei der Stauchung vier Bindungen länger und zwei kürzer werden.

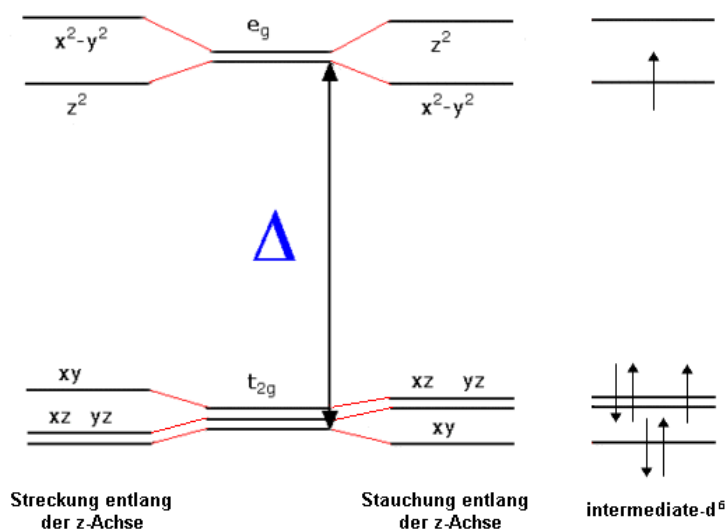


Abbildung 5: Aufspaltung der d-Orbitale beim Jahn-Teller-Effekt und Besetzung des intermediate-spin der d^6 -Konfiguration²

² Bild von <http://wwwchem.uwimona.edu/jm:1104/courses/JahnTeller.html>

3. Methoden und Ergebnisse

Zunächst wurden das meridionale und das faciale Isomer des Eisen(II)-tris(2-picolylamin) ohne Gegenionen ($[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$) optimiert. Darüber hinaus wurden für beide Isomere Optimierungen mit den beiden Chloridionen ($[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2]$) gemacht. Zuletzt wurde auch anhand von Kristallstrukturdaten des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-dihydrats ($[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$) das über die Chloridionen verbrückte Dimer des facialen Isomers optimiert.

Für alle Moleküle wurden die Singulett-, die Triplett- und die Quintett-Geometrie mithilfe des TURBOMOLE-Programms [TURBOMOLE V6.3 2011] optimiert. Als Dichtefunktional wurde das PBE0-Funktional [Perdew, 1996; Adamo, 1999] und als Basissatz für das Eisen die TZVPP-Basis von Weigend et al. [Weigend, 1998] und für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff die TZVP-Basis von Schäfer et al. [Schäfer, 1994] gewählt. Die TZVP- bzw. die TZVPP-Basis sind triple zeta valence Basissätze, d.h. für die Beschreibung der Valenzorbitale werden drei kontrahierte Basisfunktionen verwendet. Bei der TZVP-Basis kommt noch ein Satz Polarisationsfunktionen hinzu, bei der TZVPP-Basis zwei Sätze.

Für den Singulett wurden closed shell Rechnungen gemacht, d.h. alle Orbitale wurden doppelt besetzt. Der offenschalige Triplett und der Quintett wurden mit Unrestricted Kohn-Sham-Rechnungen optimiert, sodass sich für die alpha- und beta-Elektronen jeweils unterschiedliche Ortsanteile und Orbitalenergien ergeben.

Alle Geometrien wurden anhand einer Schwingungsfrequenzanalyse mithilfe des aoforce des TURBOMOLE-Programms als Minimumsgeometrien verifiziert, bzw. im Falle des Auftretens von imaginären Schwingungsfrequenzen durch Verzerrung des Moleküls und einer erneuten Geometrieoptimierung ins Minimum überführt.

Die Moleküle und Orbitale wurden alle mithilfe des Jmol-Programms [Jmol] visualisiert.

3.1 Eisen(II)-tris(2-picolylamin)

Die beiden Isomere wurden mit dem Spartan'08-Programm [Spartan'08] modelliert und mit dem B3LYP-Funktional [Becke, 1993] und dem 6-31G*-Basissatz voroptimiert.

Der Singulett des facialen Isomers wurde mit C_3 -Symmetrie optimiert. Der Triplett und der Quintett wurden sowohl mit C_3 - als auch mit C_1 -Symmetrie optimiert. Für die Optimierungen in C_3 -Symmetrie wurden dabei jeweils zwei unterschiedliche Orbitalbesetzungen gewählt. Beim Triplett C_3 a wurden die Orbitale 1-64 e und 1-34 a doppelt besetzt, das Orbital 35 a mit einem alpha-Elektron und die Orbitale 65 e und 66 e mit je einem halben alpha-Elektron. Die Orbitale 65 e und 66 e sind, wie auch die Orbitale 63 e und 64 e, zwei Komponenten desselben zweifachentarteten Orbitals (s. Abb. 6). Die Halbbesetzung ist notwendig, um die Symmetrie zu erhalten. Für den Triplett C_3 b wurden die Orbitale 1-62 e und 1-35 a doppelt, die Orbitale 63 e und 64 e je mit einem alpha- und einem halben beta-Elektron und die Orbitale 65 e und 66 e je mit einem halben alpha-Elektron besetzt. Beim Quintett C_3 a wurden die Orbitale 1-62 e und 1-34 a doppelt, die Orbitale 63 e und 64 e mit je einem alpha- und einem halben beta-Elektron und die Orbitale 35 a, 65 e und 66 e mit einem alpha. Für den Quintett

C₃ b wurden die Orbitale 1-62 e und 1-35 a doppelt und die Orbitale 63 e und 64 e, sowie 65 e und 66 e mit je einem alpha-Elektron besetzt.

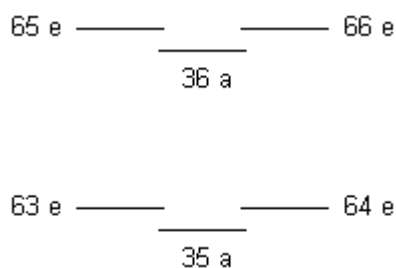


Abbildung 6: Orbitale der C₃-symmetrischen Zustände

Für das meridionale Isomer wurde für alle Geometrien von einer C₁-Symmetrie ausgegangen.

In Abbildung 7 (S.10) ist ein qualitatives Energieniveauschema für den Singulett des facialen Komplexes zu sehen. Das Schema soll beispielhaft veranschaulichen, wie die wichtigsten Orbitale energetisch liegen und welche Gestalt sie haben.

Die energetisch fast entarteten, nicht-bindenden t_{2g}-Orbitale bilden die drei höchsten besetzten Orbitale. Zwischen den t_{2g}-Orbitalen und den unbesetzten σ*-artigen e_g-Orbitalen liegen noch sechs Ligandenorbitale mit π*-Charakter, bei denen die Elektronendichte jeweils an den Pyridinringen lokalisiert ist, und ein Rydbergorbital.

