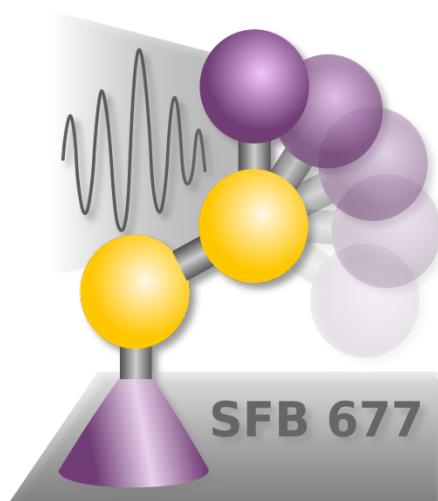


SPIN-CROSSOVER IN VAKUUMDEPONIERTEN EISEN(II)-KOMPLEXEN UND LICHTGETRIEBENE SPINSCHALTUNG IN LÖSUNG



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Holger Naggert

Institut für Anorganische Chemie

Kiel, 2024

Urheberrechtliche Hinweise für die elektronische Veröffentlichung der Dissertation

(Paper #1) T. G. Gopakumar, F. Matino, H. NAGGERT, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt: *Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold*. *Angew. Chem.* 2012, 124(25), 6367; *Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51(25), 6262. © Copyright 2012 Wiley-VCH GmbH und verbundene Unternehmen. Alle Rechte vorbehalten, einschließlich derer für Text- und Data-Mining und Training von Technologien der Künstlichen Intelligenz oder ähnlichen Technologien.

(Paper #2) T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. NAGGERT, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch, F. Tuczek: *A spin crossover complex on Au(111): Structural and electronic differences between mono- and multilayers*. *Chem. Europ. J.* 2013, 19(46), 15702. © Copyright 2013 Wiley-VCH GmbH und verbundene Unternehmen. Alle Rechte vorbehalten, einschließlich derer für Text- und Data-Mining und Training von Technologien der Künstlichen Intelligenz oder ähnlichen Technologien.

(Paper #3) Open Access Article. Reprinted with permission from M. Bernien, H. NAGGERT, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch *ACS nano* 2015, 9 (9), 8960–8966. © Copyright 2015 American Chemical Society.

(Paper #4) E. Ludwig, H. NAGGERT, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, F. Tuczek: *Fe(II) Spincrossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: Elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV Licht*. *Angew. Chem.* 2014, 126, 3063–3067; *Fe(II) spin-crossover complexes in ultrathin films: Electronic structure and spin-state switching by visible and vacuum-UV light*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 3019–3023. © Copyright 2014 Wiley-VCH GmbH und verbundene Unternehmen. Alle Rechte vorbehalten, einschließlich derer für Text- und Data-Mining und Training von Technologien der Künstlichen Intelligenz oder ähnlichen Technologien.

(Paper #5) Open Access Article H. NAGGERT, J. Rudnik, L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, L. M. Arruda, W. Kuch, C. Näther, F. Tuczek *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 7870–7877. This journal is © The Royal Society of Chemistry 2015.

(Paper #6) Reprinted with permission from S. Ossinger, H. NAGGERT, E. Bill, C. Näther and F. Tuczek, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 19, 12873–12887. © Copyright 2015 American Chemical Society.

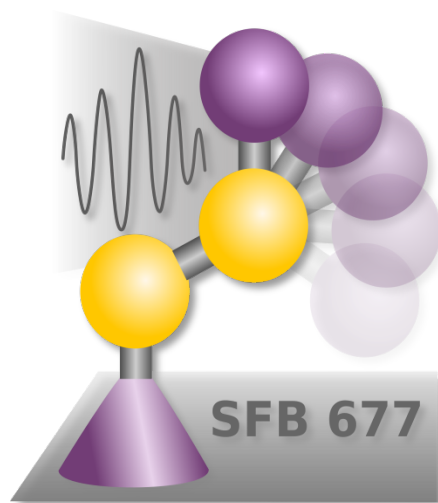
(Paper #7) Reprinted with permission from S. Ossinger, H. NAGGERT, L. Kipgen, T. Jasper-Toennis, A. Rai, J. Rudnik, F. Nickel, L.M. Arruda, M. Bernien, W. Kuch, R. Berndt, F. Tuczek, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121(2), 1210–1219. © Copyright 2015 American Chemical Society.

{Paper #8} J. Rudnik, H. NAGGERT, S. Schwarzer, F. Tuczek, I. Parchmann: *Künstliches Blut – Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes*. *CHEMKON*, 2014, 21, 2, 85–88. © Copyright 2014 Wiley-VCH GmbH und verbundene Unternehmen. Alle Rechte vorbehalten, einschließlich derer für Text- und Data-Mining und Training von Technologien der Künstlichen Intelligenz oder ähnlichen Technologien.

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Felix Tuczek
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Christian Näther
Tag der mündlichen Prüfung:	Kiel, den 25.10.2024
Zum Druck genehmigt:	Kiel, den 25.10.2024

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
Mai 2011 bis Januar 2017
am Institut für Anorganische Chemie
im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 677
„Funktion durch Schalten“
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.



In Erinnerung an Brian Schewe.

*„Das einzig Wichtige im Leben sind die Spuren der Liebe,
die wir hinterlassen, wenn wir gehen.“*

Albert Schweitzer

Kurzdarstellung

Übergangsmetallkomplexe mit einer Elektronenkonfiguration von $3d^6$ zeigen in Abhängigkeit von einem Stimulus oder durch Änderung der Koordinationssphäre magnetische Bistabilität. Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Spin-Crossover in Eisen(II)-Koordinationsverbindungen $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ mit bpz = Dihydrobispyrazolylborat und L = neutraler bidentater Ligand, für die Herstellung von dünnen Filmen bis hin zu einer Moleküllage mittels physikalischer Gasphasendeponierung (Abb. 1). Der thermische Spinübergang wird mit magnetischer Suszeptibilitätsmessung, Einkristallstrukturanalytik und ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie untersucht. Insbesondere wird die lichtinduzierte Spinschaltung an vakuumdeponierten Filmen mittels UV/Vis-, oberflächensensitiver Röntgennahkantenabsorptions- und Valenzbandbandspektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wird die geometrische Anordnung von ausgewählten Komplexen mit hochauflösender Rastertunnelmikroskopie charakterisiert. Die Resultate der Funktionalisierung des Liganden mit Methyl- bzw. Chlorsubstituenten sowie die Verwendung eines photoisomerisierbaren Liganden werden in Bezug auf kooperative Effekte, der Spinschaltung und der Integrität der Koordinationsverbindung im direkten Kontakt mit einem

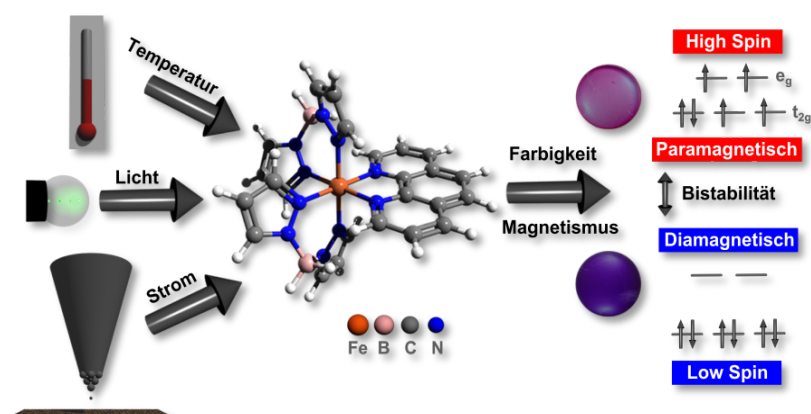


Abbildung 1: Der bistabile Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ wird mittels der Stimuli Temperatur, Licht oder Strom zwischen zwei optischen bzw. magnetischen Zuständen geschaltet.

Der weitere Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese des photoisomerisierbaren Liganden 2-AzoN4Py und dem resultierenden Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{X})_2$ mit $\text{X} = \text{BF}_4^-$ oder ClO_4^- für die potentielle Spinschaltung in Lösung unter Änderung der Koordinationssphäre von $\text{N}_6 \rightarrow \text{N}_5\text{O}$ (Abb. 2). Der Einfluss der Belichtung auf die diamagnetische Low-Spin Verbindung wird mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie studiert und insbesondere die Auswirkung der gebildeten paramagnetischen Spezies auf die Protonenrelaxationszeit diskutiert.

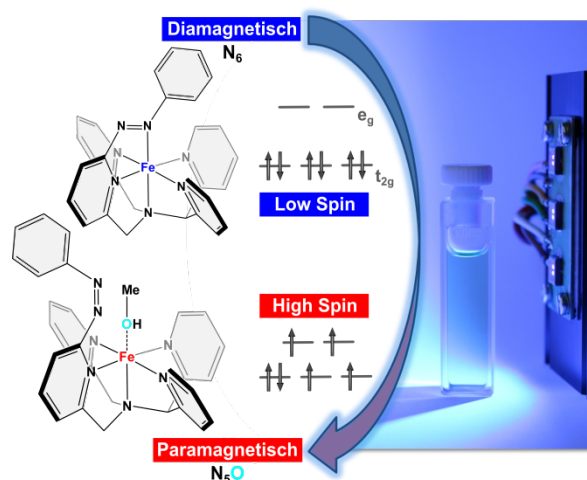


Abbildung 2: Das Konzept Spinschaltung in Lösung basierend auf dem photoisomerisierbaren Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{X})_2$.

Substrat diskutiert. Zudem wird ein großer RAMAN-Effekt beobachtet sowie die gefahrenlose Einbindung einer der funktionalisierten Verbindungen für ein Lehrversuch in der Sekundarstufe II zum Thema Thermochromie und Magnetismus vorgestellt.

Abstract

Transition metal complexes with a $3d^6$ configuration show magnetic bistability in response to a stimulus or a change of the coordination sphere. The scope of the first part is the synthesis and characterization of spin-crossover iron(II) complexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ with bpz = dihydrobispyrazolylborate and L = bidentate neutral ligand for physical vapour deposition to obtain thin films and submonolayers (Fig. 1). The temperature-induced spin state switching is measured by magnetic susceptibility, X-ray crystallography and ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy. In particular, light-induced excited spin state trapping in films is studied by UV/Vis-, near-edge X-ray absorption fine structure and ultraviolet photoelectron spectroscopy. The geometric arrangements are investigated by high-resolution scanning tunneling microscopy. The functionalization of the ligand with methyl and chlorine substituents as well as the application of a photoisomerizable ligand is discussed in the light of cooperative effects and the light-

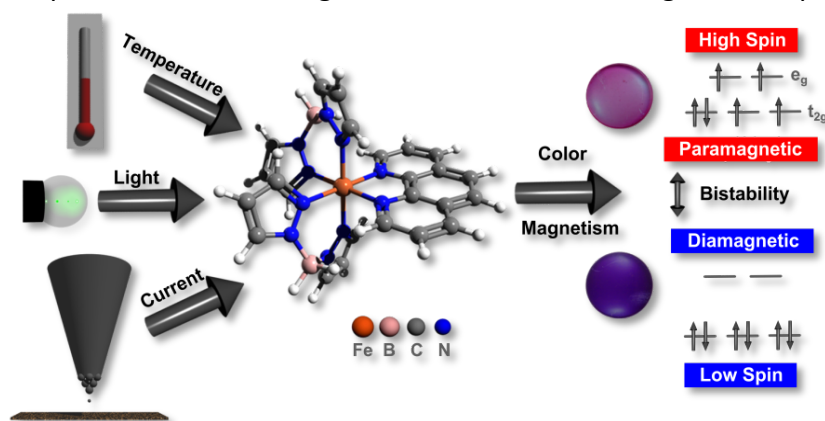


Figure 1: The bistability of an iron(II) complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ is shown by applying a stimuli like temperature, light or current with the resulting switching of the optical and magnetic behavior.

induced spin state trapping. In this context a giant RAMAN-Effect has been measured and one of these compounds has been implemented in a risk-free experiment for school to explore the thermochromic and magnetic behavior.

The second part of this thesis deals with the synthesis of the photoisomerizable ligand *AzoN4Py* and the resulting iron(II) complex $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{X})_2$ with $\text{X} = \text{BF}_4^-$ or ClO_4^- for spin state switching in solution induced by a change of the coordination sphere from $\text{N}_6 \rightarrow \text{N}_5\text{O}$ (Fig. 2). The diamagnetic low-spin complex is illuminated at elevated temperatures to obtain the paramagnetic high-spin species in solution. The spin-lattice relaxation time is measured by ^1H -NMR spectroscopy and the quenching of the colorful diamagnetic species by UV/Vis spectroscopy.

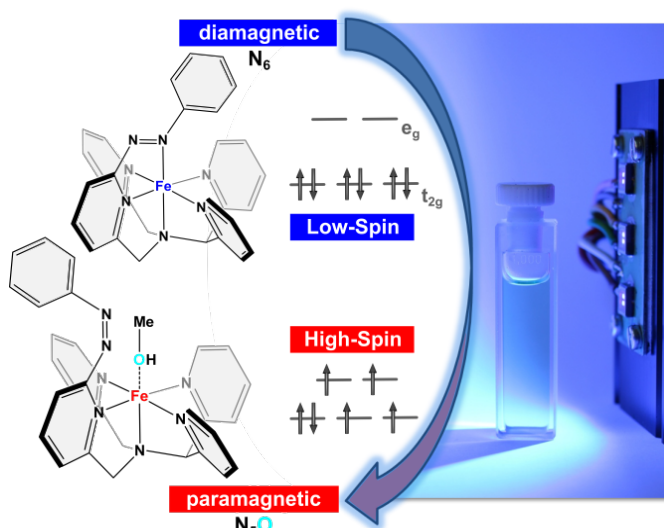


Figure 2: The concept of spin-state switching in solution realized by an attached photoisomerizable ligand to the iron(II) complex $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{X})_2$.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung – Molekulare Bistabilität	1
2. Spin-Crossover von Eisen(II)-Komplexen.....	3
2.1 Wissenschaftlicher Hintergrund	4
2.2 Zielsetzung und Ergebnisse	18
2.3 (Paper #1) Elektroneninduzierte Spinschaltung in einer Doppellage auf Gold.....	20
2.4 (Paper #2) Spin-Crossover Komplex auf Gold: Strukturelle und elektronische Unterschiede zwischen der Mono- und der Multilage	31
2.5 Bispyrazolylborat-Komplexe mit Eisen und Nickel	46
2.6 (Paper #3) Hocheffiziente Spinschaltung eines Eisen(II)-Komplexes in direktem Kontakt mit einem Graphit-Substrat	56
2.7 (Paper #4) Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie an ultradünnen Filmen.....	72
2.8 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$	88
2.9 (Paper #5) Vakuumdeponierbare Spin-Crossover Komplexe: Physikalisch-Chemische Eigenschaften im kristallinen Material und in dünnen Filmen	91
2.10 (Paper #6) RAMAN Spektroskopie an Eisen(II)-Komplexen	106
2.11 SERS-Untersuchung zum großen RAMAN-Effekt	148
2.12 (Paper #7) Methylfunktionalisierter Komplex in Kontakt mit Substraten	149
2.13 Lichtinduzierte Spinschaltung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$	174
2.14 (Paper #8) Didaktische Reduktion des Phänomens Spin Crossover	182
3. Lichtinduzierte Spinschaltung in Lösung	194
3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund: Die Magnetresonanztomographie	195
3.2 Wie wird ein Kontrastmittel intelligent?	198
3.3 Das pentapodale Ligandensystem N4Py	202
3.4 Zielsetzung und Ergebnisse	203
3.5 Charakterisierung der Photoisomerisierung.....	208
3.6 Versuch zur Photoisomerisierung von $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$	212
3.7 T_1 -Inversionserholungsexperiment mittels ^1H -NMR	213
3.8 Synthese von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin	214
3.9 Synthese von 2-Bromomethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin.....	214
3.10 Synthese von (<i>E</i>)- <i>N</i> -((6-(phenyldiazenyl)Pyridin-2-yl)methyl)-1,1-di(Pyridin-2-yl)- <i>N</i> -(Pyridin-2-ylmethyl)Methanamine (2-AzoN4Py)	215
3.11 Synthese des Eisenkomplexes $\text{Fe}[\text{2-AzoN}_4\text{Py}](\text{ClO}_4)_2$	216

4. Zusammenfassung und Ausblick	217
4.1. Spin-Crossover von Eisen(II)-Komplexen	217
4.2. Lichtinduzierte Spinschaltung in Lösung.....	220
5. Geräte und Methoden	221
5.1 Physikalische Gasphasendeponierung (PVD).....	222
5.2 UV/Vis-Spektroskopie.....	223
5.3 Belichtungsquellen	224
5.4 Infrarotspektroskopie	224
5.5 RAMAN-Spektroskopie	224
5.6 Mößbauerspektroskopie	224
5.7 Elementaranalysen	225
5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessung.....	225
5.9 NMR-Spektroskopie.....	226
5.10 Einkristallstrukturanalytik und Röntgenpulverdiffraktometrie	226
5.11 EPR-Spektroskopie.....	226
5.12 DFT-Kalkulationen	227
6. Anhang	228
6.1 Kristallstrukturdaten [Zn(bpz) ₂ phen].....	228
6.2 Kristallstrukturdaten [Ni(bpz) ₂]	232
6.3 Kristallstrukturdaten von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin.....	235
7. Publikationen & Tagungsbeiträge	238
8. Danksagung	242
9. Eidesstattliche Erklärung.....	243

1. ● Einleitung – Molekulare Bistabilität

Ein allgegenwärtiges und prominentes Beispiel für ein bistabiles System in unserem täglichen Leben sind zum einen Lichtschalter, welche uns ermöglichen die Lichtquelle im Stromkreis zwischen hell und dunkel zu regulieren. Zum anderen beruht auf dem Konzept der Bistabilität die allgegenwärtige Datenspeichertechnologie beispielsweise im Computer, Auto oder Mobiltelefon. Insbesondere mit einem elektrischen oder optischen Stimulus kann zwischen zwei Zuständen geschaltet werden, um Daten zu speichern oder zu lesen. Auch in der Natur ist die Bistabilität überlebenswichtig, wie z. B. bei der Sauerstoffaufnahme, der damit verbundene Transport und die gezielte Freigabe von Sauerstoff im Organismus von Menschen und Tier. Der im Blut vorliegende eisenhaltige Proteinkomplex schaltet dabei zwischen zwei magnetischen Zuständen, welche in der modernen bildgebenden Medizindiagnostik, der Kernspintomographie, von Neurowissenschaftlern und Psychologen zur Untersuchung von vielseitigen Phänomenen wie die Funktionsweise des Gehirns, verschiedener Krankheiten und Emotionen genutzt wird.

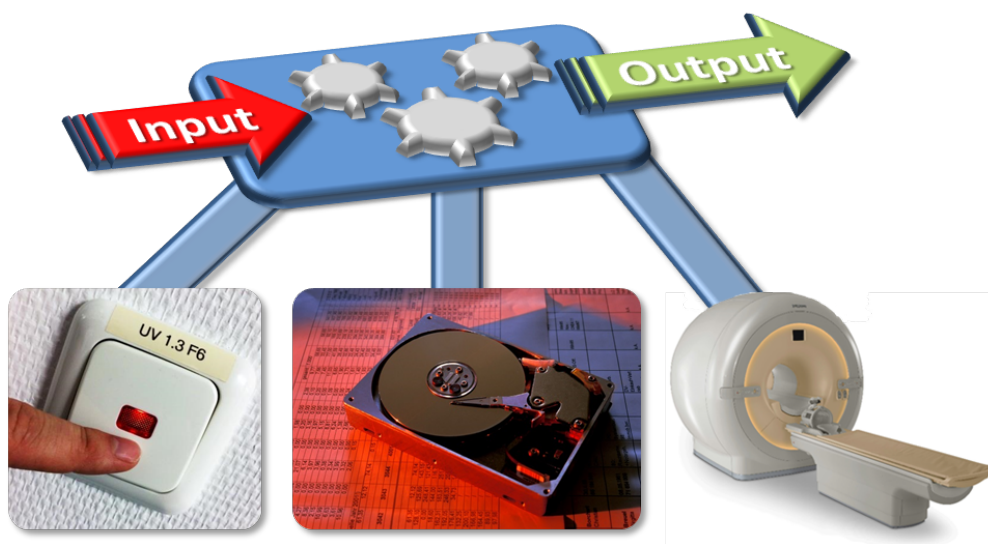


Abbildung 3: Konzept der Bistabilität mit Stimulus (Input) und resultierendem Effekt (Output) sowie der Anwendungsbeispiele Lichtschalter, Festplattenspeichersystem und Kernspintomographie.

Aktuelle Studien und Publikationen renommierter Arbeitskreise in der Chemie, Physik und Materialwissenschaft verdeutlichen das vielseitige Anwendungspotential für schaltbare metallorganische Koordinationsverbindungen in Kombination mit nanotechnologischen Verfahrenstechniken.

So sind bistabile Bauelemente als Display¹, magneto-optische Flüssig- bzw. Gassensoren², photoschaltbare Kontrastmittel für die Kernspintomographie³, mechano-optische Bauteile⁴, tintenfreies-thermochromes Papier⁵ und direkte elektrische Kontaktierung von Kern-Hülle-⁶ bzw. 2D-Nanopartikel⁷ (Abbildung 4a-f) bemerkenswerte Beispiele für das innovative Forschungsfeld der „molekularer Maschinen“⁸. Hervorzuheben sind die Forschungsaktivitäten zum „*design and synthesis of molecular machines*“ von Bernard L. Feringa, der zusammen mit Jean-Pierre Sauvage und Sir J. Fraser Stoddart den Nobelpreis Chemie des Jahres 2016 erhielten.⁹

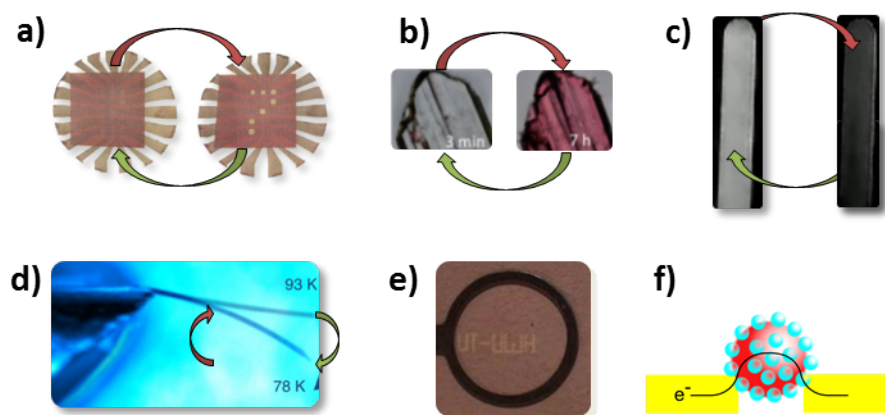


Abbildung 4: Anwendungsbeispiele von bistabilen Systemen als Display (a), optischer Gassensor (b), Kontrastmittel im Magnetresonanztomographen (c), mechano-optisches Bauteil (d), tintenfreies Papier (e) und ein Schema der elektrischen Kontaktierung von Kern-Hülle-Nanopartikel (f).

Diese Dissertation widmet sich zwei Schwerpunkten:

- (1) Synthese und Charakterisierung von magnetisch-bistabilen Eisen(II)-Koordinationsverbindungen im Volumenmaterial und in vakuumdeponierten dünnen Filmen bis hin zu Einzelmolekülen (siehe Kapitel 2) und
- (2) photoschaltbaren Eisen(II)-Koordinationsverbindungen für die Spinschaltung in Lösung als potentiell MRT-Kontrastmittel in Lösung (siehe Kapitel 3).

¹ O. Kahn, *Science*, **1998**, 279, 44.

² G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762; J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors*, **2012**, 12, 4479; A. D. Naik, K. Robeyns, C. F. Meunier, A. F. Léonard, A. Rotaru, B. Tinant, Y. Filinchuk, B. L. Su, Y. Garcia, *Inorganic chemistry*, **2014**, 53, 1263.

³ S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science*, **2011**, 331, 445; J. Hasserodt, J. L. Kolanowski, F. Touti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2014**, 53 (1), 60.

⁴ H. J. Shepherd, I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nature Communications*, **2013**, 4, 2607.

⁵ V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, L. Csóka *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7897.

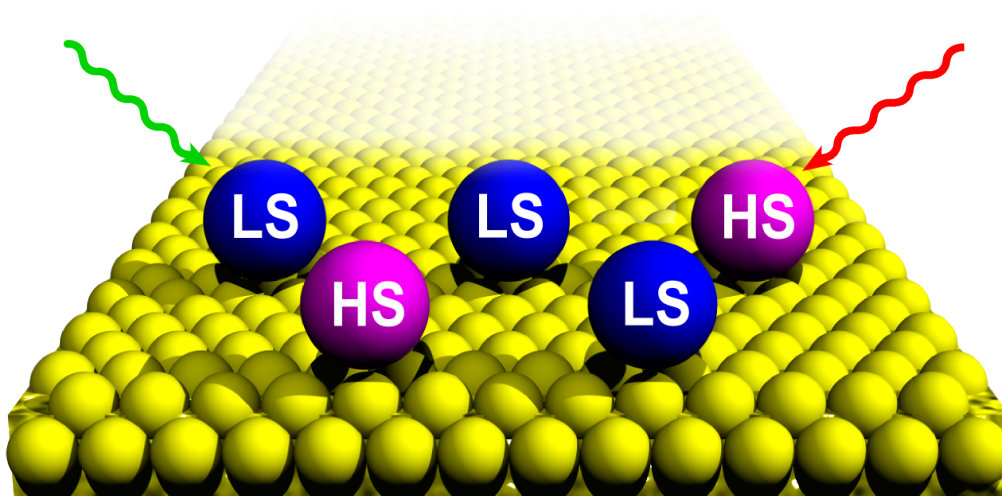
⁶ F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, Herre S.J. van der Zant, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 1545.

⁷ J. Dugay, M. Giménez-Marqués, T. Kozlova, H. W. Zandbergen, E. Coronado, Herre S.J. van der Zant, *Advanced materials*, **2015**, 27, 1288.

⁸ http://www.sfb677.uni-kiel.de/pages_de/ (5.August 2015)

⁹ <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/summary/> (21.August 2023)

2. Spin-Crossover von Eisen(II)-Komplexen



„Die komplexen Verbindungen der Metalle der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems bieten betreffs der Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten und der inneren Elektronen-Struktur noch immer sehr interessante Probleme.“¹⁰

¹⁰ L. Cambi, L. Szegő, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1931**, 64, 2591.

2.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1.1 Spin-Crossover

In den frühen 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts berichteten CAMBI *et al.*¹¹ über die erstaunlichen magnetischen Eigenschaften in Eisen(III)-dithiocarbarmaten unter Variierung der Liganden und unter Temperaturerniedrigung. So beschrieb er „*Unsere Versuche lassen zum ersten Male die Möglichkeit der gleichzeitigen Existenz von magnetisch-isomeren Formen erkennen*“¹² und eröffnete damit das Forschungsfeld der Spinschaltung.

Der beschriebene interionische Elektronentransfer wird von der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* als ein Typ des molekularen Magnetismus beschrieben, welcher ein Resultat der elektronischen Instabilität ist und unter der Bezeichnung „Spin-Crossover“ (SCO) geführt wird.¹³ Seither wurden für zahlreiche Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallzentren der Elektronenkonfiguration $3d^4$ bis $3d^8$ wie z.B. häufig in Eisen(II), Cobalt(II) und eher weniger in Cobalt(III), Chrom(II), Mangan(II), Mangan(III) und Nickel(II) das Phänomen der Spinschaltung berichtet.¹⁴ Im Falle des Eisen(II) in der $3d^6$ -Konfiguration und oktaedrischer Koordinationsgeometrie erfolgt eine Aufspaltung der d-Orbitale in zwei Sets. Die d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} -Orbitale liegen zwischen den Achsen des kartesischen Koordinatensystems und werden energetisch abgesenkt wohingegen die auf den Achsen liegenden $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -Orbitale energetisch angehoben werden (Abbildung 5).

Der zweifach entartete Orbitalsatz wird folglich als e_g und der dreifach entartete Satz als t_{2g} bezeichnet. Die Besetzung der Orbitale mit den 6 Elektronen des Eisen(II)-Ion erfolgt entweder unter maximaler Anzahl ungepaarter Spins nach der HUND'schen Regel in den paramagnetischen High-Spin Zustand ($^5T_{2g}$, $S=2$) oder unter Spinpaarung in den diamagnetischen Low-Spin Zustand ($^1A_{1g}$, $S=0$).

¹¹ L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809.

¹² L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1933**, 66, 656.

¹³ A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chem. Terminology*, 2. Ed., Blackwell Sci. Pub., Oxford, **1997**.

¹⁴ P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342.

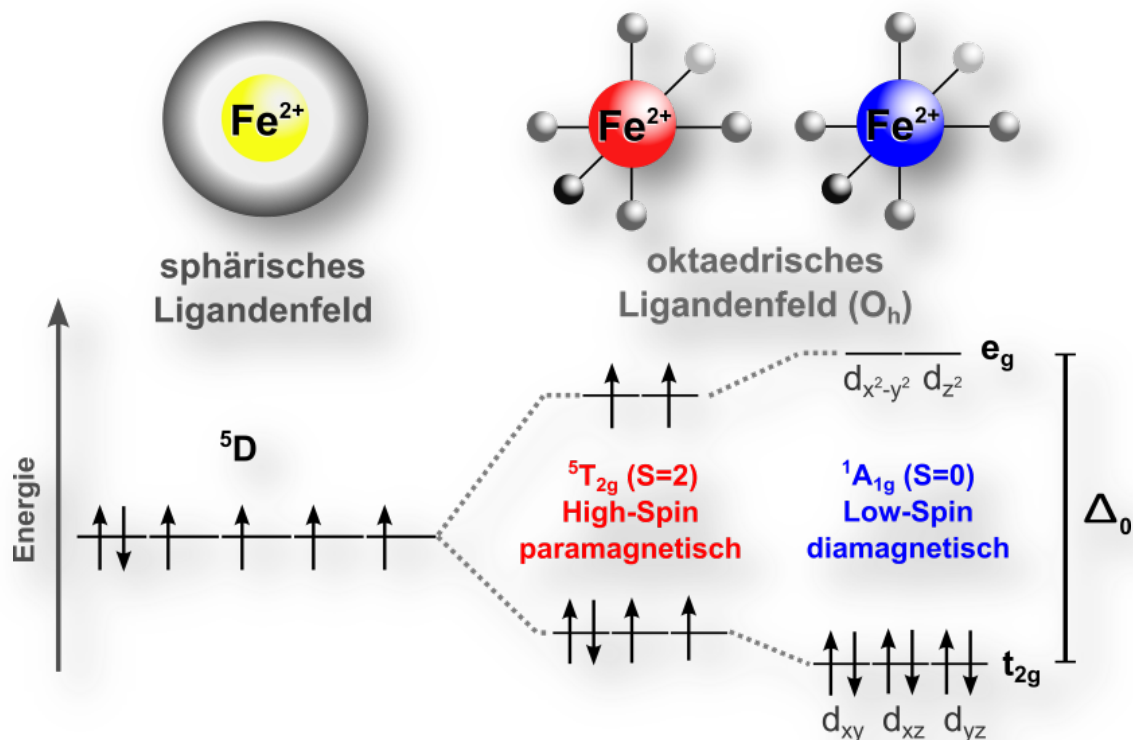


Abbildung 5: Die elektronische Besetzung im Eisen(II)-Ion spaltet unter Einfluss einer oktaedrischen Ligandensphäre in zwei bistabile Zustände auf. Unter maximaler Anzahl ungepaarter Spins der paramagnetische High-Spin ($^5T_{2g}$, $S=2$) oder unter Spinpaarung der diamagnetische Low-Spin Zustand ($^1A_{1g}$, $S=0$).

Dabei beruht der besetzte Zustand zum Einen auf der Ligandenfeldstärke der koordinierenden Liganden und zum Anderen auf der Spinpaarungsenergie. Die Ligandenfeldstärke Δ_0 , welche die Gesamtaufspaltung zwischen e_g und t_{2g} beschreibt kann ausgedrückt werden als Funktion des Bindungsabstandes r und des Dipolmoments μ für ungeladene Liganden:¹⁵

$$\Delta_0 = 10 Dq = \frac{\mu}{r^6}$$

Als Folge können Potentialtöpfe bezüglich ihrer Energie in Abhängigkeit vom Bindungsabstand aufgetragen werden (Abbildung 6). Im Falle des Eisen(II)-Ions erfolgt die Besetzung des Low-Spin Zustandes (LS, $^1A_{1g}$) unter Verringerung des Metall-Ligand Bindungsabstandes (r_{FeL}) auf ca. 2 Å, was auf die Verstärkung der π -Rückbindung zwischen Metallzentrum und Ligand beruht. Hingegen im High-Spin Zustand (HS, $^5T_{2g}$) der Bindungsabstand ca. 2.2 Å beträgt. Aus Abbildung 6 ist ersichtlich das für den Spinwechsel die Differenz der Nullpunktsenergie ΔE_{HL} in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$ von 0.0257 eV (200 cm^{-1} bzw. 2.479 $kJ \cdot mol^{-1}$) liegen und für bestimmte Komplexe folglich durch Temperaturvariation der Spinübergang induziert werden kann.

¹⁵ P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109.

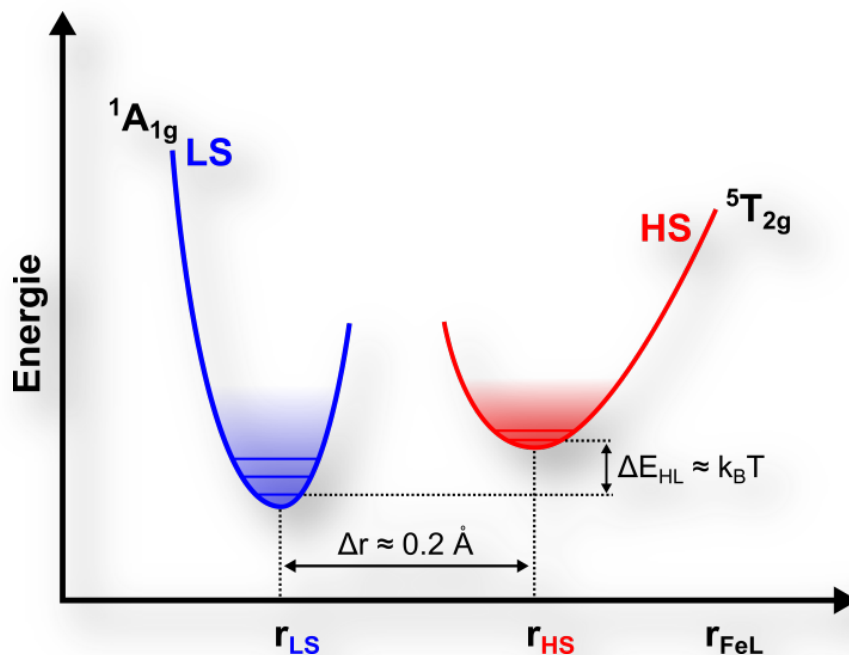


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe für die Low- und High-Spin Zustände in Eisen(II)-Spin-Crossover Komplexen.^[14]

Da die energetische Größenordnung für den Spin-Crossover relativ klein ist, können weitere Einflüsse wie Druck und Licht sowie die Änderungen der Ligandenfeldstärke einen Spinübergang induzieren bzw. unterdrücken. Anhand von empirischer Beobachtungen sind zahlreiche Liganden und Metallionen in Bezug auf ihre Kristallfeldaufspaltung in der sogenannten spektrochemischen Reihe aufgeführt.¹⁶ So können tendenziell HS- bzw. LS-stabilisierten Komplexe vorhergesagt werden. Ferner wirken weitere Einflüsse wie Rückstände von Lösungsmittel, anionische bzw. kationische Gegenion oder Metallverdünnung sich mitunter stark auf den Spinzustand aus.

Der Grundzustand weist die niedrigsten Gibbs-Energie G auf, welche aus der Beziehung zwischen Enthalpie H , Entropie S und Temperatur T bestimmt werden kann:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Da im High-Spin Zustand eine höhere elektronische Entartung und der höheren Schwingungszustandsdichte vorliegt, führt dies in der Regel dazu, dass bei höheren Temperaturen der High-Spin Zustand favorisiert wird. Der thermische Spinübergang, aufgetragen als Verlauf des Anteils von High-Spin γ_{HS} gegen die Temperatur T , kann vor allem im Volumenmaterial unterschiedliche Charakteristika aufweisen (Abbildung 7). In erster Linie beeinflussen kooperative Wechselwirkungen zwischen den Molekülen die Übergangskurve und ein gradueller (a), abrupter (b), abrupter mit thermischer Hysterese (c), unvollständiger (d) oder mehrstufiger (e) Spinübergang kann resultieren.¹⁷

¹⁶ J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

¹⁷ S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2880.

Dem Charakter des abrupten Übergangs liegt zu Grunde, dass die SCO-Zentren durch kooperative Effekte wie van-der-Waals-, π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken können und der Spinübergang in einem kleinen Temperaturfenster vollzogen wird, wohingegen über graduelle bzw. unvollständige Übergänge aufgrund von Defekten in einem Kristallgitter einen breiten Temperaturbereich verlaufen. Im Falle einer thermischen Hysterese, welche für eine potentielle Anwendung als optischer bzw. elektrischer Speicher von Interesse sein kann, wird eine starke Kooperativität beobachtet, die beim Abkühlprozess zu einer vom Aufwärmprozess abweichenden Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ führt.^[1, 6]

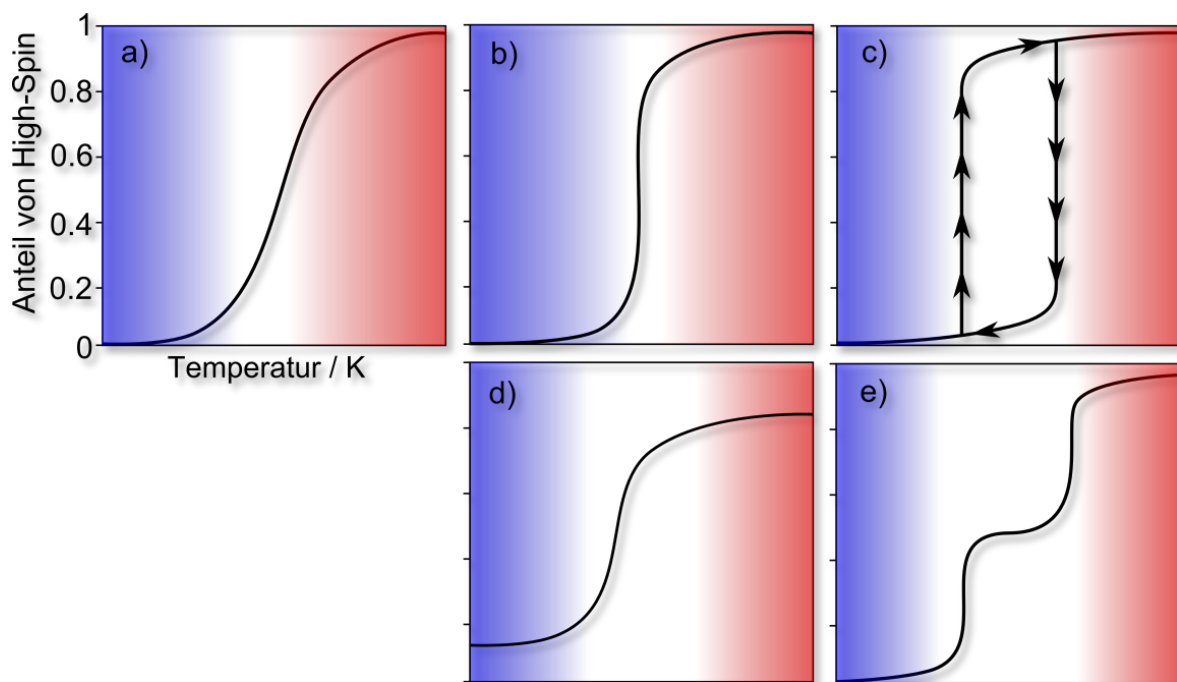


Abbildung 7: Schematische Illustration der Typen von Spinübergängen als Anteil von High-Spin gegen die Temperatur mit graduellem (a), abruptem (b), abruptem mit thermischer Hysterese (c), unvollständigem (d) und mehrstufigem (e) Charakter.

Als weiterer physikalischer Einfluss neben der Temperatur kann auch Druck verwendet werden um die Spinschaltung auszulösen.¹⁸ Der sogenannte *Pressure Induced Spin-Crossover (PISC)* erfolgt unter Anwendung von hydrostatischen Kräften bis zu 1.2 GPa.

¹⁸ V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütlisch, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Vol. 3, Springer, Heidelberg, **2004**.

Ein weiterer Stimulus für den Spinübergang ist die Anregung mittels Licht unterschiedlicher Wellenlängen. Die im Jahre 1984 veröffentlichte Studie von DECURTINS *et al.* zum *Light-Induced Excited Spin-State Trapping (LIESST)*¹⁹ beschreibt erstmalig den Einfluss von grünem Licht auf den Spinzustand eines Eisen(II)-Komplexes bei tiefen Temperaturen. Weit unterhalb des thermischen Spinübergangs führt die Lichteinstrahlung zu einem spinerlaubten $^1A_{1g} \rightarrow ^1T$ -Übergang gefolgt von einer schnellen Relaxation in den metastabilen High-Spin (*mHS*) $^5T_{2g}$ -Zustand. DECURTINS *et al.* postulierten für die LIESST-Effekt einen Mechanismus mit zwei Intersystem-Crossing (ISC) Schritten mit je $\Delta S = 1$, welche im Jablonski-Diagramm in Abbildung 8 verdeutlicht werden.