Die berechneten elektronischen Energien für den Singulett, Triplett und Quintett sind für beide Isomere in Tabelle 1 zusammengefasst. Es sind die relativen Energien angegeben, wobei jeweils der Singulett gleich Null gesetzt wurde.

Tabelle 1: Relative Energien für die Singulett-, Triplett- und Quintett-Geometrien des meridionalen und facialen Isomers des Eisen(II)-tris(2-picolyllamin)-Komplexes

		E _{rel} (kJ/mol)
meridional		
Singulett		0,000000000000
Triplett		30,6909831006853
Quintett		-48,4964027439464
facial		
Singulett		0,000000000000
Triplett	C ₃ a	159,4207927084880
	C ₃ b	286,2909081567350
	C ₁	34,4614771454237
Quintett	C ₃ a	73,2457972199011
	C ₃ b	-42,3733167698108
	C ₁	-42,1799420789209

Der Tabelle 1 lässt sich entnehmen, dass für beide Isomere Quintett-Geometrien erhalten werden, die entgegen den Annahmen energetisch unterhalb der Singulett-Geometrie liegen.

Beim Triplett und Quintett des facialen Isomers kann man beobachten, dass die verschiedenen Orbitalbesetzungen zu unterschiedlichen Energien führen. Für den Triplett scheint die C₃-Symmetrie

generell ungünstig zu sein, während für den Quintett die Besetzung C_3 b der Orbitale die niedrigste Energie hat. Die ähnlich große Energie der Berechnung mit C_1 -Geometrie deutet daraufhin, dass dies womöglich eine schlecht konvergierte Rechnung ist, die ebenfalls in das C_3 -symmetrische Minimum laufen würde.

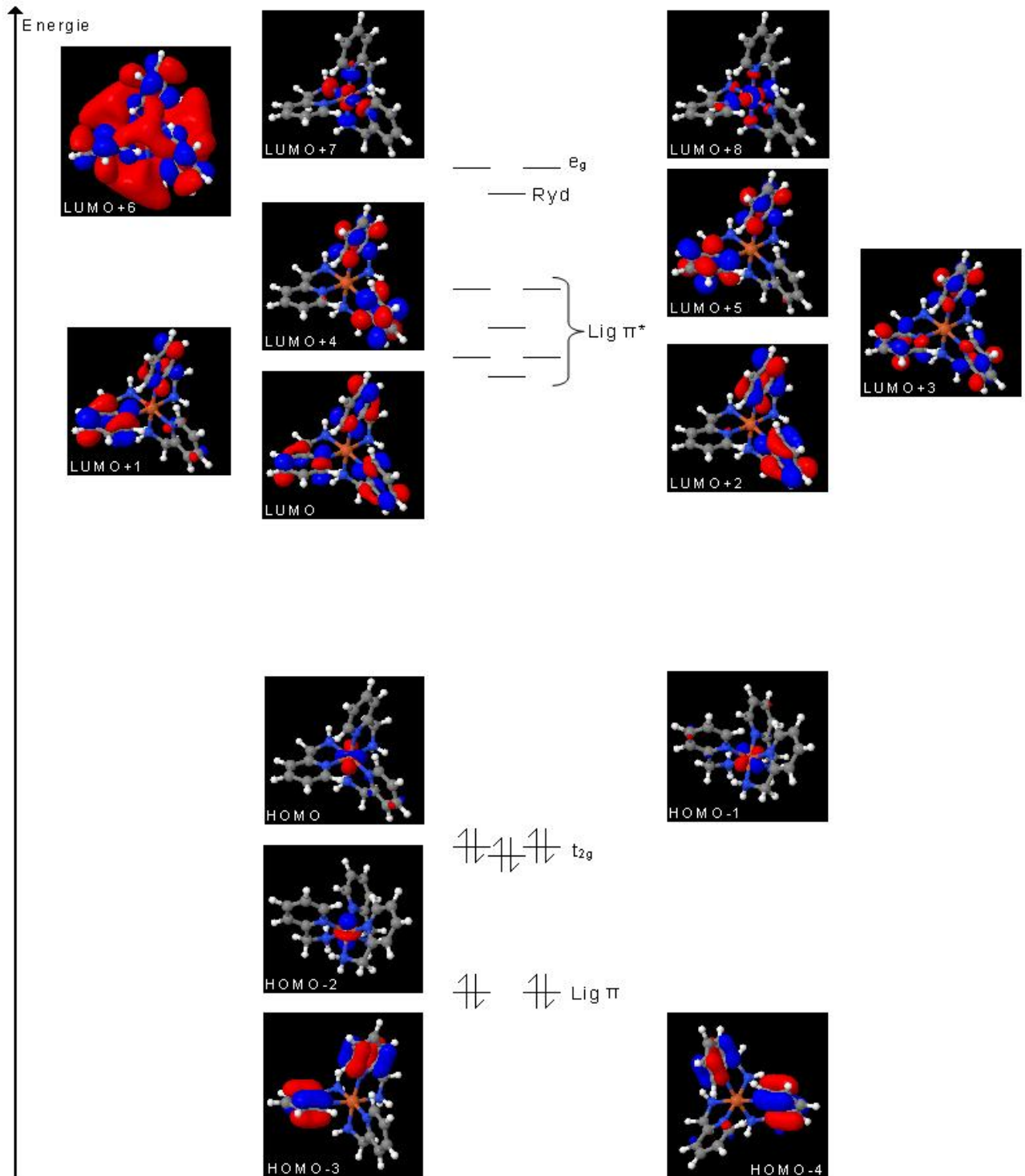


Abbildung 7: Qualitatives Energieniveauschema für den Singulett des facialen Eisen(II)-tris[2-picolyamin]-Komplexes

Die erhaltenen Geometrieparameter des meridionalen und des facialen Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-Komplexes sind zusammen mit den experimentellen Werten des meridionalen Ethanol-Solvats des Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-dichlorid-Komplexes im high-spin- und low-spin-Zustand [Mikami, 1980] und des facialen Dihydrat-Solvats des Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-dichlorid-Komplexes im low-spin-Zustand [Katz, 1980] in den Tabellen 2 und 3 (s. S. 12) aufgeführt.

Tabelle 2: Geometrieparameter der Singulett- und Quintett-Geometrie des meridionalen Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-Komplexes

Geometrieparameter	Singulett	Quintett
<u>Bindungslänge [Å]</u>		
N(Pyridin)-Fe		
Fe-N(4)	2,025 (1,998) ^a	2,221 (2,186)
Fe-N(5)	2,027 (2,014)	2,223 (2,192)
Fe-N(6)	2,024 (1,994)	2,215 (2,182)
N(Amin)-Fe		
Fe-N(1)	2,050 (2,031)	2,259 (2,161)
Fe-N(2)	2,050 (2,019)	2,257 (2,158)
Fe-N(3)	2,048 (2,021)	2,252 (2,170)
<u>Bindungswinkel [°]</u>		
N(6)-Fe-N(3)	80,8 (81,7)	74,6 (77,0)
N(4)-Fe-N(1)	80,5 (81,5)	74,1 (76,2)
N(5)-Fe-N(2)	80,3 (81,3)	73,8 (75,9)

^aIn Klammern stehen die experimentellen Werte, die für den Singulett bei 150 K und für den Quintett bei 90 K gemessen wurden [Mikami, 1980].

Die berechneten Geometrieparameter weichen für den meridionalen Komplex bei den Bindungslängen um höchstens 0,1 Å und bei den Winkeln um höchstens 2,4° ab. Beim facialen Komplex liegen die Abweichungen für die Bindungslängen bei höchstens 0,05 Å und bei den Winkeln bei höchstens 3,1°. Das sind ganz gute Näherungen ans Experiment, besonders wenn man bedenkt, dass die Optimierungen ohne Chloridionen und Lösungsmittelmoleküle gemacht wurden, eine vollständige Übereinstimmung also ohnehin nicht zu erwarten wäre. Es zeigt sich aber auch, dass eine Tendenz, die im Experiment gefunden wird, nicht reproduziert werden kann. Das Experiment zeigt, dass die N(Amin)-Fe-Bindungen, die im Singulett kürzer sind als die N(Pyridin)-Fe-Bindungen, im Quintett länger werden als die letztgenannten. Die berechneten Werte zeigen diese Tendenz hingegen nicht.

Tabelle 3: Geometrieparameter der Singulett-Geometrie des facialen Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-Komplexes

Geometrieparameter	Singulett
<u>Bindungslänge [Å]</u>	
N(Pyridin)-Fe	
Fe-N(4)	2,019 (1,977) ^b
Fe-N(5)	2,019 (1,970)
Fe-N(6)	2,019 (1,974)
N(Amin)-Fe	
Fe-N(1)	2,054 (2,016)
Fe-N(2)	2,054 (2,020)
Fe-N(3)	2,054 (2,025)
<u>Bindungswinkel [°]</u>	
N(Pyridin)-Fe-N(Pyridin)	
N(4)-Fe-N(5)	95,8 (94,99)
N(5)-Fe-N(6)	95,8 (94,94)
N(6)-Fe-N(4)	95,8 (96,29)
N(Amin)-Fe-N(Amin)	
N(1)-Fe-N(2)	94,9 (92,13)
N(2)-Fe-N(3)	94,9 (91,82)
N(3)-Fe-N(1)	94,9 (93,98)
N(6)-Fe-N(3)	81,0 (81,19)
N(4)-Fe-N(1)	81,0 (83,38)
N(5)-Fe-N(2)	81,0 (82,50)
N(1)-Fe-N(6)	88,5 (89,51)
N(3)-Fe-N(5)	88,5 (89,91)
N(2)-Fe-N(4)	88,5 (89,9)
N(1)-Fe-N(5)	175,0 (174,15)
N(2)-Fe-N(6)	175,0 (174,09)
N(3)-Fe-N(4)	175,0 (175,04)

^b In Klammern stehen die experimentellen Werte für das Dihydrat-Solvat, die bei 115 K gemessen wurden [Katz, 1980].

Der weiter oben erwähnte erhebliche Energieunterschied zwischen der Berechnung mit C_3 -Symmetrie und der mit C_1 -Symmetrie für den Triplettzustand lässt darauf schließen, dass hier der Jahn-Teller-Effekt zum Tragen kommt. Diese Beobachtung passt auch zu den erhaltenen Bindungslängen, sowohl für den facialen als auch für den meridionalen Komplex (s. Tabelle 4 und 5, S.13).

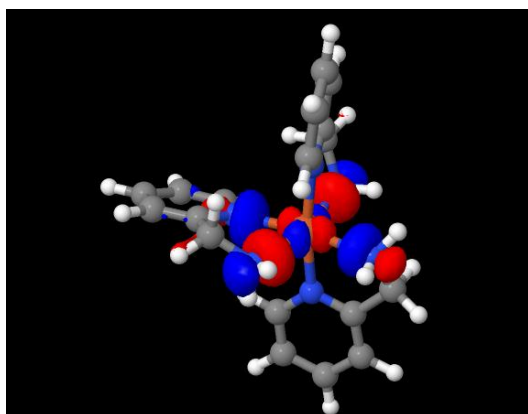
Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel des meridionalen Komplexes, die kurzen Bindungen der gestauchten Triplet-Geometrie sind fett hervorgehoben.

Geometrieparameter	Singulett	Triplett	Quintett
<u>Bindungslänge [Å]</u>			
N(Pyridin)-Fe			
Fe-N(4)	2,025	2,011	2,221
Fe-N(5)	2,027	2,210	2,223
Fe-N(6)	2,024	2,014	2,215
N(Amin)-Fe			
Fe-N(1)	2,050	2,201	2,259
Fe-N(2)	2,050	2,201	2,257
Fe-N(3)	2,048	2,155	2,252

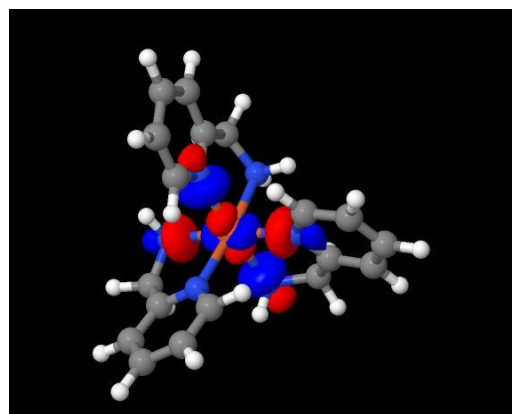
Tabelle 5: Bindungslängen und -winkel des facialen Komplexes, die kurzen Bindungen der gestauchten Triplet-Geometrie sind fett hervorgehoben.

Geometrieparameter	Singulett	Triplett C ₁	Quintett C ₃ b
<u>Bindungslänge [Å]</u>			
N(Pyridin)-Fe			
Fe-N(4)	2,019	2,216	2,214
Fe-N(5)	2,019	2,144	2,214
Fe-N(6)	2,019	2,007	2,214
N(Amin)-Fe			
Fe-N(1)	2,054	2,231	2,264
Fe-N(2)	2,054	2,041	2,264
Fe-N(3)	2,054	2,207	2,264

Während für den Singulett und den Quintett alle Bindungslängen jeweils sehr ähnlich bzw. dieselben sind, sind im Triplett je vier Bindungen länger geworden und je zwei sind etwas kürzer als im Singulett. Die kürzeren Bindungen bestehen jeweils zu zwei transständigen Stickstoffatomen (N(4) und N(6) beim meridionalen und N(2) und N(6) im facialen Komplex), d.h. es liegt ein gestauchter Oktaeder vor. Diese Verzerrung lässt sich mit Blick auf die Besetzung des antibindenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale erklären (s. Abb. 8).



a)



b)

Abbildung 8: Triplett besetztes $d_{x^2-y^2}$ -Orbital: a) meridionales Isomer b) faciales Isomer

Zwischen dem Eisenatom und vier der Stickstoffatome bestehen antibindende Wechselwirkungen, die zwei übrigen Stickstoffatome sind jedoch nicht betroffen.