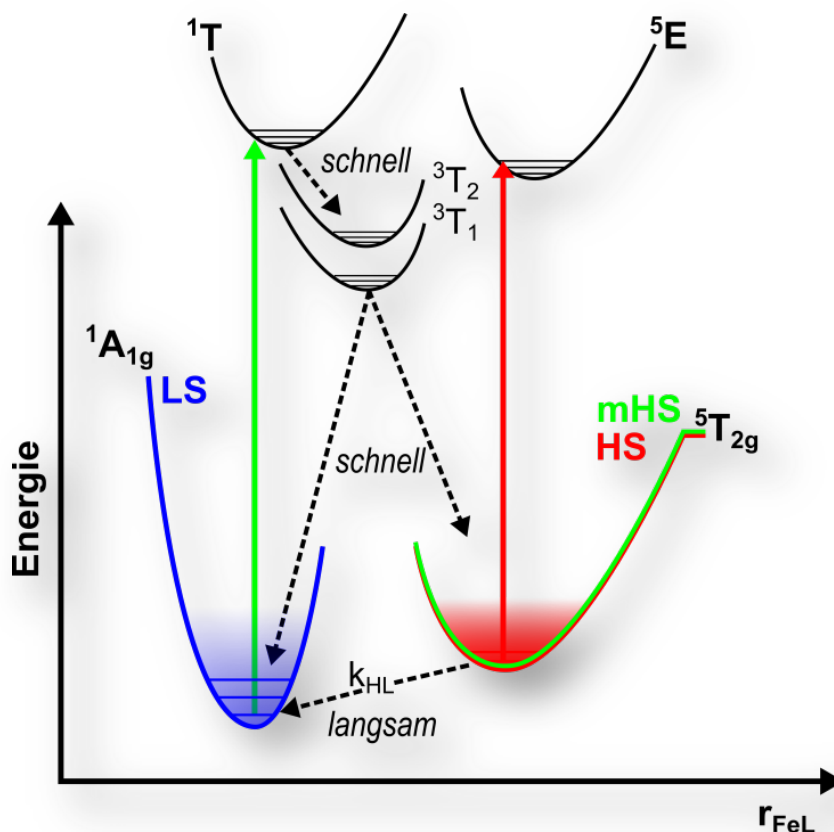


Abbildung 8: Schematische Darstellung des lichtinduzierten Spinübergangs bei tiefen Temperaturen anhand eines Potentialtopfdiagramms.²⁰

Dieser lichtinduzierte *mHS*-Zustand ist bei tiefen Temperaturen stabilisiert und die Relaxation in den LS-Zustand erfolgt nur unter Temperaturerhöhung oder durch die Einstrahlung ausgewählter Wellenlänge im Infrarotbereich in die Metall-Ligand Charge-Transfer (MLCT)-Bande des *mHS*-Zustandes, welcher als *reverse-LIESST* bezeichnet wird.^{21,22} Der *reverse-LIESST* ist möglich, da der 5E -Zustand energetisch niedriger als der 1T liegt.

¹⁹ S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1.

²⁰ J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.

²¹ A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543.

²² A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.

In den anschließenden Folgejahren konnte je nach verwendeter Lichtquelle unterschiedlicher Wellenlänge und Intensität weitere lichtinduzierte Spinschaltung beobachtet werden (Abbildung 9):

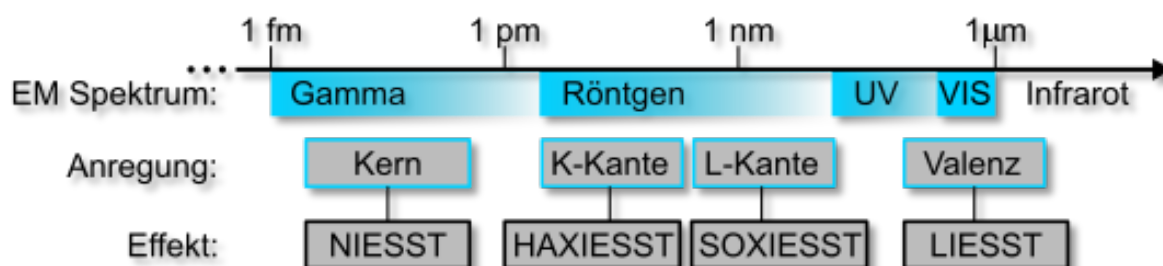


Abbildung 9: Schematische Darstellung des elektromagnetischen Spektrums und die resultierenden Effekte von Spinübergängen in Bezug auf die Anregungsenergie.²³

So werden unter Einfluss von weicher bzw. harter Röntgenstrahlung die Elektronen der L- bzw. K-Kanten des Eisenatoms angeregt und in unbesetzte Orbitale überführt. Der anschließende Relaxationsprozess führt zum Spinübergang vom LS- in den HS-Zustand. Dieser Effekt wird als *Soft X-Ray Induced Excited Spin State Trapping (SOXIESST)*²⁴ bzw. *Hard X-Ray Induced Excited Spin State Trapping (HAXIESST)*²⁵ bezeichnet. Im Vergleich zum LIESST werden bei den röntgeninduzierten Übergängen Sekundärelektronen erzeugt, welche durch inelastische Streuprozesse den Spinübergang einleiten. Ferner werden Bindungsbrüche am Komplex beobachtet, welche durch die hochenergetische Strahlenquelle hervorgerufen werden. Bereits 1970 berichteten GÜTLICH *et al.* den *Nuclear-Decay-Induced Excited Spin State Trapping (NIESST)* unter Einfluss von ⁵⁷Cobalt-Komplexen in der Mössbauer-Emissionsspektroskopie.²⁶ Die radioaktiven ⁵⁷Co-Atome wirken dabei als intramolekulare Lichtquelle durch das ausgesendete Gammaquant beim Kernzerfall.

Tabelle 1: Experimentelle Methoden zur Charakterisierung des Spinzustandes.

Experimentelle Methode:	Physikalische Größe:
Faraday-Waage / SQUID-Magnetometer	Magnetische Suszeptibilität
⁵⁷ Fe-Mössbauer Spektroskopie	Isomerieverschiebung & Quadropolaufspaltung
Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie	Metall-Ligand-Schwingungsbanden
Kristallstrukturanalyse	Metall-Ligand-Abstände
UV/Vis-Spektroskopie	Optische Metall-Ligand-Übergänge
Magnetresonanzspektroskopie	Paramagnetische Verschiebung
Röntgenabsorptionsspektroskopie	Unbesetzte Energiezustände
Röntgencirculardichroismus	Magnetisches Moment
Valenzbandspektroskopie	Besetzte Energiezustände
Rastertunnelmikroskopie	Oberflächentopographie
Rastertunnelspektroskopie	Lokale Zustandsdichte

²³ P. Homenya, L. Heyer, F. Renz, *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87, 3, 293.

²⁴ D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M.D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1997**, 4371.

²⁵ G. Vanko, F. Renz, G. Molnar, T. Neisius, S. Karpatis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5306.

²⁶ J. Ensling, B. W. Fritsimmons, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, 9, 637.

Zur Charakterisierung des erwähnten Spinübergangs, bei dem sich u.a. die Elektronenkonfiguration, der Abstand der Schwingungsniveaus und die Geometrie der Koordinationsverbindung ändern, können zahlreiche experimentelle Methoden genutzt werden, welche in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt werden.¹⁴

Der Anteil an Molekülen im paramagnetischen High-Spin Zustand γ_{HS} kann direkt aus der magnetischen Suszeptibilität mithilfe einer Faraday-Waage bzw. einem empfindlicheren SQUID-Magnetometer ermittelt werden. Des Weiteren liefert die ^{57}Fe -Mössbauer Spektroskopie konkrete Aussagen zu Spin- und Oxidationszustand des Eisenzentrums anhand der Isomerieverschiebung δ und Quadropolaufspaltung ΔE_{Q} . So zeigen diamagnetische Eisen(II)-Komplexe eine geringe Isomerieverschiebung von ca. 0.5 mm/s und eine ebenfalls geringere Quadropolaufspaltung von ca. 0.4 mm/s auf. Im paramagnetischen Zustand verschieben diese Parameter aufgrund der heterogenen Elektronenverteilung in den e_{g} - und $t_{2\text{g}}$ -Orbitalen zu $\delta = \sim 1$ mm/s und $\Delta E_{\text{Q}} = \sim 2$ mm/s.

Mit der temperaturabhängigen Schwingungsspektroskopie werden die Veränderungen der Metall-Ligand-Schwingungen beobachtet. Im fernen Infrarot (FIR) werden diese Schwingungen bei ca. 250 cm^{-1} im Eisen(II)-HS-Zustand zu ca. 400 cm^{-1} im LS-Zustand verschoben. Mit der UV/Vis-Spektroskopie können charakteristische Metall-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Banden beobachtet werden, welche im LS-Zustand aufgrund der π -Rückbindung zwischen Metallzentrum und Ligand verschieben und an Intensität gewinnen. Die Kristallstrukturanalyse liefert hingegen direkt die Bindungslänge und insbesondere die relevanten Metall-Ligand-Abstände r_{FeL} . So kann auf den Spinzustand aus den charakteristischen Abständen des HS-Zustandes von $^{\text{HS}}r_{\text{FeL}} = \sim 2.2\text{ \AA}$ und des LS-Zustandes von $^{\text{LS}}r_{\text{FeL}} = \sim 2.0\text{ \AA}$ geschlossen werden. Mit der Kernresonanzspektroskopie (NMR) kann zum einen direkt das magnetische Moment in Lösung nach der EVANS-Methode bestimmt werden und zum Anderen die direkte Auswirkung der paramagnetischen Substanz auf die Protonenspinrelaxation des Lösungsmittels.

Unter Verwendung von physikalischen Großgerätemethoden kann der Spinzustand in wenigen Moleküllagen bis hin an Einzelmolekülen studiert werden. So liefert die synchrotronbasierende Röntgennukleonenabsorptionsspektroskopie bzw. der Röntgencirculardichroismus die Bestimmung der Resonanzen $2p_{3/2} \rightarrow e_{\text{g}}$ bzw. $2p_{3/2} \rightarrow t_{2\text{g}}$ der Eisen L-Kante und letztendlich den Spinzustand sowie das magnetische Moment.^{27,28} Mit der Valenzbandspektroskopie können Photoelektronen aus den besetzten $t_{2\text{g}}$ - und e_{g} -Orbitalen detektiert werden. Die geometrische Anordnung und Oberflächenbeschaffenheit der Moleküle im Sub- und Monolagenbereich kann mittels Rastertunnelmikroskopie bzw. -spektroskopie untersucht werden und damit die lokale Zustandsdichte ermittelt werden, welche Rückschlüsse auf ungepaarte Elektronen liefert.

²⁷ E. C. Ellingsworth, B. Turner, G. Szulczewski, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 3745.

²⁸ G. Hähner, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 1244.

2.1.2 Dünnschichtpräparation von SCO-Materialien

Die Möglichkeit, mittels Lichts oder Temperatur den Magnetismus von Eisen-Koordinationsverbindungen zu schalten, eröffnet vielversprechende Ansätze für Datenspeicherung. Doch die Miniaturisierung von bistabilen Bauteilen auf Basis von SCO-Materialien stellt in erster Linie physikalisch-chemische Anforderungen an die Herstellung geordneter Dünnschichten. Die chemische Stabilität des Moleküls beim Herstellungsprozess, der Energieaufwand des Verfahrens der Schichtherstellung sowie die resultierenden Oberflächentopografie und Stabilität des Filmes sind bedeutende Faktoren. In Abbildung 10 sind bekannte Verfahren der Dünnschichtherstellung wie z. B. die Langmuir-Blodjet-Beschichtungen, molekulare Selbstanordnung, Tauch- und Zentrifugalbeschichtung, Dispergierung in einer Polymermatrix, Schicht-um-Schicht Verfahren, Kristallwachstum auf einer Biomembran oder die physikalische Gasphasendeposition (engl. Physical Vapour Deposition, PVD) aufgeführt.²⁹ Letztere Methode basiert auf der Sublimierbarkeit eines Feststoffes unter Einwirkung von Temperatur unter erniedrigtem Druck. Unter den Kriterien, dass die Koordinationsverbindung thermisch stabil ist, ein relativ geringes Molekulargewicht hat und ebenfalls relativ geringe molekulare Wechselwirkungen ausbildet, welche die Sublimierbarkeit beeinflussen, kann die Gasphasendeposition von wohldefinierten Filmen auf einem gezielten Substrat erfolgen. Die erhaltenen Filme sind frei von Fremdstoffen wie Lösungsmittelmolekülen und mittels eines Temperaturgradienten können selbst Verunreinigungen abgetrennt werden.

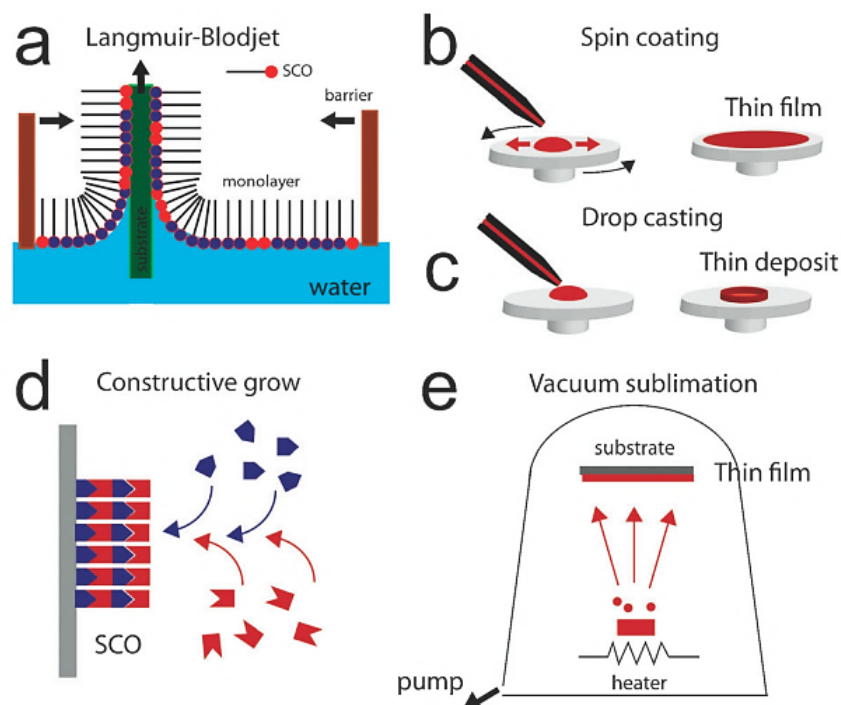


Abbildung 10: Schema der Methoden zur Herstellung von Dünnschichten nach CAVALLINI *et al.*^[26] (a) Langmuir-Blodjet, (b) Zentrifugalbeschichtung (Spin coating), (c) Tauchbeschichtung (Drop casting), (d) Kristallwachstum (Constructive grow) und (e) physikalische Gasphasendeposition (Vacuum sublimation).

²⁹ M. Cavallini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11867.

So berichtete erstmalig Shi et al.³⁰ 2009 die erfolgreiche Vakuumdeponierung des mononuklearen SCO-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ mit phen = 1,10-phenanthrolin in einem Ultrahochvakuum von 10^{-8} mbar (Abbildung 11a). Die Studie berichtete über den thermischen Spinübergang eines 280 nm dünnen Films im direkten Vergleich zum Volumenmaterial. Der Film sowie das Volumenmaterial zeigen einen abrupten Spinübergang bei $T_{1/2} = 175$ K auf (Abbildung 11b). Die gezielte Manipulation der Geometrie eines Einzelmolekül mittels einer STM-Spitze und die Spinschaltung wurde 2012 und 2014 von Wulfhekel et al.^{31,32} an $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ auf einem passivierten CuN/Cu(100)-Substrat gezeigt. Die Submonolagen wurden dabei durch Sublimation im Ultrahochvakuum bei einem Druck von 10^{-10} mbar und einer Temperatur im Verdampfer von 180 °C erhalten (Abbildung 11c-d).

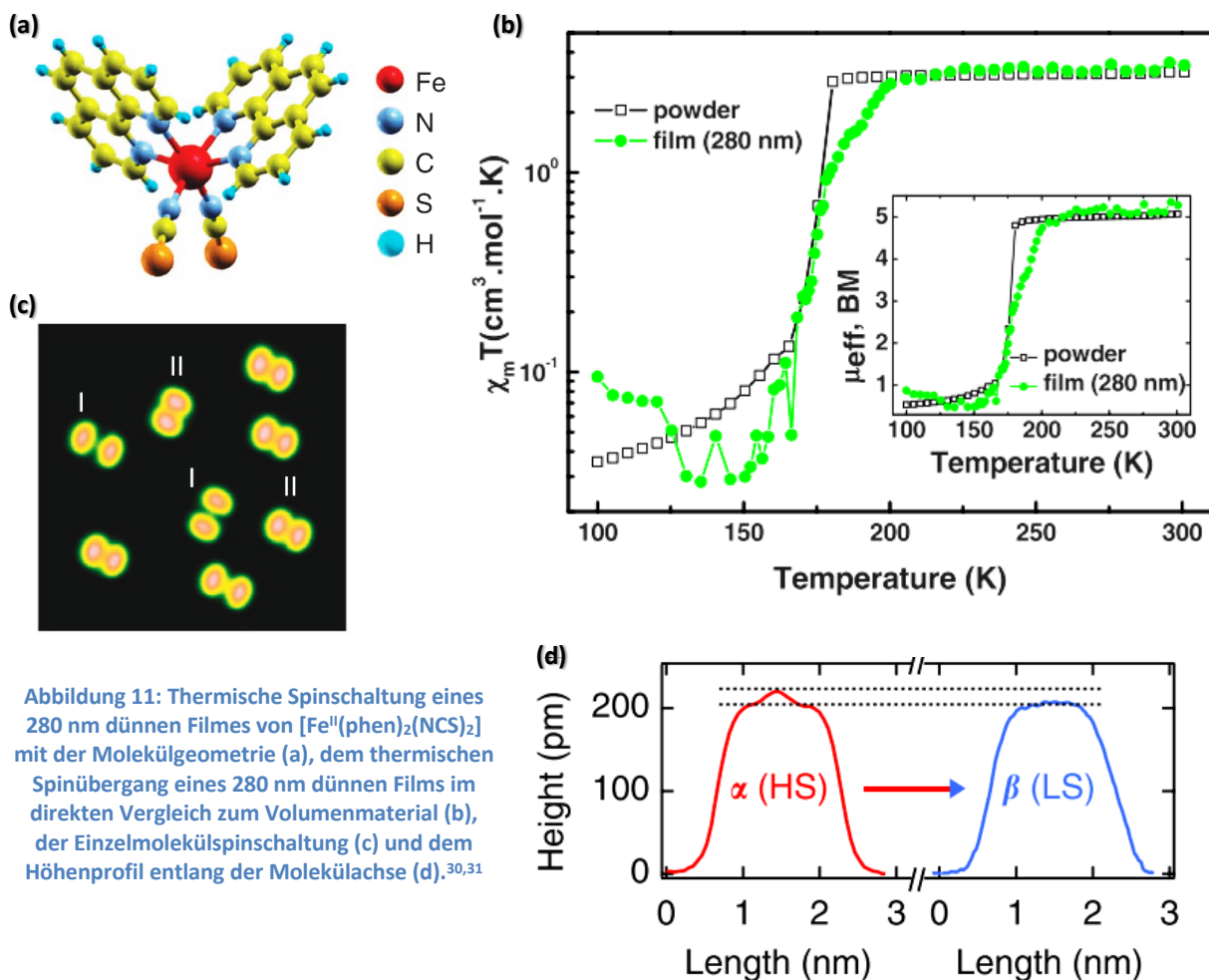


Abbildung 11: Thermische Spinschaltung eines 280 nm dünnen Filmes von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ mit der Molekülgeometrie (a), dem thermischen Spinübergang eines 280 nm dünnen Filmes im direkten Vergleich zum Volumenmaterial (b), der Einzelmolekülschaltung (c) und dem Höhenprofil entlang der Molekülachse (d).^{30,31}

³⁰ S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaupaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Applied Physics Letters* **2009**, 95, 43303.

³¹ T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaupaire, W. Wulfhekel, *Nature Communications*, **2012**, 3, 938.

³² M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaupaire, W. Wulfhekel, T. Miyamachi, *Phys. Rev. B*, **2014**, 89, 195415.