Die Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals entspricht zwar insofern dem Jahn-Teller-Effekt, als dass die Stauchung des Oktaeders mit einer gegenüber dem vollständig symmetrischen Oktaeder weiteren Aufspaltung der d-Orbitale, bei der die Orbitale ohne z-Anteil abgesenkt werden, während die mit z-Anteil angehoben werden, was also bei sechs d-Elektronen für den Triplet zu einer Einfachbesetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals führt, erklärt wird.

Eine weitere Betrachtung der Orbitale sowie eine Mulliken-Populationsanalyse zeigen jedoch, dass die Verhältnisse, von dieser Tatsache abgesehen, komplizierter sind (s. Tabelle 6, S.15).

Im Singulett des facialen Komplexes findet man die sechs bzw. laut Mulliken-Populationsanalyse 6,62 d-Elektronen in weitgehend reinen d-Orbitalen. Für den Triplet und besonders auch den Quintett hingegen findet man vermehrt Orbitale mit d-Charakter, die auch Elektronendichte an den Liganden haben. In der Tabelle 6 sind nur die Orbitale aufgeführt, in denen sich mindestens 0,1 d-Elektronen befinden. Was jeweils zur Gesamtzahl der d-Elektronen fehlt, ist in noch kleineren Anteilen in anderen Orbitalen verteilt. Einige der Orbitale mit d-Charakter sind energetisch deutlich abgesenkt. Zudem haben der Triplet (C_1 -Symmetrie) und der Quintett (C_3 -b-Symmetrie) jeweils eine geringere Anzahl d-Elektronen, der Triplet 6,44 und der Quintett 6,24, was bedeutet, dass bei der Anregung Elektronendichte von den d-Orbitalen in die Ligandenorbitale geschoben worden ist. Es ist außerdem nicht möglich, die alpha- und beta-Orbitale einander so zuzuordnen, dass man quasi „doppelt“ besetzte Orbitale hätte.

Tabelle 6: Anzahl der d-Elektronen in den Orbitalen des energetisch günstigsten Singulett, Triplett und Quintett sowie die Gesamtzahl d-Elektronen im jeweiligen Molekül des facialen Komplexes

Orbital	Anzahl d-Elektronen im jeweiligen Orbital	Gesamtzahl d-Elektronen im Molekül
Singulett C₃		
35a	1,846	
66e	1,757	
65e	1,757	
Summe	5,36	6,62
Triplett C₁		
alpha		
100	0,506	
99	0,752	
98	0,784	
94	0,515	
92	0,155	
91	0,254	
86	0,299	
Summe	3,265	4,20
beta		
98	0,886	
97	0,92	
Summe	1,806	2,24
Summe alpha+beta	5,071	6,44
Quintett C₃ b		
alpha		
34a	0,593	
33a	0,334	
66e	0,340	
65e	0,340	
58e	0,745	
57e	0,745	
56e	0,121	
55e	0,121	
54e	0,306	
53e	0,306	
Summe	3,951	5,00
beta		
35a	0,945	1,24
Summe alpha+beta	4,896	6,24

Die Lage im meridionalen Komplex ist zumindest insofern übersichtlicher, als dass beim Triplet eine Zugehörigkeit des alpha-Orbitals 99a zum beta-Orbital 98a, sowie des alpha-Orbitals 98a zum beta-Orbital 97a als wahrscheinlich angesehen werden kann. Die drei obersten besetzten Orbitale wären dann das antibindende „einfach“ besetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und zwei „doppelt“ besetzte t_{2g} -Orbitale. Das t_{2g} -Orbital aus dem die Anregung in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital stattgefunden hat, ist energetisch abgesenkt (s. Abb. 9).

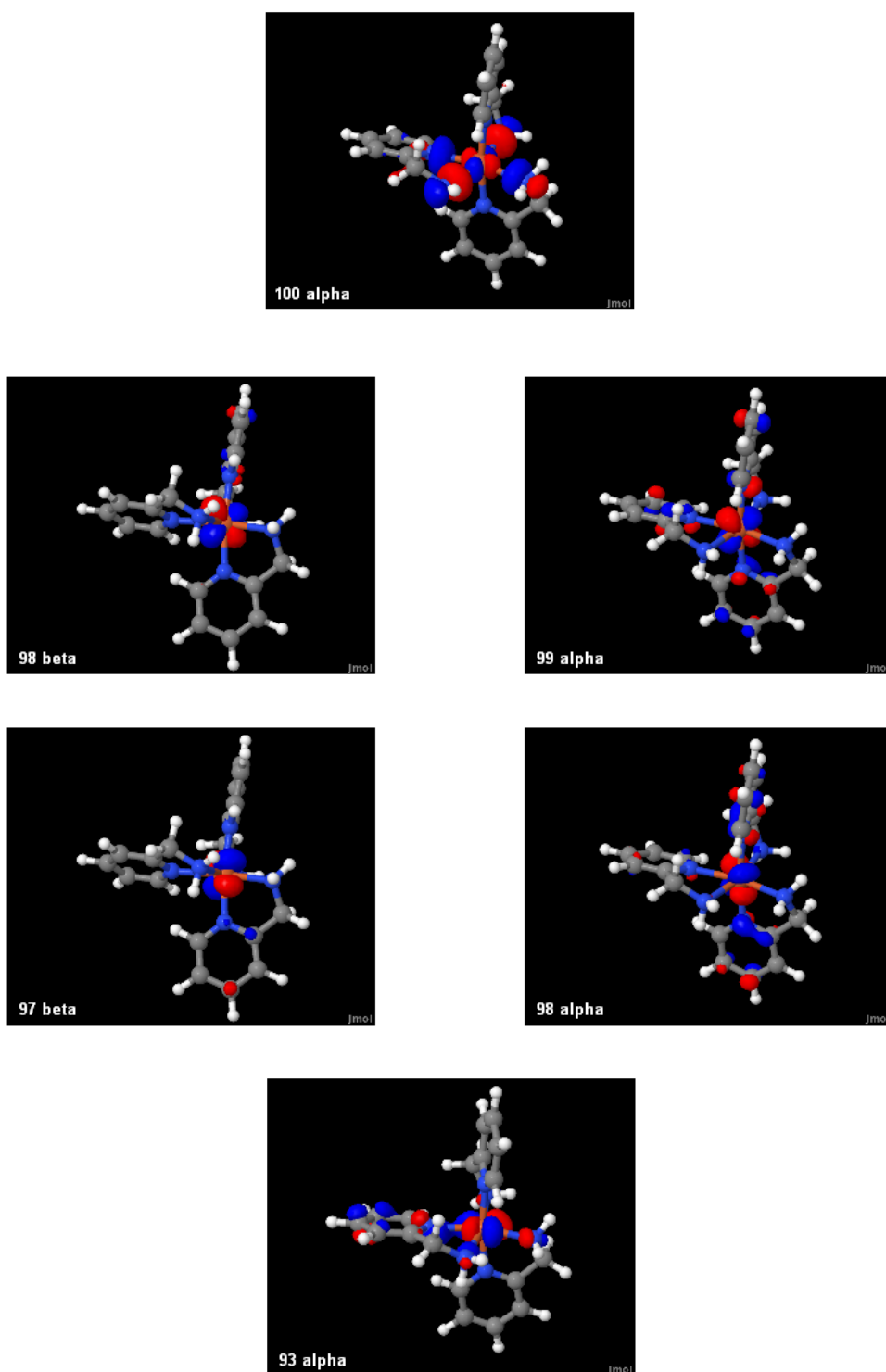


Abbildung 9: Die fünf „doppelt“ und „einfach“ besetzten Orbitale vom Triplet des meridionalen Komplexes

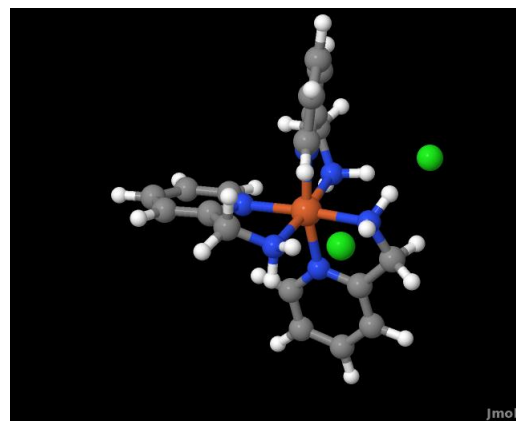
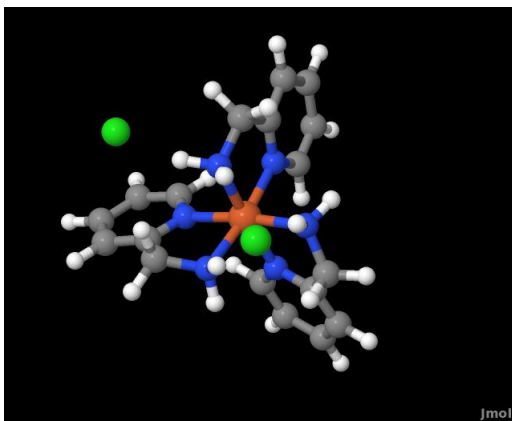
Allerdings zeigt auch hier die Mulliken-Populationsanalyse, dass nicht die gesamte Elektronendichte in den in Abbildung 9 gezeigten Orbitalen lokalisiert ist, sondern sich wie auch beim facialen Isomer noch auf weitere Orbitale verteilt. Beim meridionalen Komplex findet die gleiche Ladungsverschiebung in die Ligandenorbitale statt wie beim facialen (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Anzahl der d-Elektronen in den Orbitalen des Singulett, Triplett und Quintett sowie die Gesamtzahl d-Elektronen im jeweiligen Molekül des meridionalen Komplexes

Orbital	Anzahl d-Elektronen im jeweiligen Orbital	Gesamtzahl d-Elektronen im Molekül
Singulett		
99	1,693	
98	1,785	
97	1,876	
Summe	5,354	6,62
Triplett		
alpha		
100	0,497	
99	0,726	
98	0,746	
93	0,746	
92	0,126	
91	0,201	
87	0,146	
85	0,179	
Summe alpha	3,367	4,20
beta		
98	0,874	
97	0,893	
Summe beta	1,767	2,24
Summe alpha+beta	5,134	6,44
Quintett		
alpha		
101	0,354	
100	0,311	
96	0,474	
93	0,481	
89	0,105	
88	0,638	
87	0,569	
86	0,173	
83	0,362	
82	0,274	
79	0,226	
77	0,159	
74	0,132	
Summe alpha	4,258	5,00
beta		
97	0,934	1,24
Summe alpha+beta	5,192	6,24

3.2 Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid

Da die experimentellen Daten alle auf Kristallstrukturen basieren, bei denen zum einen als Gegenionen Chloridionen, zum anderen zusätzlich noch Lösungsmittelmoleküle wie Wasser, Ethanol oder Methanol in den Kristall eingebaut sind, lag es nahe, zu überprüfen, welchen Einfluss zunächst einmal die Chloridionen sowohl auf die Geometrieparameter, als auch auf die relative energetische Lage von Singulett und Quintett haben. Es wurden zunächst für beide Isomere verschiedene Positionen der Chloridionen ausprobiert und bei Spartan'08 mit dem B3LYP-Funktional und der 6-31G*-Basis voroptimiert. Die Geometrien mit der niedrigsten Energie wurden dann zur Optimierung mit dem TURBOMOLE-Programm ausgewählt. Die optimierten Strukturen beider Isomere sind in Abbildung 10 zu sehen.



a) b)
Abbildung 10: Optimierte Strukturen des $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$: a) faciales Isomer b) meridionales Isomer

Der Vergleich zwischen den relativen Energien des Eisen(II)-tris[2-picolylamin]-dichlorids und denen des Komplexes ohne Chloridionen zeigt, dass die Chloridionen einen deutlichen Einfluss auf die energetische Lage der Zustände haben (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Relative Energien des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorids und des Komplexes ohne Chloridionen

Geometrie	$[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$	$[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$
	E_{rel} (kJ/mol)	E_{rel} (kJ/mol)
meridional		
Singulett	0,000000000000	0,000000000000
Triplett	32,1755256041679	30,6909831006853
Quintett	-32,7503543596197	-48,4964027439464
facial		
Singulett	0,000000000000	0,000000000000
Triplett	44,8772560674925	34,4614771454237
Quintett	-22,4568885835538	-42,3733167698108

Besonders groß ist bei beiden Isomeren der Unterschied bei der Energie der Quintett-Geometrie. Bei dem meridionalen Komplex liegt der Unterschied bei fast 16 kJ/mol, beim facialen bei knapp 20 kJ/mol. In beiden Fällen liegt der Quintett nun näher am Singulett, jedoch immer noch energetisch tiefer. Beim Triplett ist der Einfluss im meridionalen Komplex eher gering, beim facialen beträgt der Unterschied ca. 10 kJ/mol. Für beide Isomere ist die Triplett-Geometrie noch ungünstiger geworden. Nicht nur hinsichtlich der Energie, sondern auch im Bezug auf die Geometrieparameter haben die Chloridionen einen Einfluss (s. Tabelle 9 und 10, S.20).