2.1.3 Die schaltbaren Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$

Im Rahmen meiner Diplomarbeit zum Thema *Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung von Spincrossover-Materialien in dünnen Filmen* wurde 2011 die Molekülbibliothek der gasphasendeponierbaren SCO-Komplexe um zwei Verbindungen erweitert und erstmalig die lichtinduzierte Spinschaltung an den aufgedampften Filmen studiert.^{33,34} Die nach REAL *et al.*^{35,36,37,38} bekannte Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ mit dem monoanionischen Liganden $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 = \text{Dihydrobispyrazolylborat}$ - im folgenden vereinfacht als **bpz** abgekürzt - und dem neutralen Liganden $\text{L} = 1,10\text{-phenanthrolin}$ (**phen**, **1**) bzw. **2,2'-Bipyridin** (**bipy**, **2**) wurden mittels physikalischer Gasphasendeponierung als photochrome Filme unter anderem auf Quarzglassubstrate abgeschieden (Abb. 12):

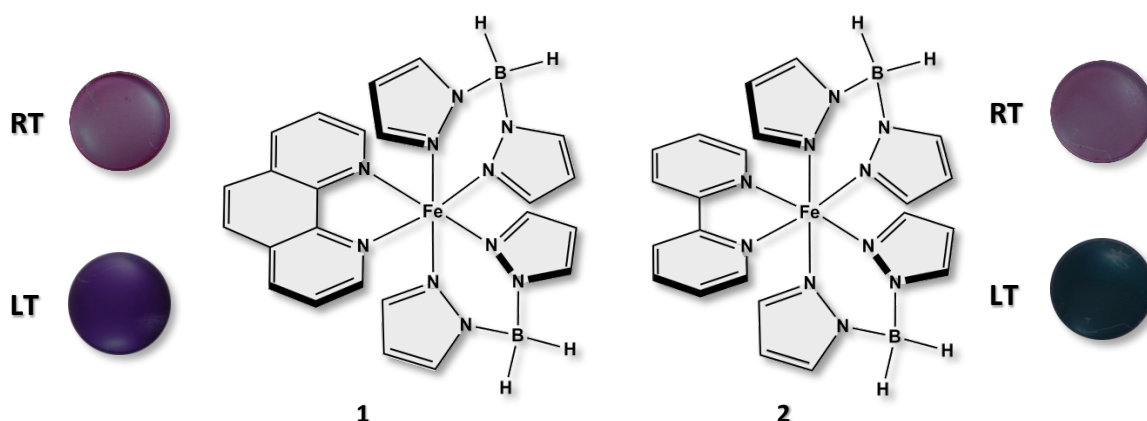


Abbildung 12: Die vakuumdeponierbaren SCO-Komplexe $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ **1** und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ **2** sowie die thermochromen Eigenschaften der erhaltenen Filme auf einem Quarzglassträger für die UV/Vis-Spektroskopie (RT = Raumtemperatur, LT = Tieftemperatur ca. 80K).

Aufgrund der zwei monoanionischen Liganden bpz^- kann die Ladung des Eisen(II)-Zentralatoms kompensiert werden und ein neutraler Komplex liegt vor. Die oktaedrische N_6 -Koordinationsgeometrie erwies sich dabei als oxidationsstabil und die Verbindungen sind in einer Zweistufensynthese im Grammaßstab synthetisierbar.

Ausgehend vom 1H-Pyrazol und Kaliumborhydrid wird unter Abspaltung von Wasserstoff innerhalb von 24 h unter Rückfluss in trockenem Toluol der monoanionische Ligand als Kaliumsalz $\text{K}(\text{bpz})$ erhalten (Abb. 13). Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre eine getrocknete, sauerstofffreie, methanolische Lösung von $\text{K}(\text{bpz})$ mit einer methanolischen Lösung Eisen(II)perchlorat-hexahydrat vereint um den oxidationsempfindlichen tetraedischen Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ als Zwischenstufe zu erhalten. Der Niederschlag aus Kaliumperchlorat wurde abgetrennt und das methanolische Filtrat mit $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ anschließend

³³ H. NAGGERT: *Synthese, Charakterisierung und Funktionalisierung von Spincrossover-Materialien in dünnen Filmen*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2011).

³⁴ H. NAGGERT, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6364.

³⁵ J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3008.

³⁶ N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, Muñoz, M. Carmen, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 4276.

³⁷ A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet, M. C. Muñoz, *Chem. Com.*, **2004**, 1390.

³⁸ A. Galet, A. B. Gaspar, G. Agusti, Muñoz, M. Carmen, G. Levchenko, J. A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3571.

mit dem neutralen bidentaten Liganden, wie zum Beispiel 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin, zum oktaedrischen Eisen(II)-Komplex **1** bzw. **2** umgesetzt.

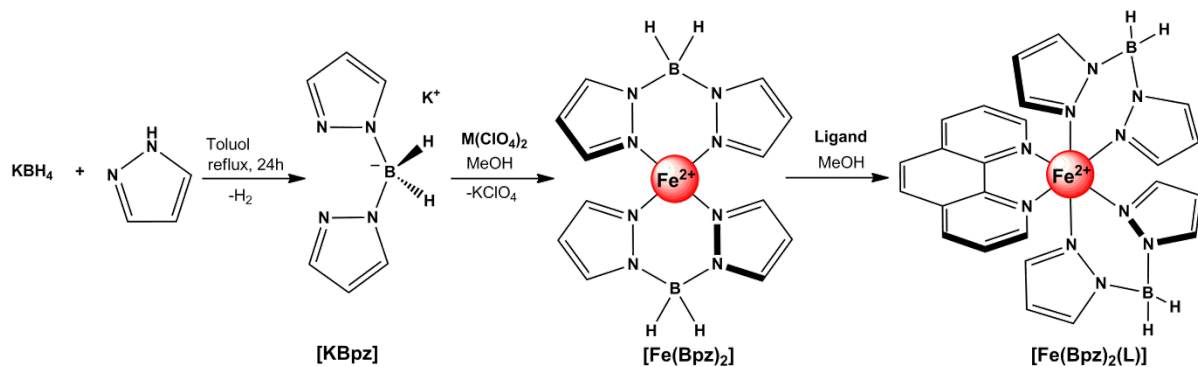


Abbildung 13: Syntheseroute zur Darstellung von Kbpz, Komplexierung mit Eisenperchlorat zum $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ und anschließende Umsetzung zur Zielstruktur mit den neutralen Ligand (L) wie z. B. 1,10-Phenanthrolin.

Die physikalische Gasphasendeponierung der Verbindungen **1** und **2** erfolgte unter moderaten Temperaturen zwischen 160-190°C und einem verminderten Druck von 10^{-2} mbar. Die Spinschaltung der Filme wurden in Bezug auf das Volumenmaterial mithilfe von temperaturabhängiger UV/Vis- und Schwingungsspektroskopie untersucht. In Abbildung 14 sind die UV/Vis-Spektren von **1** und **2** sowie der Anteil an High-Spin Zustand γ_{HS} gegen die Temperatur T aufgeführt. So zeigt sich, dass im Film der Spinübergang gradueller auftritt, wohingegen durch kooperative Effekte im mikrokristallinen Material ein abrupter Übergang beobachtet wird. Die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ des Filmes beträgt 155 K für **1** und 166 K für **2**. Die Verpressung des Volumenmaterials in Kaliumbromid zur spektroskopischen Untersuchung beeinflusst ebenfalls den Charakter des Spinübergangs. Unter Einwirkung von grünem Licht konnte bei tiefen Temperaturen der metastabile High-Spin Zustand nach dem LIESST-Effekt in beiden Verbindungen populierte werden. Dabei konnte nach 5 min Einstrahlung der Anteil von High-Spin γ_{HS} auf 83 % für **1** und 85 % für **2** erreicht sowie bei Erwärmung eine Relaxation in den Low-Spin Zustand bei 44 K für **1** und 51 K für **2** beobachtet werden.³⁴

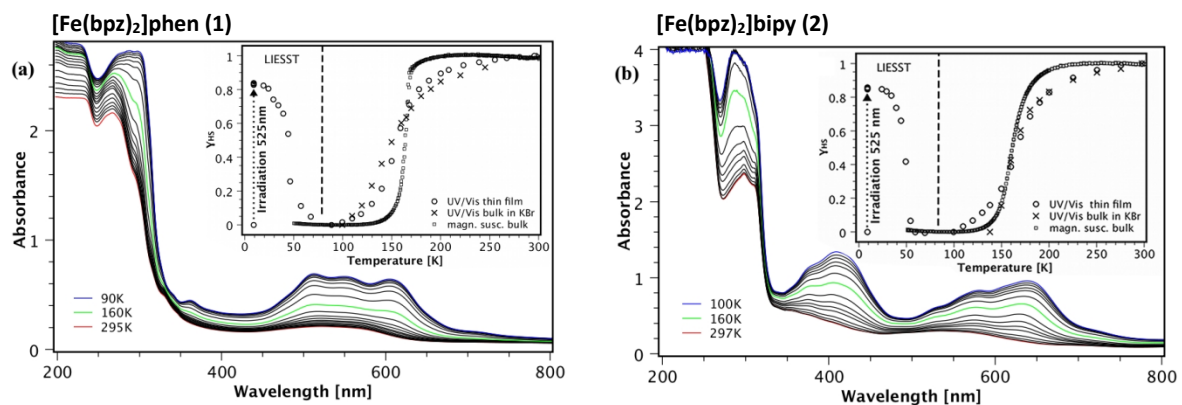


Abbildung 14: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie von ca. 450 nm dicken Filmen von **1** (a) und **2** (b) sowie der Anteil an High-Spin γ_{HS} gegen die Temperatur bei Temperaturerniedrigung und Einfluss von Belichtung bei tiefen Temperaturen im Vergleich zum Volumenmaterial.³³

In Jahr 2012 reproduzierten PALAMARCIUC *et al.* die zerstörungsfreie physikalische Gasphasendeponierung unter Ultrahochvakuumbedingungen an den SCO-Verbindungen **1** sowie **2**.³⁹ Im weiteren Zeitverlauf dieser Forschungsarbeit erschienen weitere Publikationen die sich zum Teil auf die Ergebnisse dieser Arbeit beziehen und im Folgenden aufgeführt werden. DOWBEN *et al.*⁴⁰ beschrieben 2012 die elektronische Struktur eines ~5 nm Films [Fe(bpz)₂bipy] **2** auf Gold und dem ferroelektrischen Polymer PVDF-TrFE anhand von Ultraviolett- und inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie bei Raumtemperatur. Die magnetische Suszeptibilität des Films zeigt einen thermischen SCO um 150 K (Abb. 15I). Das IPES-Spektrum bei 300 K verschiebt sich um etwa 2 eV zu niedriger Bindungsenergie beim Übergang zu 170 K (Abb. 15II d+e). Die Veränderung der spektralen Form beruht auf die geänderten Elektronenkonfiguration beim Spinübergang. DOUGHTERY *et al.*^{41,42} veröffentlichen 2013 zwei STM-Studien von molekularen Doppellagen und Multilagen von [Fe(bpz)₂bipy] auf Gold. Sie berichtete über die Koexistenz von High- und Low-Spin Zuständen bei 131 K. Des Weiteren wurden Ultraviolett-Photoelektronenspektren (UPS) einer Doppellage bei 300 K und 114 K aufgeführt und ebenfalls die Veränderung der spektralen Linie mittels computerbasierte Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Bezug auf den High-Spin und Low-Spin Zustand diskutiert (Abb. 15 III-IV).

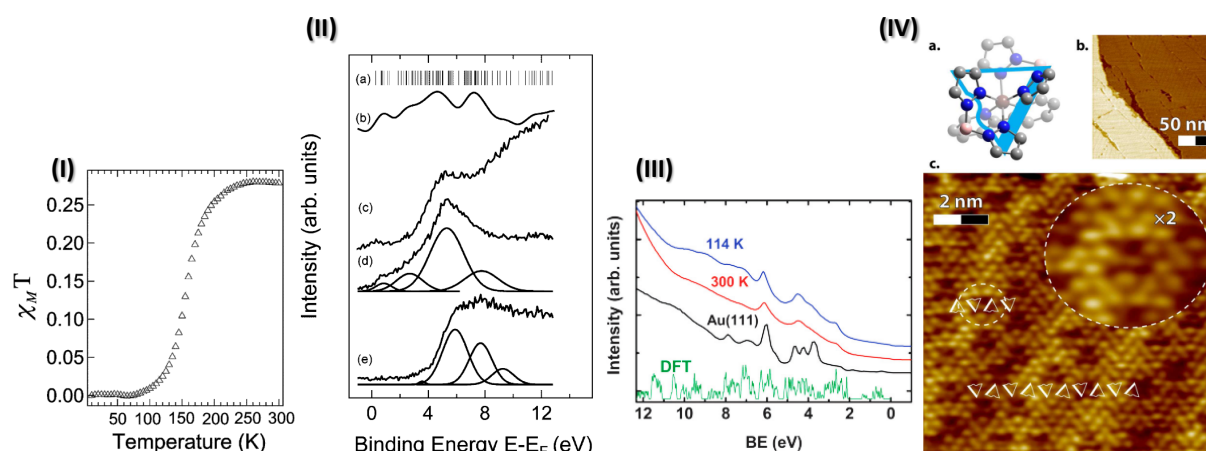


Abbildung 15: Magnetische Suszeptibilität (I) eines 5 nm Films von **1** auf PVDF-TrFE. In (II) sind die Orbitalenergien (a) und resultierendes Spektrum (b) aus DFT-B3LYP sowie die inversen Photoelektronenspektren von [Fe(bpz)₂bipy] auf Gold (c) bei 300 K, PVDF-TrFE bei 300 K (d) und PVDF-TrFE bei 170 K (e) aufgeführt. Photoelektronenspektren einer Doppellage von [Fe(bpz)₂bipy] auf Gold bei 114 K und 300 K (III) und STM-Bilder einer geordneten Doppelschicht.³⁷⁻³⁹

³⁹ T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 9690.

⁴⁰ X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, B. Doudin, Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 23291.

⁴¹ A. Pronschinske, Y. Chen, G. F. Lewis, D. A. Shultz, A. Calzolari, M. B. Nardelli, D. B. Dougherty, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 1429.

⁴² A. Pronschinske, R. C. Bruce, G. Lewis, Y. Chen, A. Calzolari, M. Buongiorno-Nardelli, D. A. Shultz, W. You, D. B. Dougherty, *Chem. Com.*, **2013**, 49, 10446.

Ebenfalls im Jahr 2013 berichten ROSA *et al.*⁴³ über die temperatur- und lichtinduzierte Spinschaltung im Volumenmaterial, in einem 300 nm dicken Film und in Submonolagen von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$. Dabei schaltet nur ein geringer Teil der deponierten Moleküle zwischen High- und Low-Spin sowie dem lichtinduzierten *m*HS-Zustand. In den darauffolgenden Jahren 2014 und 2015 veröffentlichten DOWBEN *et al.* den Einfluss des polarisierten, ferroelektrischen Polymers PVDF-TrFE auf die elektronische Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ mithilfe von IPES (Abbildung 16a).⁴⁴ Des Weiteren wurde die Komplexität der thermischen Spinschaltung in Bezug auf die Charakterisierungsmethode der Übergangstemperatur T mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (T_{XAS}) und magnetischer Suszeptibilitätsmessung ($T_{1/2}$) diskutiert.⁴⁵

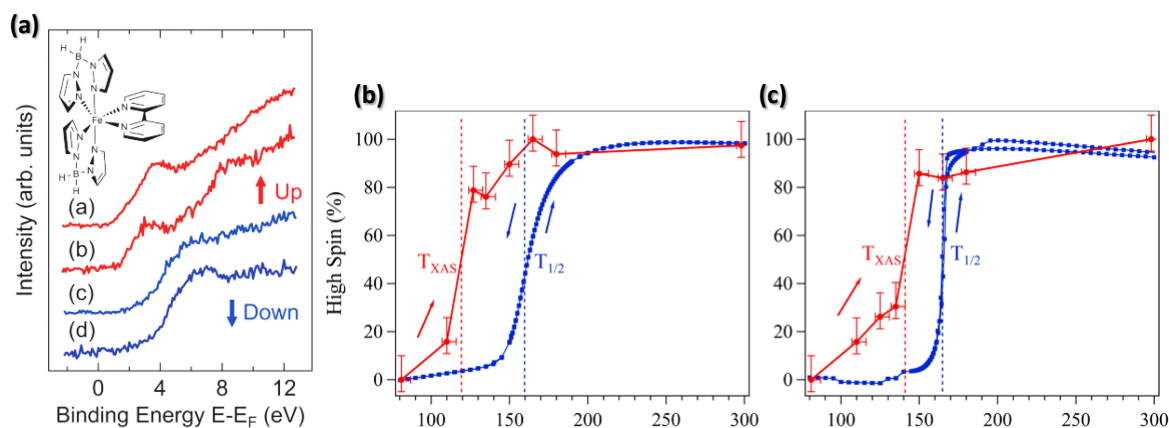


Abbildung 16: IPES von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ (a) in 25 (a) und 10 (b) Moleküllagen auf jeweiligem up-/down-polarisiertem PVDF-TrFE-Substrat bei 170 K. Der Anteil von High-Spin vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ (b) und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ (c) ermittelt durch Röntgenabsorptionsspektroskopie und magnetischer Suszeptibilitätsmessung im Volumenmaterial.

Basierend auf der Eisen-Koordinationschemie mit bpz-Liganden verdeutlichten KHUSNIYAROV *et al.*^{46,47} und OSHIO *et al.*⁴⁸ im Jahr 2013 die reversible Spinschaltung bei Raumtemperatur (Abb. 17a). Unter Verwendung eines bidentaten photoschaltbaren Diarylethenliganden wurde durch gezielte Ringöffnung mittels UV-Licht und Ringschließung durch sichtbares Licht der magnetische Spinzustand am Eisen beeinflusst. Ein weiterer photoschaltbarer Ligand, welcher unter Einwirkung von UV-Lichts eine Ringöffnung und mittels sichtbaren Lichts den Ringschluss absolviert ist das Spirooxazin (engl. Spiro(indoline-phenanthroline)oxazine), IPSO).

⁴³ B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Saintavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli, P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 1546–1552.

⁴⁴ X. Zhang, T. Palamarciuc, J.-F. Létard, P. Rosa, E. V. Lozada, F. Torres, L. G. Rosa, B. Doudin, P. A. Dowben, *Chem. Com.*, **2014**, 50, 2255–2257.

⁴⁵ X. Zhang, S. Mu, G. Chastanet, N. Daro, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, J. Liu, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, C. Etrillard, B. Kundys, B. Doudin, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 16293–16302.

⁴⁶ M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11585.

⁴⁷ B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 12976.

⁴⁸ M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chemistry*, **2013**, 19, 6946.

FRANK *et al.* studierten den Einfluss der Photochemie auf Cobalt-⁴⁹ und Molybdänkomplexe.⁵⁰ Vor allem in dem Co(DB)₂IPSO konnte durch die Photoisomerisierung und einem intramolekularen Elektronentransfer (IET) zwischen Low-Spin Cobalt(III) und High-Spin Cobalt(II) geschaltet werden (Abb. 17b).

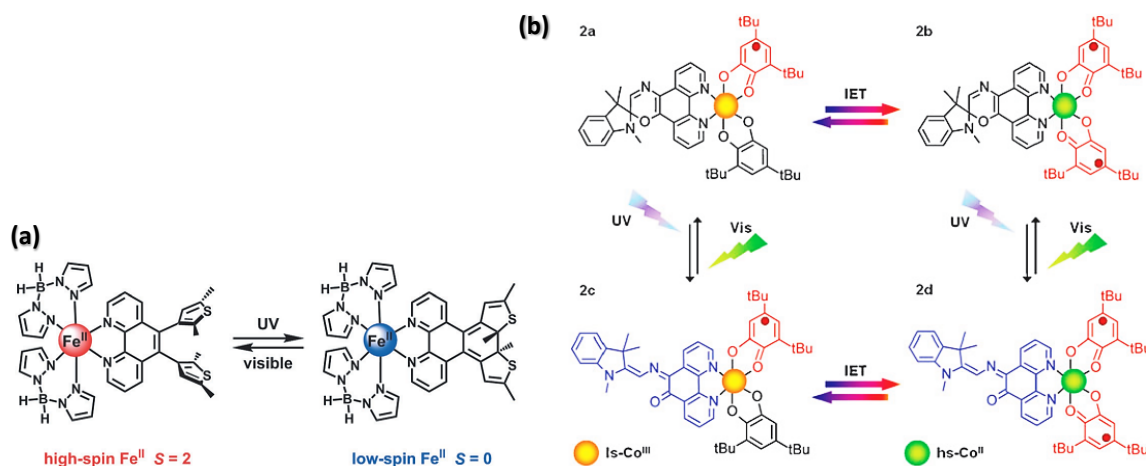


Abbildung 17: LD-LISC zwischen $S = 2$ und $S = 0$ an Eisen(II)-Komplexen mit photoschaltbaren Diarylethenliganden (a) und die vier elektronischen Zustände von Co(DB)₂IPSO unter Photoisomerisierung des Liganden Spirooxazin (b).^{47,49}

Die Literatur berichtet erstmalig 1993 über photoisomerisierbare Liganden und den Effekt des *Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change* (LD-LISC) anhand der *cis-trans*-Geometrie des 4-Styrylpyridin (stpy) an $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2$.^{51,52} TUCZEK *et al.* untersuchten den Einfluss der *cis-trans* Isomerisierung von Phenylazopyridin koordiniert an $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})]^+$ mit dem Ergebnis, dass die Photoschaltung des Azoliganden den Anteil an High-Spin in Lösung unwesentlich beeinflussen.⁵³ Die Weiterentwicklung des LD-LISC-Konzeptes führten HERGES und TUCZEK *et al.* zum *Ligand-Driven Coordinated-Induced Spin-State Switching* (LD-CISSS) unter Verwendung von Nickel(II)porphyrinen mit einem photoschaltbaren Phenylazopyridin, welcher im wissenschaftlichen Hintergrund von Kapitel 3 ausführlicher diskutiert wird.

⁴⁹ M. M. Paquette, R. A. Kopelman, E. Beitler, N. L. Frank, *Chem. Com.*, **2009**, 5424.

⁵⁰ M. M. Paquette, B. O. Patrick, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10081.

⁵¹ J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1993**, 234, 247–254.

⁵² C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273–2279.

⁵³ A. Bannwarth, S. O. Schmidt, G. Peters, F. D. Sönnichsen, W. Thimm, R. Herges, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2776–2783.