Sowohl beim meridionalen als auch beim facialen Komplex lässt sich eine leichte Verbesserung der Bindungslängen und Winkel erkennen. Die Bindungslängen sind noch etwas kürzer geworden, was sich wahrscheinlich durch die Wasserstoffbrücken zu den Chloridionen erklären lässt. Über die Wasserstoffbrücken wird den Liganden Elektronendichte entzogen, die Abstoßung zu den d-Elektronen wird geringer und die Liganden können näher an das Metallzentrum rücken. So ließe sich auch die besonders kurze Bindung zum N(1) des facialen Komplexes, an das zwei Chloridionen gebunden sind, erklären.

Außerdem sind beim Quintett des meridionalen Isomers – anders als beim Komplex ohne Chloridionen – nun auch die N(Amin)-Fe-Bindungen kürzer als die N(Pyridin)-Fe-Bindungen.

Tabelle 9: Geometrieparameter für den Singulett und Quintett des meridionalen Komplexes

Geometrieparameter	Singulett		Quintett	
	[Fe(2-pic) ₃]Cl ₂	[Fe(2-pic) ₃] ²⁺	[Fe(2-pic) ₃]Cl ₂	[Fe(2-pic) ₃] ²⁺
Bindungslänge [Å]				
N(Pyridin)-Fe				
Fe–N4	2,010 (1,998) ^a	2,025	2,224 (2,186)	2,221
Fe–N5	2,018 (2,014)	2,027	2,330 (2,192)	2,223
Fe–N6	2,002 (1,994)	2,024	2,230 (2,182)	2,215
N(Amin)-Fe				
Fe–N1	2,028 (2,031)	2,050	2,185 (2,161)	2,259
Fe–N2	2,030 (2,019)	2,050	2,185 (2,158)	2,257
Fe–N3	2,011 (2,021)	2,048	2,159 (2,170)	2,252
Bindungswinkel [°]				
N(6)-Fe-N(3)	82,8 (81,7)	80,8	77,4 (77,0)	74,6
N(4)-Fe-N(1)	80,8 (81,5)	80,5	75,4 (76,2)	74,1
N(5)-Fe-N(2)	80,6 (81,3)	80,3	72,8 (75,9)	73,8

^a In Klammern stehen die experimentellen Werte, die für den Singulett bei 150 K und für den Quintett bei 90 K gemessen wurden [Mikami, 1980].

Tabelle 10: Geometrieparameter für den Singulett des facialen Komplexes

Geometrieparameter	Singulett	
	[Fe(2-pic) ₃]Cl ₂	[Fe(2-pic) ₃] ²⁺
Bindungslänge [Å]		
N(Pyridin)-Fe		
Fe–N(4)	1,997 (1,977) ^b	2,019
Fe–N(5)	2,004 (1,970)	2,019
Fe–N(6)	2,005 (1,974)	2,019
N(Amin)-Fe		
Fe–N(1)	2,002 (2,016)	2,054
Fe–N(2)	2,026 (2,020)	2,054
Fe–N(3)	2,027 (2,025)	2,054
Bindungswinkel [°]		
N(Pyridin)-Fe-N(Pyridin)		
N(4)-Fe-N(5)	97,9 (94,99)	95,8
N(5)-Fe-N(6)	95,7 (94,94)	95,8
N(6)-Fe-N(4)	95,5 (96,29)	95,8
N(Amin)-Fe-N(Amin)		
N(1)-Fe-N(2)	91,10 (92,13)	94,9
N(2)-Fe-N(3)	92,8 (91,82)	94,9
N(3)-Fe-N(1)	88,5 (93,98)	94,9
N(6)-Fe-N(3)	81,8 (82,50)	81,0
N(4)-Fe-N(1)	82,9 (81,19)	81,0
N(5)-Fe-N(2)	82,0 (83,38)	81,0
N(1)-Fe-N(6)	91,1 (89,90)	88,5
N(3)-Fe-N(5)	91,0 (89,91)	88,5
N(2)-Fe-N(4)	90,1 (89,51)	88,5
N(1)-Fe-N(5)	173,1 (174,15)	175,0
N(2)-Fe-N(6)	174,1 (174,09)	175,0
N(3)-Fe-N(4)	171,0 (175,04)	175,0

^b In Klammern stehen die experimentellen Werte für das Dihydrat, die bei 115 K gemessen wurden [Katz, 1980].

3.3 Dimer des facialen Komplexes

Zuletzt wurden die Kristallstrukturdaten des facialen Dihydrat-Solvats des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-Komplexes [Katz, 1980] mithilfe des Jmol-Programms aus der Cambridge Structural Database geladen und ein Dimer, das über vier Chlorid und vier Wassermoleküle verfügt, ausgeschnitten (s. Abb. 11).

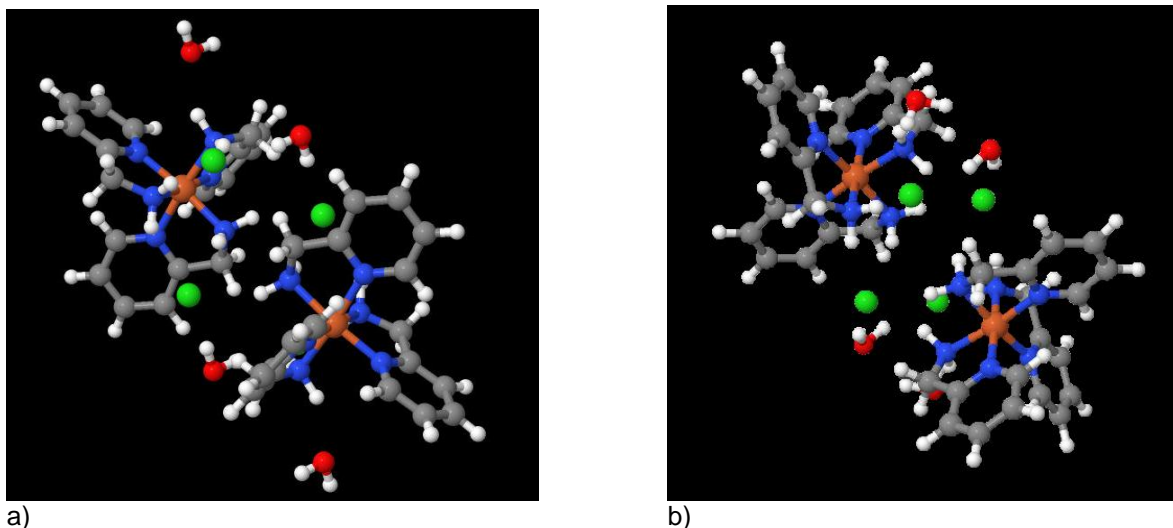


Abbildung 11: Dimer: a) vor und b) nach der Optimierung

Alle Geometrien wurden mit einer C_i -Symmetrie optimiert. Die C_i -Symmetrie hat den Vorteil, dass bei den angeregten Zuständen tatsächlich in jedem der beiden Monomereinheiten ein Triplett bzw. Quintett realisiert werden kann, da so die Energieniveaus beider Komplexe (nahezu) entartet sind. Wenn also für den Triplett aus den zwei höchsten besetzten und für den Quintett aus den vier höchsten Orbitalen angeregt wird, entspricht dies jeweils dem höchstem bzw. den beiden höchsten Orbitalen in jedem der beiden Monomereinheiten. Als Ganzes betrachtet hat dann das Dimer entsprechend eigentlich die Multiplizität $2 \cdot 2 + 1 = 5$, also ein Quintett, und $2 \cdot 4 + 1 = 9$, also ein Nonett.

Auffällig ist, dass sich im Verlaufe der Optimierung die Ausrichtung der Wassermoleküle und die Gesamtenergie deutlich ändern (s. Abb. x). Eine Single-Point-Rechnung an der Startgeometrie ergab $-6728,9529004$ hartree, während die optimierte Singulett-Geometrie bei $-6729,2248973$ hartree liegt, was einem Unterschied von fast 171 kJ/mol entspricht. Aufgrund der erwähnten Umorientierung der Wassermoleküle und der Tatsache, dass die Positionen der H-Atome – die bei der Röntgenstrukturanalyse nicht sichtbar sind, sondern durch Kraftfeldmodellierungen gewonnen werden – sich im Verlaufe der Optimierung auch ändert, lässt sich also auch diese Struktur nicht hundertprozentig mit dem Experiment vergleichen.

Um die relativen Energien für die Monomereinheit zu erhalten, wurden die relativen Energien des Dimers halbiert (s. Tabelle 11). Der Vergleich mit dem Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid zeigt, dass der Triplett energetisch noch einmal ungünstiger wird, während der Quintett wieder günstiger geworden ist.

Tabelle 11: Relative Energien des Dimers und des Monomers des facialen Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid-dihydrats sowie des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorids

Geometrie	Dimer	Monomer	$[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$
	Erel (kJ/mol)	Erel (kJ/mol)	Erel (kJ/mol)
Singulett	0,000000000000	0,000000000000	0,000000000000
Triplett	93,7389015950266	46,8694507975133	44,8772560674925
Quintett	-57,3924151393285	-28,6962075696642	-22,4568885835538

Wenn man die Geometrieparameter betrachtet, ist zu erkennen, dass sie wie oben schon angedeutet, nicht ganz den experimentellen Werten entsprechen und sogar im Vergleich zu den Werten, die für das Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorid erhalten wurden, keine nennenswerte Verbesserung darstellen (s. Tabelle 12).

Tabelle 12: Geometrieparameter für den Singulett des Dimers und des Eisen(II)-tris(2-picolylamin)-dichlorids

Geometrieparameter	Singulett	
	Dimer	[Fe(2-pic) ₃]Cl ₂
Bindungslänge [Å]		
N(Pyridin)-Fe		
Fe-N(4)	2,016 (1,977) ^a	1,997
Fe-N(5)	2,009 (1,970)	2,004
Fe-N(6)	1,998 (1,974)	2,005
N(Amin)-Fe		
Fe-N(1)	2,024 (2,016)	2,002
Fe-N(2)	2,019 (2,020)	2,026
Fe-N(3)	2,019 (2,025)	2,027
Bindungswinkel [°]		
N(Pyridin)-Fe-N(Pyridin)		
N(4)-Fe-N(5)	97,4 (94,99)	97,9
N(5)-Fe-N(6)	95,2 (94,94)	95,7
N(6)-Fe-N(4)	94,6 (96,29)	95,5
N(Amin)-Fe-N(Amin)		
N(1)-Fe-N(2)	90,7 (92,13)	91,1
N(2)-Fe-N(3)	91,3 (91,82)	92,8
N(3)-Fe-N(1)	91,3 (93,98)	88,5
N(6)-Fe-N(3)	82,6 (82,50)	81,8
N(4)-Fe-N(1)	80,6 (81,19)	82,9
N(5)-Fe-N(2)	81,6 (83,38)	82,0
N(1)-Fe-N(6)	92,7 (89,90)	91,1
N(3)-Fe-N(5)	91,1 (89,91)	91,0
N(2)-Fe-N(4)	92,0 (89,51)	90,1
N(1)-Fe-N(5)	172,0 (174,15)	173,1
N(2)-Fe-N(6)	171,3 (174,09)	174,1
N(3)-Fe-N(4)	173,0 (175,04)	171,0

^a In Klammern stehen die experimentellen Werte für das Dihydrat, die bei 115 K gemessen wurden [Katz, 1980].

4. Diskussion und Ausblick

Die Berechnungen mit dem PBE0-Funktional haben gezeigt, dass das Funktional geeignet ist, um die Geometrieparameter beider Isomere des Eisen(II)-tris(2-picolyamin)-Komplexes in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu bestimmen. Schon bei einer Berechnung ohne die in den experimentell untersuchten Kristallstrukturen enthaltenen Chloridionen und Lösungsmittelmoleküle konnten gute Näherungen an das Experiment erzielt werden. Die Berücksichtigung der Chloridionen verbesserte die Ergebnisse noch, während die Berechnung des Dimers mit Chloridionen und Lösungsmittelmolekülen keine weitere nennenswerte Verbesserung brachte.

Für die Triplett-Geometrien konnte eine Jahn-Teller-Verzerrung nachgewiesen werden.

Anhand einer Mulliken-Populationsanalyse konnte gezeigt werden, dass bei der Anregung in den Triplett und Quintett in geringen Maßen eine Ladungsübertragung in die Ligandenorbitale stattfindet. Die Berechnung der Energien der Singulett-, Triplett- und Quintett-Zustände lieferte insofern unzutreffende Ergebnisse, als dass der Quintett für alle Optimierungen entgegen aller Annahmen als Grundzustand vorausgesagt wurde. Der energetische Abstand zum Singulett konnte allerdings durch die Hinzufügung der Chloridionen verringert werden, der Quintett blieb jedoch bei niedrigeren Energien. Es bleibt aber in jedem Fall festzuhalten, dass die Gegenionen bei Berechnungen zu berücksichtigen sind und nicht wie in anderen Arbeiten wie z.B. von Kondo et al. oder Shiota et al. außen vorgelassen werden sollten [Kondo, 2003; Shiota, 2003].