2.2 Zielsetzung und Ergebnisse

Die Darstellung intakter SCO-Molekülfilme mittels der Gasphasendeponierung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ eröffnet vielseitigen, oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden den Zugang zur Messung der Spinschaltung sowie der elektronischen und geometrischen Struktur an Moleküllagen bis hin zu Einzelmolekülen. Folglich sollte die Auswirkung der Substrat-Molekül-Interaktionen auf den Spinzustand und die Integrität der Koordinationsverbindung auf dem Substrat im Rahmen dieser Forschungsarbeit mit Kooperationspartner aus der experimentellen Physik beleuchtet werden (Abbildung 18).

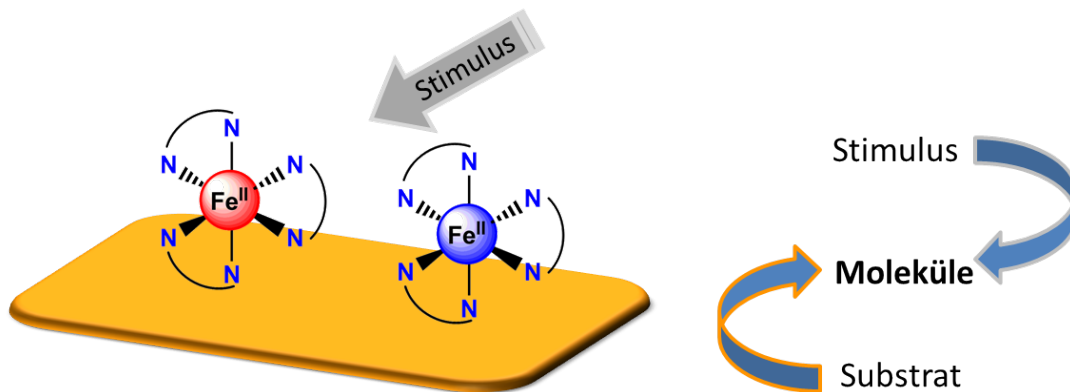


Abbildung 18: Einwirkung eines Stimulus auf die SCO-Moleküle (paramagnetisch in Rot und diamagnetisch in Blau) und die Wechselwirkungen mit dem Substrat.

Daher werden folgende physikalische Messmethoden an $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ durchgeführt:

- Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Berndt vom Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel (Kapitel 2.3).
- Temperaturabhängige Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie in Submono- und Multilagen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kuch vom Institut für Physik der Freien Universität zu Berlin (Kapitel 2.4 und 2.6). Zusätzlich wird in Kapitel 2.5 die Frage diskutiert, welches Verhalten der oxidationsempfindliche Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ als dünner Film auf einer Goldoberfläche aufweist.
- Temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie (UPS) bei der Arbeitsgruppe Kipp vom Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der CAU Kiel (Kapitel 2.7)

Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Messungen sollte eine Funktionalisierung der Koordinationsverbindung $[M(bpz)_2(L)]$ erfolgen. Zum Einen sollten eine Serie neuer Eisen(II)-Komplexe mit methyl- bzw. chlorfunktionalisierten bidentaten Liganden 2,2'-Bipyridin sowie 1,10-Phenanthrolin synthetisiert und die Eigenschaften der Spinschaltung im Volumenmaterial sowie im vakuumdeponierten Film untersucht werden. Zum Anderen sollten die analogen Zink(II)- bzw. Cobalt(II)-Komplexe von $[Fe(bpz)_2(bipy)]$ und $[Fe(bpz)_2(phen)]$ dargestellt werden (siehe Kapitel 2.8, 2.9 und 2.12). In den Volumenmaterialien der neuen Serie von neuen $[Fe(bpz)_2(L)]$ -Komplexen konnte ein großer Effekt mittels Tieftemperatur Resonanz-RAMAN-Spektroskopie beobachtet werden und dieser Effekt wird in Kapitel 2.10 und 2.11 ausführlich diskutiert.

Des Weiteren werden in Kapitel 2.12 die gewonnen Erkenntnisse der Substrat-Molekül-Interaktion (vgl. Kapitel 2.4) aufgegriffen und $[Fe(bpz)_2(L)]$ weiterentwickelt, um die Fragestellung zu bearbeiten, ob eine Funktionalisierung mit dem 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin (Phenme₄) die Substrat-Molekül-Interaktionen beeinflussen können und die Integrität der Koordinationsverbindung $[Fe(bpz)_2(phenme_4)]$ im direkten Kontakt mit einer Goldoberfläche sichert. In Kapitel 2.13 wird der photoschaltbare Ligand Spirooxacin (IPSO) zum $[Fe(bpz)_2(IPSO)]$ komplexiert und in Bezug auf die ligandengetriebene, lichtinduzierte Spinschaltung (LD-LISC) diskutiert. Abschließend wird in Kapitel 2.14 die didaktische Reduktion eines methylofunktionalisierten Komplexes für die gefahrlose und einfache Einbindung als Schauexperiment zum Thema Magnetismus und Photochromie für Schulen erörtert.

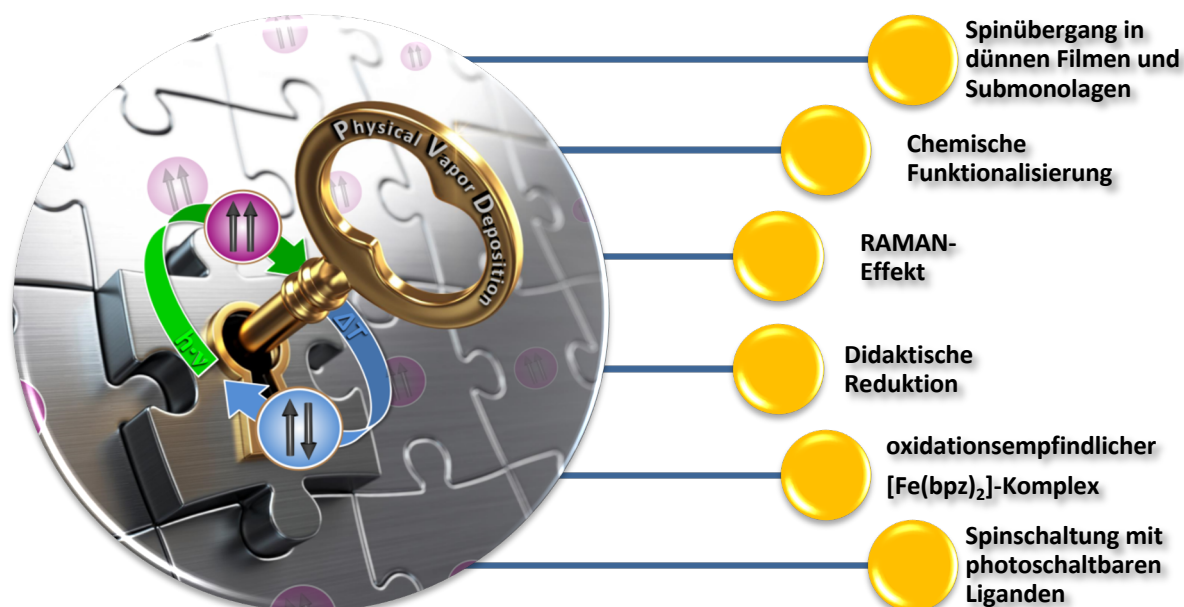


Abbildung 19: Übersicht über den Kapitelinhalt „Spin-Crossover von Eisen(II)-Komplexen“ im Volumenmaterial, in dünnen Filmen und der chemischen Variation.

2.3 (Paper #1) Elektroneninduzierte Spinschaltung in einer Doppellage auf Gold

Die Präparation von Sub- und Doppellagen auf einem Au(111)-Substrat im Ultrahochvakuum von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ wurde erstmalig von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Richard Berndt realisiert. Bei der Wahl des Komplexes wurde angenommen, dass $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ aufgrund des Liganden 1,10-phenanthrolin stabiler auf der Oberfläche sei und dieses System im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ bevorzugt. Die geometrische Anordnung der Moleküle wurde mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie bei 5 K charakterisiert. Die Darstellung der Moleküllagen erfolgte mittels physikalischer Gasphasendeponierung der Moleküle auf ein Au(111)-Substrat, welches im Anschluss auf 100°C erwärmt wurde. Dieser Prozess führt, wie sich vertiefend diskutiert in Kapitel 2.4. zeigt, zu einer hochgeordneten Doppellage. Die Topografie der oberen Lage wurde basierend auf Molekülorbitaltheorie von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ einer intakten Schicht oktaedrischer SCO-Moleküle zugeordnet. Durch die Variation der Tunnelspannung konnte die relative Höhe des Moleküls reversibel beeinflusst werden, welches als *Electron Induced Excited Spin-State Trapping* (ELIESST) bezeichnet wurde. Die Veränderung der Molekülgeometrie steht im Einklang mit der beobachteten Volumenzunahme beim Übergang von LS→HS und der Veränderung der Leitfähigkeit, welche anhand der Lage der Orbitale nach Dichtefunktionaltheorie diskutiert wird. Ferner wurde mittels Rastertunnelspektroskopie die sogenannte Kondo-Resonanz im angeregten Zustand beobachtet, welcher auf ungepaarte Elektronen hindeutet.

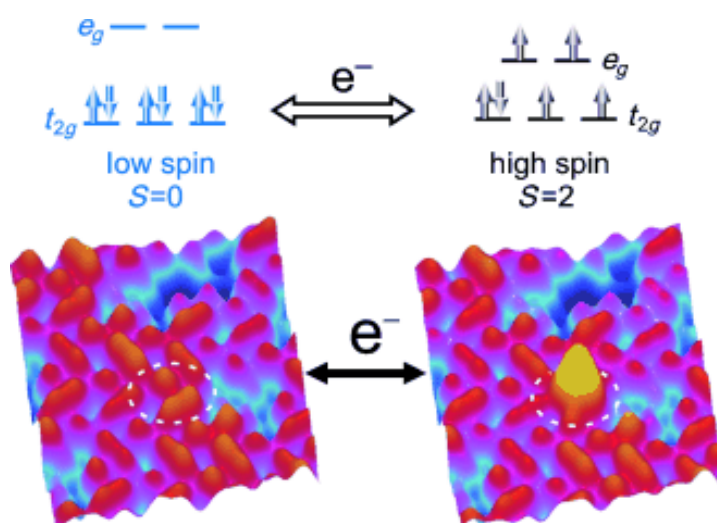


Abbildung 20: *Electron Induced Excited Spin-State Trapping* vom Low-Spin in den High-Spin Zustand eines SCO-Moleküls $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ in einer geordneten molekularen Doppellage auf dem Goldsubstrat Au(111).

Die Ergebnisse wurden in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* im Jahre 2012 publiziert und eine Zusatzinformation zur Filmpräparation als Korrigendum 2013 nachgereicht.^{54,55} Der Eigenanteil umfasst die Synthese, Interpretation der Messergebnisse, Auswertung der DFT-Kalkulationen und Co-Autorenschaft bei der Manuskripterstellung.

⁵⁴ T. G. Gopakumar, F. Matino, H. NAGGERT, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt *Angew. Chem.* **2012**, 124(25), 6367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(25), 6262.

⁵⁵ Berichtigung: *Angew. Chem.* **2013**, 125(14), 3884; Corrigendum: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52(14), 3796.

Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold**

Thiruvancheril G. Gopakumar,* Francesca Matino, Holger Naggert, Alexander Bannwarth, Felix Tuczek und Richard Berndt

Moleküle mit schaltbaren magnetischen Eigenschaften sind vielversprechend als Baueinheiten für die Spintronik. Solche Schaltvorgänge können möglicherweise auf der Grundlage des Spin-Crossover(SCO)-Effekts realisiert werden. Dieses Phänomen wird in Übergangsmetallkomplexen mit d^4 - d^7 -Konfiguration beobachtet, wobei die meisten Beispiele Eisen(II) betreffen. In Abhängigkeit von der Art und Stärke der Liganden kann das Zentralion in zwei verschiedenen elektronischen Konfigurationen vorkommen, „low spin“ (LS, $S=0$) und „high spin“ (HS, $S=2$). Externe Stimuli wie Temperatur, Licht oder Druck können eingesetzt werden, um zwischen diesen Zuständen zu schalten.^[1–3] Über ein derartiges Schalten des Spin-Zustands wurde bislang für Volumenmaterialien und Filme berichtet.^[4–9] Alternativ dazu kann der Spin eines Übergangsmetallions durch Koordination oder Abspaltung eines Liganden geschaltet werden. Dieses „koordinationsinduzierte“ Spin-Zustands-Schalten (coordination-induced spin state switching, CISSS) wurde unlängst bei Raumtemperatur in Lösung beobachtet.^[10,11] Ähnliche Effekte wurden in dünnen Filmen nachgewiesen.^[12,13] Weiterhin wurde berichtet, dass Konformationsänderungen die magnetischen Eigenschaften von Molekülen auf Oberflächen beeinflussen.^[14,15] Ultradünne Lagen von SCO-Molekülen wurden aus Lösung auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit abgeschieden.^[16,17] Spektroskopische Unterschiede zwischen Clustern wurden High- und Low-Spin-Zuständen zugeordnet, wobei keine Einzelmolekül-Auflösung zur Verfügung stand.^[16] Die Beobachtung eines Kondo-Effekts von einem Eisen(II)-Komplex in Elektronentransport-Experimenten wurde Spin-Crossover zugeschrieben.^[18]

Um Spin-Zustands-Schalten auf Einzelmolekülniveau zu erreichen, erscheint es vorteilhaft, wohldefinierte ultradünne Moleküllagen auf Einkristalloberflächen durch Molekularstrahl-Epitaxie abzuscheiden, allerdings schließt die geringe thermische Stabilität der SCO-Komplexe diesen Ansatz meistens aus. Jüngst wurde jedoch über die Vakuumdeposi-

tion zweier SCO-Systeme – $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ sowie $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ (**1**; Abbildung 1a) – berichtet (phen = 1,10-Phenanthrolin, bpz = Dihydrobis(pyrazolyl)borat).^[19,20]

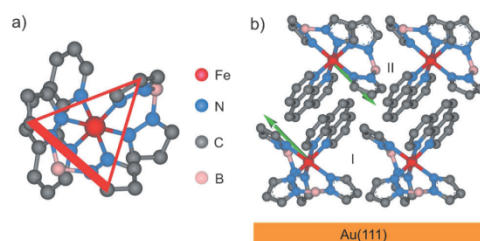


Abbildung 1. a) Sicht auf $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (**1**) entlang einer pseudo-trigonalen Molekülachse. Ein Dreieck, das drei Pyrazolgruppen verbindet, deutet schematisch die Orientierung des Moleküls an. Seine dickere und kürzere Seite zeigt die beiden Pyrazolgruppen eines einzelnen bpz-Liganden. b) Vorgeschlagene Adsorptionsgeometrie von **1** auf Au(111). Seitliche Ansicht der beiden ersten Moleküllagen. Die grünen Pfeile zeigen die Orientierung der Dipole zweier Moleküle.

Hier berichten wir über die reversible und selektive Spin-Schaltung von Einzelmolekülen der Verbindung **1** in einer dichtgepackten Lage. Die Experimente wurden mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (Tieftemperatur-STM) an einer Doppellage von **1** auf Au(111) durchgeführt. Sublimation dieses SCO-Moleküls unter Erhaltung des LIESST-Effekts (LIESST = light-induced excited spin state trapping)^[2] wurde kürzlich demonstriert.^[20] Unsere STM-Bilder und spektroskopischen Daten zeigen die Schaltung von Molekülen in der zweiten Lage zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen. Die beobachtete Änderung der elektronischen Struktur zeigt, dass die Schaltung auf Übergängen zwischen den Low- und High-Spin-Zuständen des SCO-Komplexes beruht. Zum einen sind die experimentellen Daten mit der berechneten Orbitalstruktur der verschiedenen Spin-Zustände konsistent; zum anderen beobachten wir eine Kondo-Resonanz der Moleküle im High-Spin-Zustand, die für Low-Spin-Moleküle fehlt. Der Kondo-Effekt ist ein Vielteilcheneffekt und zeigt eine Wechselwirkung lokalisierter, ungepaarter Spins mit delokalisierten elektronischen Zuständen an. Er wurde bereits verwendet, um einzelne Atome, Moleküle oder Nanostrukturen zu untersuchen.^[18,21–28] Im vorliegenden Fall spiegelt sein Vorhandensein oder Fehlen verschiedene Spin-Zustände des SCO-Moleküls wider. Schalten der Moleküle in der ersten Lage wurde nicht beobachtet.

[*] Dr. T. G. Gopakumar, Dr. F. Matino, Prof. Dr. R. Berndt
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: gopakumar@physik.uni-kiel.de
H. Naggert, Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung im Rahmen des SFB 677 „Funktion durch Schalten“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201203> zu finden.

Bedeckungsgrade nahe zwei Monolagen von **1** wurden in einem Ultrahochvakuum-System durch Sublimation auf Au(111)-Oberflächen bei Raumtemperatur erzeugt. STM-Bilder (siehe Hintergrundinformationen), die nach Kühlen der Probe auf 5 K aufgenommen wurden, lassen darauf schließen, dass **1** in der ersten Monolage mit drei Pyrazolgruppen in Richtung auf die Oberfläche und der Phenanthrolingruppe von der Oberfläche weg orientiert ist. Moleküle in der zweiten Lage zeigen eine entgegengesetzte Orientierung (Abbildung 1b). Diese Geometrie ermöglicht eine günstige π - π Wechselwirkung der Phenanthrolingruppen, wie es von Kristallen ähnlicher Moleküle bekannt ist.^[29]

Abbildung 2 zeigt Bilder der geordneten Doppellage. In dreizähliger Symmetrie angeordnete Erhebungen (markiert mit Dreiecken in Abbildung 2a) ordnen wir drei Pyrazolgruppen der Pyrazolylboratliganden zu. Der etwas kleinere Abstand zwischen zweien dieser Erhebungen (fett gezeichnete Seiten der Dreiecke in Abbildung 2a) wird dabei den Pyrazolgruppen eines einzelnen bpz-Liganden zugeschrieben (Dreieck in Abbildung 1a). Moleküle in benachbarten Ketten sind um ca. 70° gegeneinander verdreht. Die Elementarzelle der Oberflächenstruktur enthält 2×2 Moleküle (gestricheltes Parallelogramm in Abbildung 2d).

1 befindet sich sowohl im kristallinen Festkörper als auch in dünnen Filmen bei Raumtemperatur im HS-Zustand und wandelt sich bei einer Übergangstemperatur von etwa 160 K

in den LS-Zustand um.^[20,30,31] Daher wird erwartet, dass **1** sich in der zweiten Lage bei 5 K im LS-Zustand befindet. Um diese LS-Moleküle zu schalten, wird die STM-Spitze an eine beliebige Position über der Doppellage gebracht (roter Punkt in Abbildung 2a) und die Probenspannung von Werten, bei denen die LS-Moleküle stabil abgebildet werden können ($U = \pm 1.6$ V, Strom $I = 50$ pA), weniger als eine Sekunde lang auf 3 V gesteigert. Dabei wird der Abstand zwischen Probe und Spitze konstant gehalten. Ein nachfolgend gemessenes STM-Bild (Abbildung 2b) zeigt in einer gewissen Entfernung ein Molekül, dessen scheinbare Höhe um 2–4 Å zugenommen hat, – abhängig von U . Diese drastische Änderung spiegelt eine entsprechende Änderung der elektronischen Struktur wider und zeigt – wie unten weiter ausgeführt wird – einen HS-Zustand an. Während das Schalten von LS nach HS für Moleküle mit Abständen von mehreren Nanometern von der Position der STM-Spitze beobachtet wird, kann der umgekehrte Prozess selektiv an einem ausgewählten HS-Molekül induziert werden. Dazu wird die STM-Spitze über dieses Molekül (Kreis in Abbildung 2b) gebracht, und bei einer geringfügig erhöhten Spannung ($U = 1.8$ V) wird ein erhöhter Strom ($I = 0.5$ nA) verwendet.^[32] Auf der Zeitskala von Sekunden fällt der Strom plötzlich ab, was einen Übergang zu LS signalisiert. Dies wird auch durch ein nachfolgendes STM-Bild bestätigt (Abbildung 2c). Eine ähnliche Schaltsequenz ist in Abbildung 2d–g gezeigt. Diese STM-Bilder, die einen

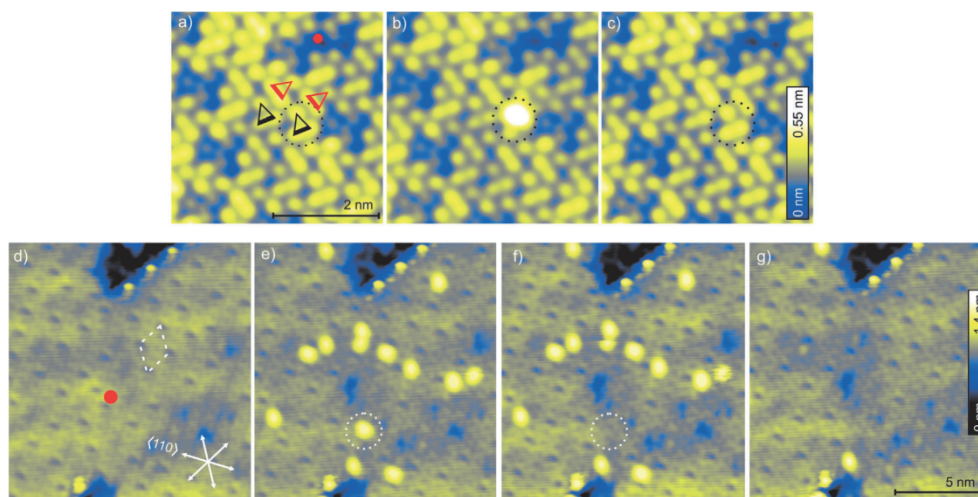


Abbildung 2. Konstantstrombilder einer Doppellage von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf Au(111). a–c) Sub-molekulare Auflösung ($U = -1.6$ V, $I = 50$ pA). Dreiecke in (a) markieren ausgewählte Moleküle (siehe Abbildung 1a). Punktierter Kreis in a–c zeigt ein Molekül, das von LS (a) nach HS (b) und zurück nach LS (c) geschaltet wird. Um von LS nach HS zu schalten, wird ein 3-V-Puls angewendet, wobei die Spitze oberhalb des roten Punktes in (a) positioniert wurde. HS-nach-LS-Schaltung wurde erhalten, indem direkt über dem HS-Molekül in (b) gepulst wurde. d) Überblick über eine größere Fläche ($U = 1.6$ V, $I = 50$ pA). LS-Moleküle in der zweiten Lage erscheinen gelblich. In geordneten Bereichen werden keine HS-Moleküle beobachtet. Eine kleine Stelle der ersten Monolage ist am oberen Bildrand erkennbar. Einige Moleküle am Rand der zweiten Lage erscheinen höher, was einen anderen Spin-Zustand widerspiegelt. Kompakte Richtungen der Au(111)-Oberfläche sind durch Pfeile angedeutet. Ein gestricheltes Parallelogramm zeigt die Elementarzelle der Überstruktur der Lage. e) Das Bild zeigt den Zustand nach Anwendung eines Pulses am Ort des roten Punktes in (d). Einige Moleküle wurden nach HS geschaltet und erscheinen höher (heller). f) Nach Anwendung eines Pulses von 1.8 V bei 500 pA für ca. 0.5 s auf das HS-Molekül, das in (e) mit einem gestrichelten Kreis markiert ist, fand Schaltung nach LS statt. g) Nach Anwendung von Pulsen auf alle HS-Moleküle in (f) befinden sich die meisten Moleküle wieder im LS-Zustand.

größeren Bereich abdecken, machen deutlich, dass der LS-nach-HS-Übergang an mehreren Molekülen gleichzeitig stattfindet, die sich in Abständen von einigen Nanometern von der Position der Spitze befinden (d,e). Wiederum wird das selektive HS-nach-LS-Schalten gezeigt (e,f), und seine Reproduzierbarkeit wird nachgewiesen (g).