Die Beschreibung des Singulett mit den in den drei t_{2g} -Orbitalen lokalisierten ist schwierig und führt zu zu hohen Energien. Für das Eisen ist die Elektronenkorrelation besonders hoch aufgrund der räumlich kompakten 3d-Orbitale. Zudem befinden sich in demselben räumlichen Bereich auch noch die 3p- und 3s-Orbitale. Die Elektronenkorrelation wird aber durch die quantenmechanischen Methoden und durch unvollständige Basissätze immer unterschätzt, besonders für den geschlossenschaligen Singulett. Darüber hinaus ist, wie die Mulliken-Populationsanalyse gezeigt hat, die Elektronendichte in den 3d-Orbitalen des Singulett größer als im Triplett und Quintett. Auch aus diesem Grund ist also die Elektronenkorrelation im Singulett größer als in den beiden anderen Zuständen. Somit ist der Fehler, der bei der Berechnung der Singulett-Energie gemacht wird, am größten. Eine Verbesserung der Ergebnisse könnte man erreichen, indem man für das Eisen einen noch größeren Basissatz wählt. Zudem ist es möglich, dass man auch relativistische Effekte berücksichtigen müsste. Die Durchführung dieser Rechnungen würde aber über den Rahmen einer Bachelorarbeit hinausgehen.

Es kann indes keine Möglichkeit sein, einfach nach Belieben die Hartree-Fock-Austausch-Anteile in den Dichtefunktionalen so zu variieren, dass die Ergebnisse am Ende am besten zum jeweiligen Experiment passen, wie es z.B. von Shiota et al. gemacht wurde [Shiota, 2003]. Wenn man davon ausgeht, dass es das Ziel sein sollte, mithilfe von quantenchemischen Rechnungen Voraussagen zu machen über Moleküle und ihre Eigenschaften, über die es vielleicht noch gar keine experimentellen Untersuchungen gibt, dann sind solche Ansätze eher kontraproduktiv.

Quellenverzeichnis

Literatur

- [Adamo, 1999] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:13, 6158, 1999
- [Ando, 2010] H. Ando, Y. Macao, H. Sato, and S. Akaka. Comparison of electronic structures and light-induced excited spin state trapping between $[\text{Fe}(\text{2-picolylamine})_3]^{2+}$ and its iron(III) analogue. *Dalton Trans.*, 39, 1836, 2010
- [Becker, 1993] A. D. Becker. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, 1993
- [Daku, 2005] L. M. L. Daku, A. Vargas, A. Hauser, A. Fouqueau, and M. E. Casida. Assessment of Density Functionals of the High-Spin/Low-Spin Energy Difference in the Low-Spin Iron(II) Tris(2,2'-bipyridine) Complex. *Chem. Phys. Chem.*, 6, 1393, 2005
- [Decurtins, 1984] S. Decurtins; P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering. Light-Induced Excited-Spin-State Trapping in Iron(II) Spin-Crossover Systems. Optical Spectroscopic and Magnetic Susceptibility Study. *Inorg. Chem.*, 24, 2174, 1985
- [Greenaway, 1978] A. M. Greenaway and E. Sinn. High-Spin and Low-Spin α -Picolylamine Iron(II) Complexes. Effect of Ligand Reversal on Spin State. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:26, 8080, 1978
- [Gütllich, 1994] P. Gütllich, A. Hauser und H. Spiering. Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe. *Angew. Chem.*, 106, 2109, 1994
- [Hauser, 1991] A. Hauser. Intersystem crossing in the $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ spin crossover system (ptz = 1-propyltetrazole). *J. Chem. Phys.*, 94, 2741, 1991
- [Hauser, 2004] A. Hauser: Ligand Field Theoretical Considerations. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. Eds. P. Gütllich and H.A. Goodwin, Springer, Berlin, 2004. S. 49-58
- [Katz, 1979] B. A. Katz and C. E. Strouse. Molecular Transformations in the Solid State. Crystallographic Resolution of the Spin Isomers of Tris(2-picolylamine)iron(II) Dichloride and the Structural Relationship between Methanol and Ethanol Solvates. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:21, 6214, 1979
- [Katz, 1980] B. A. Katz and C. E. Strouse. Spin-State Isomerism of Tris(2-picolylamine)iron(II). The Diiodide and the Hydrated Dichloride. *Inorg. Chem.*, 19, 658, 1980
- [Kondo, 2003] M. Konodo and K. Yoshizawa. A theoretical study of spin-orbit coupling in an Fe(II) spin-crossover complex. Mechanism of the LIESST effect. *Chem. Phys. Lett.*, 372, 519, 2003
- [Mikami, 1980] M. Mikami, M. Konno and Y. Saito. The Structures of High-Spin (298, 150 K) and Low-Spin (90 K) States and the Spin Phase-Transition Mechanism of a Spin Crossover Complex; Tris(α -picolylamine)iron(II) Chloride-Ethanol. *Acta Cryst. B*, 36, 275, 1980
- [Perdew, 1996] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:18, 3865, 1996
- [Reinhold, 2006] J. Reinhold: Quantentheorie der Moleküle. Vieweg u. Teubner, Wiesbaden, 2006. S.217 ff.

- [Romstedt, 1998] H. Romstedt, A. Hauser and H. Spierling. High-Spin -> Low-Spin Relaxation in the Two-Step Spin-Crossover Compound $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$. *J. Phys. Chem. Solids*, 59:2, 265, 1998
- [Schäfer, 1994] A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.* 100, 5829, 1994
- [Shiota, 2003] Y. Shiota, D. Sato, G. Juhász and K. Yoshizawa. Theoretical Study of Thermal Spin Transition between the Singlet State and the Quintet State in the $[\text{Fe}(\text{2-picolylamine})_3]^{2+}$ Spin Crossover System. *J. Phys. Chem. A*, 114, 5862, 2011
- [Vlček, 2007] A. Vlček jr. and S. Zálinský. Modeling of charge-transfer transition and excited states in d^6 transition metal complexes by DFT techniques. *Coord. Chem. Rev.*, 251, 258, 2007
- [Weigend, 1998] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs. RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. In: *Chem. Phys. Lett.*, 294, 143, 1998
- [Wiehl, 1986] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering and P. Güttlich. Structure Determination and Investigation of the High-Spin <-> Low-Spin Transition of $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Br}_2\cdot\text{EtOH}$. *Inorg. Chem.*, 25, 1565, 1986

Internetseiten

http://www.ddesignmedia.de/Komplex_Chemie/HTML/GMS/Ligandenfeldtheorie/Lig2.htm, Zugriff am 01.08.11, zuletzt besucht am 21.08.11

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/JahnTeller.html>, Zugriff am 14.08.11, zuletzt besucht am 21.08.11

Programme

[Jmol] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
 [TURBOMOLE V6.3 2011] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

[Spartan'08] **Spartan'08**, Wavefunction, Inc., Irvine, CA