In wiederholten Messungen beobachteten wir, dass die Zahl der Schaltvorgänge und der maximale Abstand, über den eine Schaltung von LS nach HS erfolgt, mit der Proben-Spannung steigen. Gelegentlich beobachteten wir auch das HS-nach-LS-Schalten von entfernten Molekülen. Bei negativen Proben-Spannungen wurde kein Schalten beobachtet. Spannungen oberhalb von 3.1 V zerstörten gewöhnlich die Doppellage. Unterhalb dieser kritischen Spannung konnte bidirektionales Schalten wiederholt durchgeführt werden.

Der Spinzustand von **1** hat einen Einfluss auf das Molekülvolumen,^[30,31] allerdings kann dieser Effekt nicht den oben erwähnten, drastischen Anstieg der scheinbaren Molekülhöhe erklären. Andererseits ist bekannt, dass die Energien der Grenzorbitale stark vom Spin-Zustand abhängen. Dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Rechnungen (siehe Hintergrundinformationen) zeigen, dass der Abstand zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital (HOMO bzw. LUMO) im LS-Zustand (ca. 2.1 eV) erheblich größer als im HS-Zustand (ca. 0.4 eV) ist. Dieser Unterschied erklärt die beobachtete Änderung im Bildkontrast. Direkte Informationen hinsichtlich der Energielücke zwischen HOMO und LUMO wurden durch Messung des differentiellen Leiterts dI/dU als Funktion der Proben-Spannung erhalten. LS-Moleküle (Abbildung 3a, blau) zeigen einen besetzten Zustand nahe bei -1.2 V und die Flanke eines unbesetzten Zustands bei 0.5 V. Das Spektrum der HS-Moleküle (Abbildung 3a, schwarz) zeigt klare Strukturen nahe bei der Fermi-Energie. Diese deutlichen Unterschiede stimmen mit den Erwartungen für die LS- und HS-Zustände

überein und zeigen auch Ähnlichkeiten mit berechneten Spektren der Transmission von Elektronen durch Eisen(II)-Komplexe, die über S-Au-Bindungen an Au-Drähten fixiert sind.^[33] Zusätzlich zeigen unsere Daten von HS-Molekülen bei höherer Auflösung (Abbildung 3b) eine schmale Antiresonanz am Fermi-Niveau, die für LS-Moleküle nicht beobachtet wird. Es weist eine Fano-Linienform auf, die für den Kondo-Effekt typisch ist. Der Kondo-Effekt deutet auf das Vorhandensein ungepaarter Elektronen hin. Der HS-Zustand ähnlicher Moleküle wurde bereits mithilfe von Kondo-Resonanzen untersucht.^[18,21] Die Anpassung einer Fano-Linie (Abbildung 3b, grüne Linie) ergibt eine Kondo-Temperatur von $T_K \approx 150$ K.^[34]

Die hohe Selektivität des HS-nach-LS-Übergangs ermöglichte weitere Experimente, die Einblicke in den Schaltmechanismus geben. Die Zeitabhängigkeit des Stroms durch HS-Moleküle, aufgenommen bei einem konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe, zeigt einen plötzlichen Abfall des Leiterts. Messreihen an verschiedenen Molekülen zeigen, dass die Zeit, die nötig ist, um bei konstanter Spannung ein Molekül von HS nach LS zu schalten, ungefähr proportional zum Kehrwert des Stroms I ist. Anders ausgedrückt ist die Schaltrate proportional zu I , was auf einen Einelektronenprozess hinweist. Die beobachtete Schwellenspannung für den Schaltvorgang (ungefähr 1.5 V bei erhöhtem Strom) und die Abwesenheit des Schalteffekts bei umgekehrter Polarität sind Anzeichen für einen Prozess, der durch Injektion eines Elektrons in ein unbesetztes Orbital vermittelt wird. Dieser Mechanismus erklärt auch das Fehlen von Schalten der Moleküle der ersten Monolage. Die Lebensdauer eines angeregten elektronischen Zustands ist vermutlich signifikant kürzer für ein Molekül in direktem Kontakt mit dem Metallsubstrat. Folglich geschieht der Energietransfer an das Substrat zu schnell, um die Veränderungen der Atompositionen zu ermöglichen, die den Spin-Übergang begleiten.

Wir konnten allerdings kein ähnlich reproduzierbares Resultat für den LS-nach-HS-Schaltvorgang erzielen. Dennoch lässt sich festhalten, dass LS-nach-HS-Schalten nur bei positiven Spannungen oberhalb von ca. 2.5 V beobachtet wurde, was auf einen elektroneninduzierten Prozess schließen lässt. Weiterhin wurde LS-nach-HS-Schaltung für Moleküle gefunden, die bis zu ca. 13 nm von der Position der Spitze entfernt waren. Diese auffällige Beobachtung ist analog zum Fall der nichtlokalen Dissoziation von Dimethyldisulfid auf Au(111). Dort werden heiße Elektronen, die von der Spitze injiziert wurden, lateral über Oberflächenresonanzen auf der Au(111)-Oberfläche verteilt und rufen über Abstände bis zu 100 nm vom Ort der Injektion Dissoziation hervor.^[35] Ein solcher Mechanismus ist auch mit den hier vorliegenden Daten in Einklang. Als alternativer Mechanismus für das Schalten über Distanzen hinweg sollte auch ein feldinduzierter Prozess in Betracht gezogen werden.^[36,37] Eine charakteristische Eigenschaft solcher Prozesse ist die Möglichkeit, auch bei großen Spitze-Probe-Abständen im Grenzfall verschwindenden Stroms zu schalten.^[38,39] Im gegenwärtigen Fall wurde selbst bei Spannungen bis zu ± 10 V kein Schalten bei vergrößertem Spitze-Probe-Abstand beobachtet. Da in der vorgeschlagenen Adsorptionsgeometrie weiterhin das Dipolmoment von **1** um ca. 45° bezüglich der Oberflächen-

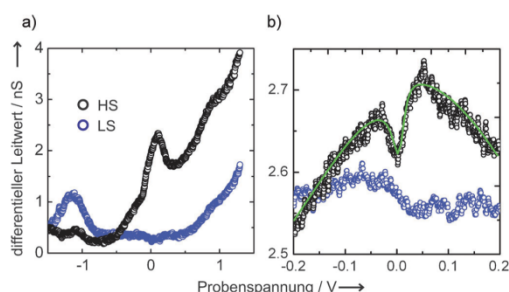


Abbildung 3. Spektren des differentiellen Leiterts (dI/dU) von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (**1**) im LS- und HS-Zustand. a) Der Überblick über einen weiten Bereich von Spannungen zeigt Unterschiede zwischen den molekularen Resonanzen der LS- und HS-Moleküle. b) Spektren um die Fermi-Energie ($U=0$) bei höherer Auflösung. Zur deutlicheren Darstellung wurden die LS-Daten vertikal verschoben. Die HS-Daten zeigen eine scharfe Antiresonanz. Diese kann durch eine Fano-Linienform beschrieben werden, die für eine Kondo-Resonanz typisch ist. Für eine Anpassung (grüne Linie) wurde der Untergrund aufgrund der molekularen Resonanz bei ca. 50 mV mit einer Gaußkurve modelliert.

normalen verdreht ist (siehe Abbildung 1b), würde feld-induziertes Schalten bei beiden Polaritäten der Spannung erwartet, was den experimentellen Beobachtungen widerspricht.

LIESST ist in kristallinen Festkörpern gut verstanden.^[1–3] Ein SCO-Molekül im LS-Grundzustand absorbiert Licht, und ein vertikaler Übergang in einen elektronisch angeregten Zustand findet statt. Diesem Übergang folgt ein Intersystem Crossing zu einem intermediären Spin-Zustand, von dem aus das Molekül stochastisch in den HS- oder LS-Zustand relaxiert. Bei Temperaturen deutlich unterhalb des Spin-Übergangs ist der HS-Zustand langlebig. Über den Reverse-LIESST-Effekt kann ein Molekül nach LS über dieselben angeregten elektronischen Zustände umgewandelt werden.^[40] Mit aller Vorsicht schlagen wir ähnliche Pfade der Anregung und Relaxation für den hier beschriebenen Schaltvorgang vor, der als *Electron Induced Excited Spin State Trapping* (ELIESST) bezeichnet werden kann. Ohne auf die Details der Spin-Kopplung zwischen dem ankommenden Elektron und den sechs d-Elektronen des Eisen(II)-Zentrums einzugehen,^[41] können wir annehmen, dass die Injektion eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand des LS-Moleküls dieses in einen LS⁺-Zustand anregt, von dem Relaxation in einen intermediären Zustand I[−] erfolgt. Aus diesem Zustand relaxiert das Molekül anschließend statistisch in den HS- oder LS-Zustand. Das überschüssige Elektron tunnelt ins Substrat. Da das Experiment bei einer Temperatur signifikant unter der des Spin-Übergangs stattfindet, bleibt der HS-Zustand des Moleküls eingefroren, was letztlich zu einer Schaltung von LS nach HS führt. Der HS-Zustand ist auf einer Zeitskala von Stunden stabil. Der hier vorgeschlagene Schaltmechanismus ist in Übereinstimmung mit einem früheren Bericht über elektroneninduzierte Anregung von LS-Molekülen in geladene HS-Zustände.^[18] Der umgekehrte Schaltvorgang von HS nach LS ist mechanistisch weniger anspruchsvoll, da er der Abregung eines metastabilen Zustands entspricht. Daher kann er selektiv auf ein gewähltes Einzelmolekül im High-Spin-Zustand angewendet werden. In Analogie zum LS-nach-HS-Übergang vollzieht er sich möglicherweise ebenfalls über einen geladenen Zwischenzustand.

Wir halten fest, dass elektroneninduziertes, reversibles Schalten einzelner SCO-Moleküle erreicht wurde. Die Änderung der elektronischen Struktur zusammen mit einer schaltbaren Kondo-Resonanz zeigt einen Übergang zwischen dem Low-Spin- und dem High-Spin-Zustand des Komplexes [Fe(bpz)₂(phen)] an. Der Schaltvorgang induziert keine Instabilität der geordneten Lage, die möglicherweise die Zahl der Schaltzyklen eines gegebenen Moleküls limitieren würde.^[44] Die Kontrolle über den Spin-Zustand einer Anordnung von Einzelmolekülen ist ein wichtiger Bestandteil der Spintronik,^[42] die Wege zu neuartigen Anwendungen in der molekularen Elektronik und der Datenspeicherung sucht.^[43]

Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem STM (Eigenbau) durchgeführt, das bei 5 K im Ultrahochvakuum mit einem Basisdruck von 10^{−9} Pa betrieben wird. Die synthetisierten Moleküle^[27,28] wurden durch eine

Gradienten-Sublimation gereinigt und bei ca. 200 °C aus einem Tantaltiegel sublimiert. Die Abscheiderate wurde durch eine Quarz-Mikrowaage kontrolliert und durch STM-Bilder kalibriert. Alle Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Wolframspitzen wurden elektrochemisch geätzt. Spitzen- und Probenoberflächen wurden im Vakuum durch Beschuss mit Argonionen und Tempern präpariert.

Eingegangen am 13. Februar 2012

Online veröffentlicht am 8. Mai 2012

Stichwörter: Dünne Filme · Gold · Rastersondenverfahren · Spin-Crossover · Spin-Schaltung

- [1] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Hrsg.: P. Güthlich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**.
- [2] P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [4] P. Coronel, A. Barraud, R. Claude, O. Kahn, A. R. Teixier, J. Zarembowitch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 193.
- [5] H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890.
- [6] K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 5192.
- [7] M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 52.
- [8] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 700.
- [9] S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786.
- [10] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243.
- [11] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445.
- [12] C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 61.
- [13] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6206.
- [14] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [15] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein, J. A. Gupta, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4175.
- [16] M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159.
- [17] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547.
- [18] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245415.
- [19] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [20] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. v. Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364.
- [21] J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruña, D. C. Ralph, *Science* **2010**, *328*, 1370.
- [22] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2893.
- [23] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, *Science* **1998**, *280*, 567.

- [24] P. Wahl, L. Diekhöner, G. Wittich, L. Vitali, M. A. Schneider, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 166601.
- [25] A. Zhao, Q. Li, L. Chen, H. Xiang, W. Wang, S. Pan, B. Wang, X. Xiao, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *Science* **2005**, *309*, 1542.
- [26] V. Iancu, A. Deshpande, S. W. Hla, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 820.
- [27] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, H.-J. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 106402.
- [28] N. Néel, R. Berndt, J. Kröger, T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 106804.
- [29] A. V. Sinititskiy, A. L. Tchougréeff, A. M. Tokmachev, R. Dronskowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10983.
- [30] J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008.
- [31] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276.
- [32] Zum Abbilden wurden typischerweise Probenspannungen im Bereich $1.3 \leq |U| \leq 1.6$ V gewählt. Um vom LS- zum HS-Zustand zu schalten, verwendeten wir $3.1 \text{ V} > U \geq 2.5 \text{ V}$. Um von HS wieder nach LS zurückzuschalten, wurden Spannungen im Bereich $3.1 \text{ V} > U \geq 1.5 \text{ V}$ verwendet. Keine Schaltung in eine der beiden Richtungen wurde beobachtet für $U < 0 \text{ V}$. Oberhalb von 3.1 V wurde die Moleküllage gewöhnlich zerstört. Die Schaltwahrscheinlichkeit hängt vom Strom ab. HS-Moleküle können bei 1.5 V und erhöhten Strömen innerhalb von Sekunden geschaltet werden. Im Gegensatz dazu sind die Moleküle während des Abbildens im STM nur Strömen von 50 pA oder weniger für einige 10 ms ausgesetzt. Die Schaltwahrscheinlichkeit ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar.
- [33] D. Aravena, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 777.
- [34] W.-D. Schneider, R. Berndt, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *109*, 19.
- [35] P. Maksymovych, D. B. Dougherty, X.-Y. Zhu, J. T. Yates, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016101.
- [36] N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugusz, F. Della Sala, G. Maruccio, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 813.
- [37] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094428.
- [38] M. Alemani, M. V. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14446.
- [39] G. Fuchs, T. Klamroth, J. Dokić, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337.
- [40] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155.
- [41] M. Vérot, S. A. Borshch, V. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *519–520*, 125.
- [42] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336.
- [43] P. Gamez, J. Sánchez Costa, M. Quesada, G. Aromí, *Dalton Trans.* **2009**, 7845.
- [44] Während der Begutachtung dieses Manuskripts erhielten wir Kenntnis von unveröffentlichten Ergebnissen von T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel.



Supporting Information

© Wiley-VCH 2012

69451 Weinheim, Germany

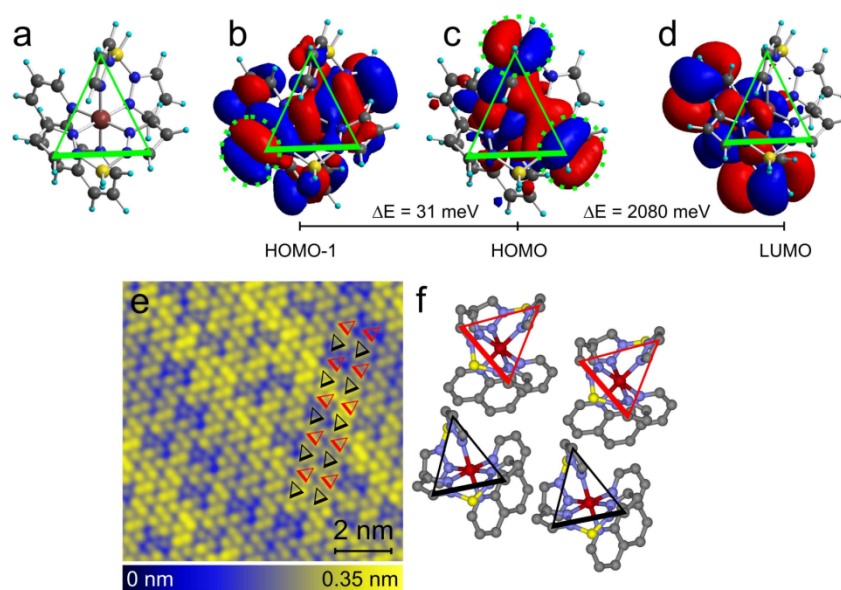
Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold**

Thiruvancheril G. Gopakumar, Francesca Matino, Holger Naggert, Alexander Bannwarth, Felix Tuczek, and Richard Berndt*

ange_201201203_sm_miscellaneous_information.pdf

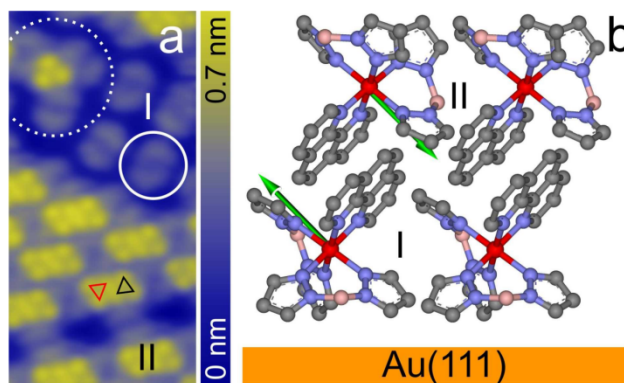
Supporting Information

S1: Adsorption geometry of molecules in the second layer



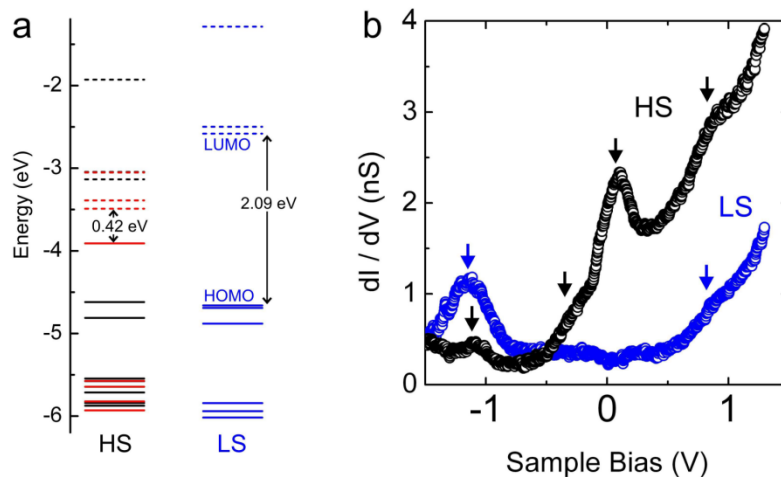
Structure of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ in its LS state calculated with density functional theory at a tpssh/tzvp level (a)^[1,2], along with wave functions of HOMO-1 (b), HOMO (c) and LUMO (d). A green triangle connects three pyrazole groups which, according to our model of the adsorption structure, point away from the surface. The thicker and shorter side of the triangle indicates two pyrazole groups of one dihydrobis(pyrazolyl)borate ligand. A high electron density is present at the pyrazole groups in the HOMO and HOMO-1 (marked by green dotted circles). The small energy difference between these orbitals and their broadening on a metal substrate explain the quasi-threefold symmetry of the molecule in STM images. e) STM image ($V = -1.6 \text{ V}$, $I = 50 \text{ pA}$) of a bilayer. The molecules in the second layer, which give rise to the STM image contrast, are expected to be in their LS state. Black and red triangles indicate molecules in adjacent rows. f) Corresponding top view of the proposed molecular arrangement in the second layer.

S2: Adsorption geometry of molecules in the first and second monolayer



a) STM topograph ($V = -1.3$ V, $I = 100$ pA) of a low-coverage area of [Fe(bpz)₂phen] on Au(111). A molecule in the first monolayer (I) is indicated with a solid circle. A dotted circle marks a second-layer molecule (yellow) on top of three first-layer molecules. In the lower part of the image, second-layer molecules are resolved on top of a dense first layer. They form dimers of differently oriented molecules (example indicated by triangles). This structure is less densely packed than the second monolayer of Figs. 2 and S1. b) Sideview of the proposed geometrical model of the bilayer. In the first layer (I) the molecules are oriented with three pyrazole groups pointing towards and a phenanthroline group away from the substrate. In the second layer (II) the molecular orientation is inverted (three pyrazole groups point away from the substrate). This adsorption geometry enables a favorable interaction between the phenanthroline groups as known from crystals of similar molecule.^[3] Green arrows depict the orientation of the dipoles of two molecules.

S3: Calculated levels and dI/dV spectra of LS and HS molecules



a) Molecular orbital (MO) energy scheme of HS and LS molecules calculated with density functional theory at a tpssh/tzvp level.^[1,2] Empty and occupied orbitals are indicated by dashed and solid lines, respectively. For the HS state, spin up and down MOs are shown by red and black lines. The highest occupied and lowest unoccupied MOs (HOMO and LUMO) are marked for the LS state. The large energy difference between HOMO and LUMO of the LS state is significantly reduced in the HS state. b) dI/dV spectra acquired on LS (blue) and HS (black) molecules. Reproducible resonances appearing as peaks or shoulders are marked by arrow.

References

- [1] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [2] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6898.
- [3] V. Sinititskiy, A. L. Tchougréeff, A. M. Tokmachev, R. Dronskowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10983.

Angewandte
Inhalt

Angewandte
Berichtigung

Elektroneninduzierter Spin-Crossover
von Einzelmolekülen in einer Doppellage
auf Gold

T. G. Gopakumar,* F. Matino,
H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek,
R. Berndt ————— **6367–6371**

Angew. Chem. **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201201203

In dieser Zuschrift wurden die Herstellungsbedingungen für die Molekülfilme inkorrekt beschrieben. Während der Abscheidung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ betrug die Temperatur des Au(111)-Substrats ungefähr 100 °C. Diese Berichtigung hat keine Auswirkungen auf die Schlussfolgerungen der Originalzuschrift.

2.4 (Paper #2) Spin-Crossover Komplex auf Gold: Strukturelle und elektronische Unterschiede zwischen der Mono- und der Multilage

In der vorangegangenen STM-Studie der Doppellage auf Au(111) wurde eine intakte erste Lage von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ postuliert. Eine weiterführende Analyse mittels NEXAFS und STM zeigt auf, dass die elektronische und strukturelle Eigenschaft der ersten Lage grundsätzliche Unterschiede zur zweiten Lage bzw. Multilage aufweist. So zeigen weitere STM-Messungen, dass in der im direkten Kontakt mit dem Substrat Au(111) vor allem Dimere aus 1,10-Phenanthrolin und die tetraedische Struktur von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ vorzufinden sind. Mittels NEXAFS konnte untermauert werden, dass eine Submonolage von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ keinen SCO aufzeigt und im High-Spin Zustand verbleibt. Winkelabhängige Messungen der *N*-Kante zeigten auf, dass der Ligand 1,10-Phenanthrolin eine Orientierung von 16° zur Oberfläche besitzt. Zur Diskussion wurde die oxidationsempfindliche Vorstufe $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ dargestellt. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung des Volumenmaterials lieferte im Bereich von 20-300 K ein Moment von 4.9 B. M., welches dem High-Spin Zustand mit $S = 2$ entspricht. Weiterführende NEXAFS-Messungen von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ verdeutlichen die spektrale Ähnlichkeit zu einer Submonolage von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf Au(111). Die These wurde aufgestellt, dass der Komplex im direkten Kontakt mit einer Au(111)-Oberfläche fragmentiert. Bemerkenswert ist, dass durch den Aufwärmprozess des Substrates Au(111) auf 100°C hochgeordnete Moleküllagen erzeugt werden können. Die These, dass die Bestandteile $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ und 1,10-Phenanthrolin in der Gasphase zum Komplex reagieren können, konnte durch ein Zweikammerexperiment mittels physikalischen Gasphasentransports rudimentär aufgezeigt werden.

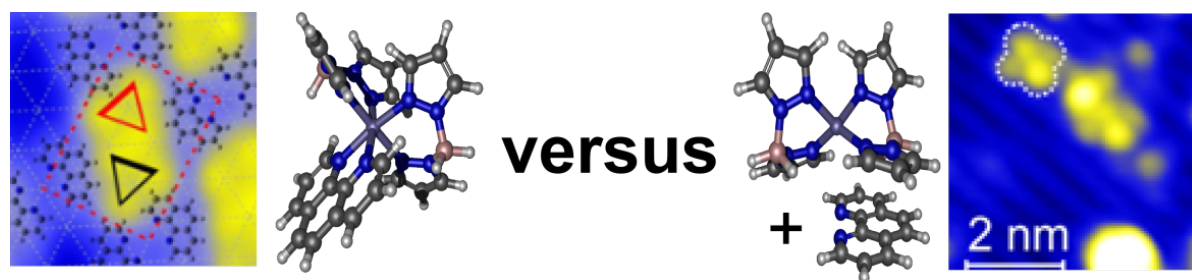


Abbildung 21: Der Komplex 2 zerfällt in $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ und 1,10-Phenanthrolin in der Submonolage auf Au(111), wohingegen in der Doppellage intakte SCO-Moleküle erhalten werden.

Die Ergebnisse wurden im Fachmagazin *Chemistry – A European Journal* im Jahre 2013 veröffentlicht.⁵⁶ Der Eigenanteil umfasst die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, Interpretation der Messergebnisse, DFT-Kalkulationen zur Molekülgeometrie, Gasphasenreaktionen, DTA-TG-MS, PPMS und Co-Autorenschaft bei der Manuskripterstellung.

⁵⁶ T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. NAGGERT, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Koch, F. Tuczek *Chem. Europ. J.* **2013**, 19(46), 15702.

Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers

Thiruvancheril G. Gopakumar,^[a] Matthias Bernien,^[b] Holger Naggert,^[c]
 Francesca Matino,^[a] Christian F. Hermanns,^[b] Alexander Bannwarth,^[c]
 Svenja Mühlenberend,^[a] Alex Krüger,^[b] Dennis Krüger,^[b] Fabian Nickel,^[b]
 Waldemar Walter,^[b] Richard Berndt,^{*,[a]} Wolfgang Kuch,^{*,[b]} and Felix Tuczek^{*,[c]}

Abstract: Submono-, mono- and multilayers of the Fe(II) spin-crossover (SCO) complex [Fe(bpz)₂(phen)] (bpz=dihydrobis(pyrazolyl)borate, phen=1,10-phenanthroline) have been prepared by vacuum deposition on Au(111) substrates and investigated with near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). As evidenced by NEXAFS, molecules

of the second layer exhibit a thermal spin crossover transition, although with a more gradual characteristics than in the bulk. For mono- and submonolayers of [Fe(bpz)₂(phen)] deposited on

Au(111) substrates at room temperature both NEXAFS and STM indicate a dissociation of [Fe(bpz)₂(phen)] on Au(111) into four-coordinate complexes, [Fe(bpz)₂], and phen molecules. Keeping the gold substrate at elevated temperatures ordered monolayers of intact molecules of [Fe(bpz)₂(phen)] are formed which can be spin-switched by electron-induced excited spin-state trapping (ELIESST).

Keywords: iron • gold • scanning tunnel microscopy • spintronics • spin crossover • X-ray absorption spectroscopy

Introduction

The spin state of transition-metal complexes is determined by the central atom, its oxidation state, and the type of ligands. In spin-crossover (SCO) complexes, the ligands have moderate ligand-field strengths, and therefore, the metal atom may possess different spin states at comparable energies, which can be occupied as a function of temperature. Importantly, these spin states can also be changed by external stimuli, such as light, pressure, or magnetic field.^[1–10] Alternative spin-switching mechanisms in transition-metal complexes involve change of coordination number^[11–14] or conformation^[15–16] and charging the ligands coordinated to

the metal center.^[17] The large number of possibilities to manipulate the spin state underscores the prominent role of spin-switchable complexes in the area of molecular switches.

To date, spin-state switching of SCO complexes has mostly been demonstrated in powder samples.^[1,18,19] An attractive option with respect to possible applications is to prepare spin-crossover systems as thin films. Following this idea, Langmuir–Blodgett films,^[20] self-assembled monolayers,^[21] and spin-coated^[22] films of SCO complexes have been investigated. To obtain high-quality thin films of SCO complexes, which may be incorporated into devices,^[2] it is desirable to prepare them by vacuum deposition.^[23–29] A detailed structural characterization of these systems is necessary, because even small structural changes of the deposited SCO molecules may strongly alter their properties in comparison to the bulk, which in turn will seriously affect their capability to function as spin switches.

Herein, we investigate the structure of vacuum-deposited ultrathin films of the SCO molecule iron-bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate)-1,10-phenanthroline, [Fe(bpz)₂(phen)],^[19,30,31] on Au(111), for which electron-induced excited spin-state trapping (ELIESST) has been reported recently.^[24] To this end submono-, mono-, and multilayers of [Fe(bpz)₂(phen)] molecules are deposited on Au(111) substrates under different conditions and characterized by using near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). As was shown by NEXAFS, coverage of [Fe(bpz)₂(phen)] greater than one monolayer exhibits a thermal spin transition in analogy to the bulk or 400 nm thick films.^[23] However, in the first layer

[a] Dr. T. G. Gopakumar,* Dr. F. Matino, S. Mühlenberend, Prof. Dr. R. Berndt
 Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel (Germany)
 E-mail: berndt@physik.uni-kiel.de

[b] Dr. M. Bernien,* C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, Prof. Dr. W. Kuch
 Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
 Arnimallee 14, 14195 Berlin (Germany)
 E-mail: kuch@physik.fu-berlin.de

[c] H. Naggert,* Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek
 Institut für Anorganische Chemie
 Christian-Albrechts Universität zu Kiel, 24098 Kiel (Germany)
 E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

[*] These authors contributed equally to this work.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302241>.

on Au(111), the data reveal a decomposition of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ into phenanthroline (phen) and iron-bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate), $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$. This was supported by STM, which shows pairs of phenanthroline molecules covering the Au(111) surface after deposition of a submonolayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on a gold substrate kept at room temperature. Submonolayer vacuum deposition of this compound on a gold substrate heated to 100–150 °C, on the other hand, leads to an ordered phase of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules, which can be switched reversibly between high- and low-spin (HS and LS, respectively) states by the ELI-ESST effect (see above).

Results and Discussion

X-ray absorption data: Thermal and X-ray induced spin-state switching: Thermal spin crossover of the complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ adsorbed on Au(111) is observed if the coverage exceeds one monolayer (ML). This was indicated by NEXAFS spectra at the Fe L_3 edge of 1.6 ML deposited at room temperature, which shows clear evidence of a peak at 709.6 eV coming up at temperatures around 90 K (Figure 1a). In accordance with X-ray absorption (XRA) measurements on similar SCO complexes,^[28,29,31] this peak is associated with the LS state of the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complex. Importantly, the relative fraction of this state is strongly reduced both at higher and lower temperatures. The reduction of the LS fraction at higher temperatures is in agreement with the thermal spin-crossover behavior of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, exhibiting a spin-transition temperature $T_{1/2}$ of 165 K.^[19,30,31] The reduction of the LS fraction at lower temperatures than 90 K is associated with an excitation of the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complex to the HS state by X-ray irradiation (see below).

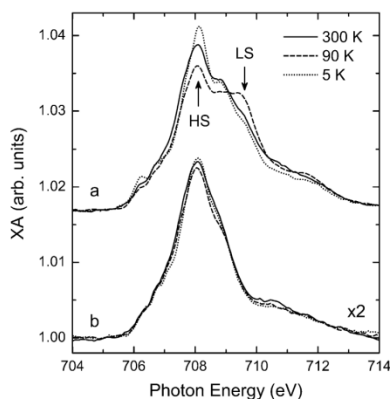


Figure 1. Isotropic Fe L_3 NEXAFS spectra recorded at the magic angle of incidence of 54.7° at 300, 90, and 5 K of a) 1.6 ML and b) 0.8 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111). Arrows indicate the energies representative of molecules in the HS and LS states.

When the coverage is below one ML, no variation of the Fe L_3 line shape with temperature was observed (Figure 1b). This shows that between 5 and 300 K, the Fe ions are conserved in one electronic state (Fe^{II} HS, see below) at these submonolayer coverages, and that the thermal spin crossover observed in the 1.6 ML sample has to be confined to molecules in the second monolayer. Furthermore, the line shape of the monolayer spectra is different from that of the 1.6 ML sample, indicating that the electronic configurations of the Fe ions in the first and second molecular layer are different.

For a measure of the fraction of molecules in the HS state, we use the intensity ratio of the X-ray absorptions at 708.1 and 709.6 eV, which are representative for HS and LS molecules, respectively (arrows in Figure 1a). Its variation with temperature of the 1.6 ML sample is presented in Figure 2 during both heating and cooling of the sample.

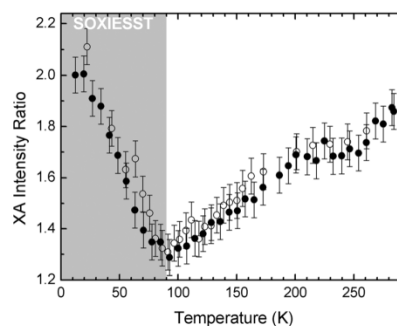


Figure 2. Fe L_3 NEXAFS intensity ratio at 708.1 and 709.6 eV photon energy plotted over temperature for cooling (○) and heating (●) the sample with a rate of 4 K min⁻¹.

Starting from ambient temperature, the intensity ratio gradually decreases towards a minimum at 90 K and then increases again at lower temperatures. The behavior above 90 K corresponds to a thermal spin-crossover transition, which is incomplete even at 300 K. We tentatively attribute the more gradual characteristics compared to the bulk material^[19,23,30] to a lack of cooperative interactions, which account for steeper spin transitions in crystalline matrices. The behavior below 90 K is in contradiction to the thermal spin-crossover characteristics of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, which would correspond to a LS state in this temperature regime.^[19,23,30] Radiation damage can be excluded as a possible cause, because the behavior of the spectral line shape with temperature is reversible (Figure 2). The increase of the HS fraction below 90 K thus has to be explained by soft X-ray-induced excited spin-state trapping (SOXIESST), that is, illumination by soft X-rays during the absorption measurements leads to a photon-induced transition to the HS state, as has been observed for $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ molecular crystals^[32]

and for thick films of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$.^[29] This effect is similar to the phenomenon of light-induced excited spin-state trapping (LIESST), in which a LS to HS transition is induced by visible light at low temperatures. For both SOXIESST and LIESST, back relaxation of the excited HS state to the LS ground state is very slow at low temperatures. Importantly, a LIESST effect has been detected in $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ between 10 and 40 K in thicker films,^[23] that is, in a similar temperature interval in which in the NEXAFS experiment the SOXIESST effect is observed.

The absence of any thermally or X-ray-induced SCO switching in the submonolayer indicates that the molecules are chemically modified due to the interaction with the Au(111) substrate. As will be shown in the following sections, the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecule dissociates into the four-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ and phen on the Au(111) surface.

Fragmentation of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on gold: To probe the structure of the adsorbed iron complexes on Au(111), NEXAFS spectra of a submonolayer and a multilayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ are compared in Figure 3 to spectra of the four-coordinate complex without phenanthroline, $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, prepared separately and also deposited on Au(111) by evaporation. Spectra were recorded at an angle of incidence between the X-ray wave vector and the surface of 54.7° , at which the intensity is independent of the molecular orientation.

The isotropic Fe $L_{2,3}$ spectrum of the multilayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (Figure 3a, dashed line) exhibits a pronounced multiplet structure, which is typical of an Fe^{II} HS configuration.^[33] In the data of the submonolayer (dotted line), the multiplet structure is smeared out; nevertheless, the positions of the L_3 and L_2 resonances and their relative intensities are similar to the multilayer result. This indicates that the spin and the oxidation state of the Fe ions are not modified upon adsorption. The change in line shape may rather be attributed to a change of coordination. This hypothesis is supported by the fact that the data of the four-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (solid line) fully match the submonolayer data of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, which in turn suggests that the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complex dissociates in the first layer on Au(111) into $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ and phen. In contrast to the six-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, which exhibits spin-crossover behavior, the four-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ is in the HS state at all temperatures (Figure S1 in the Supporting Information). This also explains the temperature-independent NEXAFS spectrum found for the submonolayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111) (see above, Figure 1b).

Further support for this conclusion is provided by NEXAFS data at the N K edge (Figure 3b). The multilayer data of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (dashed line) exhibit three π^* resonances at 399.1, 400.8, and 401.4 eV. Again, a similar spectrum was obtained for the submonolayer (dotted line). However, for the four-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (solid line), no peak at 399.1 eV was observed. Therefore, this feature can safely be attributed to the two nitrogen atoms of the phen ligand, which is missing in this complex. The resonan-

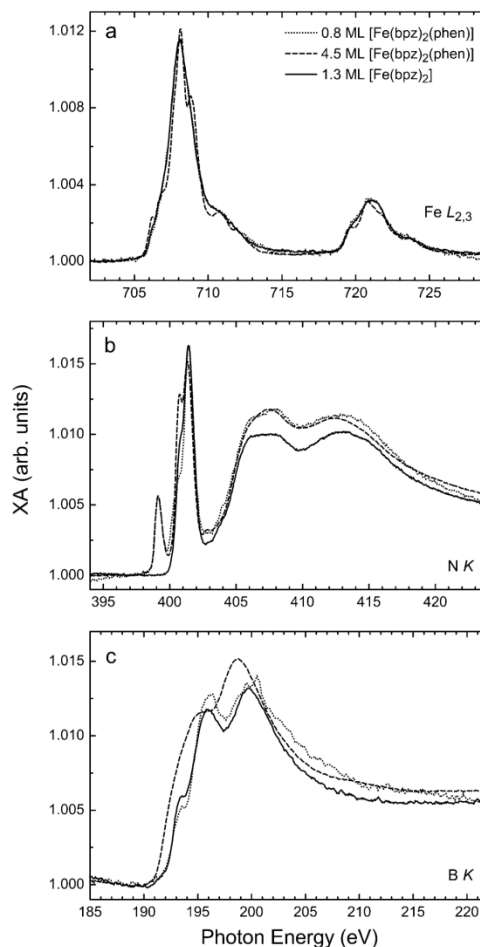


Figure 3. Isotropic NEXAFS spectra of a) iron $L_{2,3}$, b) nitrogen K , and c) boron K transitions recorded at the magic angle 54.7° at a temperature $T = 300$ K. Dotted, dashed, and solid lines indicate data from 0.8 and 4.5 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and 1.3 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, respectively, on Au(111). The latter two have been scaled down in intensity for better comparison.

ces at 400.8 and 401.4 eV, on the other hand, stem from the four nitrogen atoms of the bpz ligands.

Spectra of the boron K edge (Figure 3c) corroborate the results obtained from the iron and nitrogen edges. Also in this case, the spectra of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ and the submonolayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ are very similar, whereas for a multilayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ a qualitatively different spectrum was obtained. This again indicates that fragmentation of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ occurs when the complex is in direct contact with the Au substrate. The change of the boron XRA spectrum might thereby be induced by a direct contact between

the boron atoms and the Au surface based on an adsorption geometry of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ inferred from STM (see below).

The similarity of the spectra of the submonolayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ at all three absorption edges (besides the phen peak in the N K edge) thus suggests cleavage of the phenanthroline ligand as the relevant fragmentation process. As can be concluded from the presence of the π^* resonance at 399.1 eV, in the N K spectrum of 0.8 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, however, the phen ligand remains on the surface. The orientation of the phenanthroline fragment can be determined from angle-dependent N K NEXAFS spectra of 0.8 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111) (Figure 4). Al-

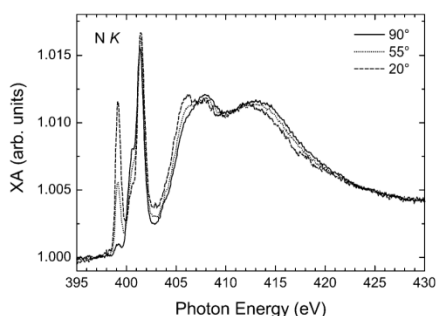


Figure 4. Angle-dependent N K NEXAFS spectra of 0.8 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111) recorded with linearly p-polarized X-rays.

though the two nitrogen π^* resonances of the bpz ligand only exhibit a weak angle dependence, the resonance at 399.1 eV, which is due to phen, drastically varies with the angle between the X-ray wave vector and the surface, indicating a high degree of orientation order. From a quantitative evaluation of the angle dependency, an average tilt angle of phen of $(16 \pm 4)^\circ$ with respect to the surface plane was found, indicating that the molecules are lying almost flat on the surface. Such orientation again corroborates the cleavage of the phen ligand, because it is not compatible with the three-dimensional structure of the intact molecule.

STM data: For a microscopic characterization, $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and its fragments were investigated with STM under ultrahigh vacuum conditions. At ambient temperature, stable imaging of the prepared layers was not achieved. Therefore, below we only present data that were recorded at a temperature of 5 K.

Layers prepared at ambient temperature: Figure 5 displays typical STM images of surfaces prepared at ambient temperature. The overview in Figure 5a shows rather irregular molecular chains on a Au(111) surface. Closer inspection reveals that these chains are comprised of two distinct units (Figure 5b). We observe four-lobed structures and pairs of bean-shaped features (apparent heights ca. 600 and 230 pm, respectively). Based on the symmetries of these structures in

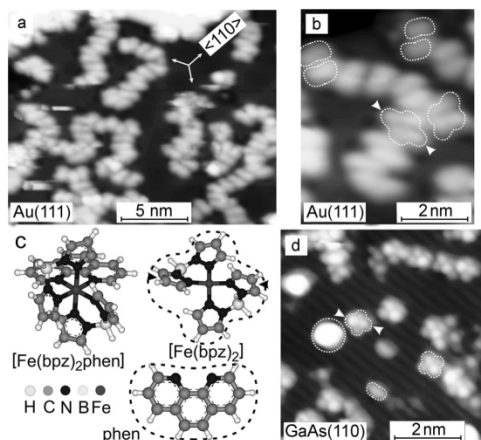


Figure 5. Constant-current STM topographs of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on a) Au(111) and d) GaAs(110) along with c) calculated structures of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, and phenanthroline (phen). Compact directions of Au(111) are indicated by arrows in a). Dotted four-lobed clover shapes depict $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ and dotted bean shapes depict phenanthroline. Arrowheads on $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ indicate the pyrazolyl ligands that are pointing away from the plane of paper. Corresponding lobes in STM images are marked with white arrowheads. One $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecule in d) is indicated by a circle.

the STM images, we attribute these patterns to fragments of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, namely, four-coordinate $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ complexes and dimers of phenanthroline molecules, respectively. The lateral dimensions of the patterns are consistent with the calculated gas-phase geometries of the corresponding molecules shown in Figure 5c. Apparently, $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ adsorbs with two pyrazole groups almost parallel to the surface and the remaining two pyrazole groups pointing away from the surface (arrowheads in Figure 5c). The observed image contrast with two higher and two slightly lower lobes is expected for such a structure. Note that the boron atoms of the two bpz ligands (light grey in Figure 5c) get in close contact with the Au surface in this geometry. The above-described interpretations are further corroborated by data shown below. In addition to the fragments, which can be imaged in a reproducible fashion at low tunneling currents ($I = 35$ pA), we also observed somewhat higher and unstable structures, which may be due to intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules, although a firm statement on this issue cannot be made.

To test the above-discussed interpretation, we deposited $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on the more reactive GaAs(110) surface at room temperature. Due to its dangling bonds, this surface is expected to suppress molecular diffusion. In low-temperature STM images, three distinct species were found (Figure 5d). Two of them, a four-lobed and a bean-shaped pattern, closely resemble the data from Au(111) and thus are attributed to $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ and phenanthroline. Unlike on Au, phenanthroline molecules are found as monomers, presuma-

bly due to their drastically reduced diffusion on GaAs(110). The third species gives rise to approximately 0.5 nm high, circular protrusions. Although these protrusions exhibit some variation of their heights and shapes, spectra of the differential conductance (dI/dV) exhibit identical features (STS in the Supporting Information, Figure S2b). Therefore, we tentatively attribute this species to intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complexes. Taking into account a variety of surface areas, for example, the data shown in the Supporting Information Figure S2a, we estimate that between 20 and 30% of all molecule-related structures on GaAs are intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complexes.

To unambiguously verify that the bean-shaped features are indeed phenanthroline molecules, we deposited pure phenanthroline on Au(111) surfaces at room temperature. Although the STM images suffer from some instability of the molecular layer, dimers are resolved (Figure 6). Their shapes and heights (0.2 nm) match to those observed upon deposition of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111).

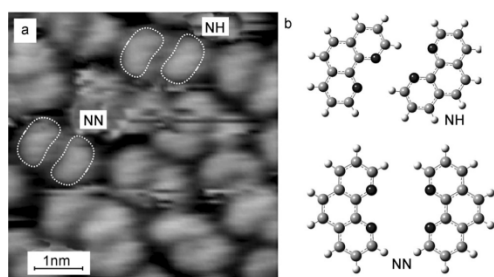


Figure 6. a) Constant current STM topograph ($V = -1.4$ V, $I = 50$ pA) of phenanthroline deposited on Au(111) at ambient temperature and recorded at 5 K. Instabilities in imaging are observed quite often, presumably due to high mobility of phen. NN and NH indicate different types of phenanthroline dimers. b) Structure of NN and NH type dimers. The structure was optimized for phenanthroline confined to two dimensions but otherwise neglecting the substrate.

Layers prepared at 100°C: When monolayer coverages of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ are deposited at higher substrate temperatures of 100–150°C on Au(111), more regular patterns were obtained. Figure 7a shows an overview of a 50×50 nm² area. Much of the surface is covered by a compact and ordered layer (A). Besides that, less ordered areas with a lower density of features (B) were found.

A high-resolution image of the ordered structure A is displayed in Figure 7b. We have previously analyzed the image contrast and attributed it to intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules.^[24] The nearly threefold symmetry of the molecular pattern, the spectroscopic features of the molecule, and the demonstration of reversible switching between a HS and a LS state are clear evidences for this assignment. Molecules in adjacent rows are marked by triangles with the thick side representing the pyrazole groups of a single bpz ligand (see

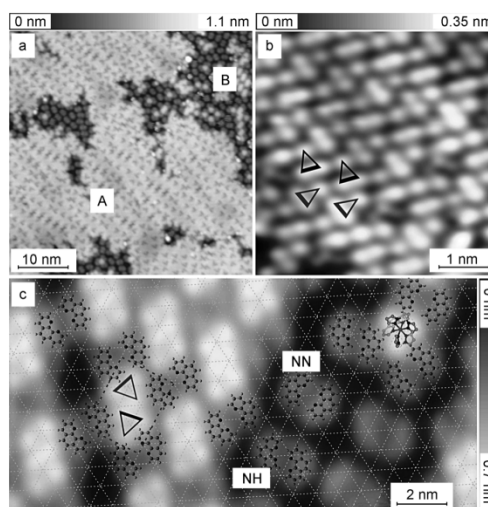


Figure 7. Constant-current STM topographs ($V = -1.3$ V, $I = 50$ pA) of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ deposited on Au(111) at 100–150°C substrate temperature. a) Different types of packing are visible. “A” marks a dense array of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, “B” a loosely packed mixture of phenanthroline dimers and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$. b) High-resolution image of phase A. Triangles depict some $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules. c) High-resolution image of phase B and phenanthroline dimers. A dashed grid depicts the Au(111) surface mesh. Some $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules are depicted by triangles. NN and NH represent two types of phenanthroline dimers. Close to $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules in phase B phenanthroline dimers are ordered with a unit cell indicated by a dashed rectangle.

above); the triangles are rotated by approximately 66° with respect to each other.^[24]

Figure 7c shows a less dense area (type B) at higher resolution. Again, dimers of bean-shaped phenanthroline were observed. Closer inspection revealed two types of dimers, which are labeled NN and NH. These dimers differ by the relative orientation of the two phenanthroline molecules. In the NN type, the nitrogen atoms of the phenanthroline moieties face each other, whereas in the NH type nitrogen atoms of one molecule face hydrogen atoms of the other. Given that the NH type is energetically more favorable by 7.1 kcal mol^{−1} (ca. 0.3 eV) in the gas phase, the abundance of NN is remarkable (for details, see the Figure S3 in the Supporting Information). This effect is most likely due to the interaction of N with the Au substrate atoms. Figure 7c also shows the optimized geometries of NN and NH dimers overlaid on the scaled STM image along with a grid representing the surface mesh of Au(111). The nitrogen atoms of NN dimers show a perfect registry with Au(111) bridge sites or top sites. In contrast, for NH, no registry with the Au lattice is discernible.

In a previous report,^[24] the bean-shaped features were interpreted as being due to intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ with an inverted orientation. Based on the present detailed NEXAFS

and STM data, this model has to be revised. Significant fragmentation of the adsorbed molecules occurs. The bean-shaped features are in fact due to phenanthroline dimers, as was evidenced by imaging surfaces that had been exposed to the phenanthroline alone.

In less densely packed areas (e.g., Figure 7c), the concentration of phenanthroline dimers is high. Therefore, we considered the possibility that the entire surface may be covered with dimers, and intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ is located on top of such a layer. However, this scenario appears to be unlikely. In the top right corner of Figure 7c, a single $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecule is surrounded by three phenanthroline dimers. Models of the latter molecules are overlaid. From the lateral dimensions of the dimers, it is clear that there is not enough space for a dimer underneath the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecule. A similar conclusion is reached for the structures in the left half of the image. We observe pairs of intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complexes that are surrounded by phenanthroline dimers. These dimers do not leave enough space for a dimer underneath each of the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$. It should be noted that in both structures, the presence of a single phenanthroline underneath $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ cannot be excluded. As to the apparent heights of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ with respect to the Au(111) substrate, we observed essentially identical values (650 pm) from single $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ molecules, from pairs of these complexes, and from molecules in the densely packed structure of Figure 7a. This indicates that the height of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ with respect to the substrate is most likely identical in these three cases.

STM images of layers prepared at 100 °C did not show clearly resolved features that could be attributed to $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, which was found to be rather abundant in the films prepared at ambient temperature. However, a rather trivial reason may account for this observation. On all surfaces prepared, stable imaging was possible only in some areas. The missing $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ may have aggregated in the less stable areas and thus have escaped detection.

Finally, we demonstrate switching of the spin state of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ in the ordered, low-density structure of Figure 7c. The procedure is identical to the one presented in Ref. [24]. Figure 8 shows a sequence of STM images. Because the spin-transition temperature of free $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ is approximately 165 K (Figure S1 in the Supporting Information),^[19,23,30] molecules imaged at 5 K are expected to be in a LS state. Switching to HS is induced by increasing the sample voltage to $V=3$ V at an arbitrary molecule (circle in Figure 8a) for a sub-second time interval while maintaining the tip-sample distance constant. A subsequent STM image (Figure 8b) reveals six molecules (indicated by arrows) at remote locations, the apparent height of which has increased by approximately 200–300 pm depending on the sample bias polarity. This drastic change reflects the modified electronic structure of the HS state.^[24]

Notably, the switching from LS to HS occurs for molecules in a nanometer distance from the position of the STM tip. This “remote” switching process is analogous to the case of DMSO on Au(111), in which hot electrons injected from

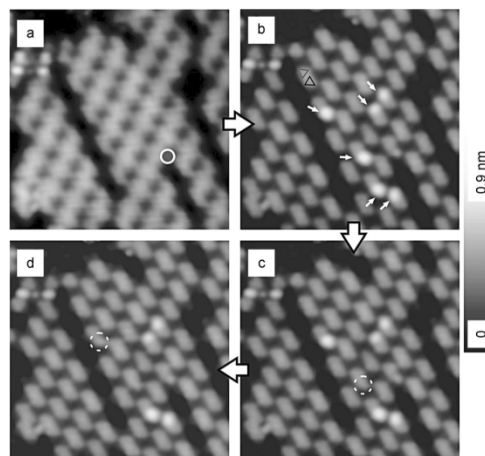


Figure 8. Constant-current STM topographs ($V=-1.5$ V, $I=50$ pA) of phase B of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111). A voltage pulse (2.8 V) was applied at the position indicated by a circle in a). The consecutive image b) shows six bright molecules labeled by arrows. These bright molecules are assigned to the high-spin state of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$.^[24] The following frames c) and d) show switching of single molecules (depicted by dashed circles) from the HS state to the original LS state.

the tip are laterally transported by surface resonances at the Au(111) surface, inducing dissociation over distances up to 100 nm from the injection point.^[34] As an alternative explanation, a field-induced process has been considered.^[35,36] However, this mechanism was not found to be compatible with the experimental findings on our system.^[24] In contrast to the LS→HS switching, the reverse process may be selectively induced on a given HS molecule (marked with dashed circles in Figure 8c and d) with $V=1.6$ V, demonstrating again the presence of single-molecule spin-state switching in the ordered monolayers of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111).

Conclusion

In the preceding sections, NEXAFS and STM have been employed to investigate ultrathin films of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ complexes deposited on Au(111) surfaces by vapor deposition in UHV. As was evidenced by NEXAFS, molecules of the second layer exhibited a thermal spin-crossover transition, although with more gradual characteristics compared to the bulk material. This behavior of our ultrathin films most probably is due to a lack of cooperative interactions,^[23] which in crystalline matrices account for the steep spin-transition curves observed experimentally. Below 90 K, excitation to the high-spin state is mediated by the SOXIESST effect, which is in agreement with other examples reported in the literature.

All of the described properties are absent for the first monolayer and submonolayers of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ deposit-

ed on Au(111) substrates at room temperature. As was evidenced by NEXAFS, these molecules exhibited a different electronic structure compared to that of the intact six-coordinate complex, which in addition is not temperature dependent. Combined evidence from NEXAFS and STM indicates that upon adsorption of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on a Au(111) substrate kept at room temperature, this molecule dissociates into a four-coordinate complex, $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, and a phen molecule, which is lying flat on the surface. For the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ complex, which is quasi-tetrahedral in the gas phase, an adsorption geometry is proposed, in which two of the pyrazole moieties are parallel to the surface, whereas the two other pyrazole moieties are perpendicular to the surface, giving rise to four-lobed clover-shaped structures in the STM. In this structure, the boron atoms of the two bpz ligands get in close contact with the gold surface, which accounts for the drastic change in the boron NEXAFS spectrum upon going from a multilayer to a submonolayer of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and to the four-coordinate complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$, respectively.

Remarkably, the observed fragmentation process represents the reversal of the synthetic procedure, by which $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ is prepared, that is, reaction of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ with phen. As was found experimentally, surface-deposited $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ can also react with phen in a solid-state reaction to form $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (Figure S4 in the Supporting Information). On the other hand, thermal analysis (DTA-TG) of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, phen, and $[\text{K}(\text{bpz})]$ with concomitant mass spectrometric detection (Figure S5a and b in the Supporting Information) show that $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ should be intact in the gas phase and thus also support a surface-induced ligand-dissociation process. We speculate that a similar scenario might also occur in the related compound $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ when directly adsorbed on Au(111). The remaining change of NEXAFS spectra reported for a submonolayer of this system^[29] might then be ascribed to molecules already adsorbing in the second layer. For thicker vacuum-deposited films of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ (400–500 nm), the properties of the bulk material are observed.^[23] XRD data of vacuum-deposited multilayers of the latter compound also showed the pattern of the bulk material.^[37]

STM investigations on ultrathin films of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ prepared at ambient and elevated substrate temperatures on Au and GaAs support the fragmentation of the complex evidenced by NEXAFS. The phenanthroline fragments form two types of dimers, which are stabilized by hydrogen bridges and interaction with substrate atoms. At elevated temperatures, ordered monolayers of intact molecules are obtained, which gives rise to a quasi-threefold pattern originating from the bis(pyrazolyl)borate ligands. In these ordered structures, single-molecule spin-state switching can be induced by the ELIESST effect, as was first reported in Ref. [24].

Experimental Section

$[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ was synthesized as was described previously.^[18] $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ was obtained according to the procedure reported in Ref. [38].

Sample preparation was carried out in ultrahigh vacuum with a base pressure of 5×10^{-10} mbar. The Au(111) substrate was prepared by repeated sputtering and annealing cycles. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ was evaporated from a Knudsen cell at about 160 °C and deposited onto the substrate held at RT, as well as at about 130 °C. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ was deposited at about 120 °C onto the substrate held at RT. For the NEXAFS experiments, coverages were estimated by using a quartz microbalance and the absolute Fe $L_{2,3}$ resonance intensity (see the Supporting Information, section 6).

X-ray absorption experiments have been performed at the beam lines PM3 (0.8 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$; Figures 3 and 4), UE56/2 PGM1 (4.5 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and 1.3 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$; Figure 3), and UE46 PGM1 (Figures 1 and 2) at BESSY II. For all three beam lines, the photon flux density was in the range of approximately 10^{13} photon $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, whereas the spot size of the X-rays on the sample was approximately 0.15 mm², approximately 0.25 mm², and approximately 0.50 mm², respectively. Energy resolutions were set to approximately 150 meV, approximately 200 meV, and approximately 300 meV at the C-K, N-K, and Fe- $L_{2,3}$ edges, respectively, except for the Fe L_3 spectra recorded at the UE46 PGM1 at approximately 150 meV. Spectra were recorded by total electron yield measurements and normalized to a gold-grid reference signal, as well as to the corresponding spectra of the substrate without adsorbed molecules. For the measurements at the UE46 PGM1, the signal of the last refocusing mirror was used as reference. Besides the reversible LS to HS conversion due to the SOXIESST effect, no irreversible time-dependent modifications of the NEXAFS spectra were observed. We thus can exclude the importance of radiation-damage effects for the presented measurements. Isotropic spectra were recorded with linearly p-polarized X-rays at the magic angle of incidence, that is, 54.7° between the k vector of the X rays and the surface, at which the NEXAFS resonance intensities are independent of the orientations of the molecular orbitals.

Acknowledgements

E. Weschke is acknowledged for his support, W. Mahler and T. Kachel for their technical support during the beam times. Financial funding is gratefully acknowledged by the DFG through Sfb 677 and 658.

- [1] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III* (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin 2004.
- [2] H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5–6.
- [3] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155–198.
- [4] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48–55.
- [5] P. Ganguli, P. Gütllich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3429–3433.
- [6] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44–48.
- [7] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 430–432.
- [8] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054.
- [9] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7723–7727.
- [10] A. Bousseksou, G. Molnár, J.-P. Tuchagues, N. Menéndez, É. Codjovi, F. Varret, *C. R. Chim.* **2003**, 6, 329–335.
- [11] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 16358–16368.
- [12] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, 331, 445–448.

- [13] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6206–6222.
- [14] T. Kameda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [15] T. Choi, S. Bedwani, A. Rochefort, C.-Y. Chen, A. J. Epstein, J. A. Gupta, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4175–4180.
- [16] J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruña, D. C. Ralph, *Science* **2010**, *328*, 1370–1373.
- [17] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245415.
- [18] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- [19] J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008–3013.
- [20] H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890–5895.
- [21] M. Ruben, J. Rojo, F. J. R. Salguero, L. H. Uppadine, J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644–3662.
- [22] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 700–701.
- [23] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, Th. v. Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
- [24] a) T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266; b) T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3796.
- [25] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [26] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [27] E. C. Ellingsworth, B. Turner, G. Szulczewski, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3745–3754.
- [28] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [29] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Saintavit, M. Mannini, G. Ponetti, R. Sessoli, P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [30] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- [31] C. Cartier dit Moulin, P. Rudolf, A. M. Flank, C. T. Chen, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6196–6198.
- [32] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [33] T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. E. Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690–9695.
- [34] M. Maksymovych, D. B. Dougherty, X.-Y. Zhu, J. T. Yates Jr., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016101.
- [35] N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz, F. Della Sala, G. Maruccio, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 813–817.
- [36] M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 094428.
- [37] X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, B. Doudin, Z. Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23291–23296.
- [38] S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 3170–3177.

Received: June 13, 2013

Published online: October 7, 2013

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

Supporting Information

© Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2013

**Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences
Between Mono- and Multilayers**

**Thiruvancheril G. Gopakumar,^[a] Matthias Bernien,^[b] Holger Naggert,^[c]
Francesca Matino,^[a] Christian F. Hermanns,^[b] Alexander Bannwarth,^[c]
Svenja Mühlenberend,^[a] Alex Krüger,^[b] Dennis Krüger,^[b] Fabian Nickel,^[b]
Waldemar Walter,^[b] Richard Berndt,^{*,[a]} Wolfgang Kuch,^{*,[b]} and Felix Tuczek^{*,[c]}**

chem_201302241_sm_miscellaneous_information.pdf

1. Magnetic measurements

Figure S1 shows the magnetic data in bulk material of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ exhibits an abrupt spin crossover (high spin, $S=2 \rightarrow$ low spin, $S=0$) at $T_{1/2}=165$ K. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ is high spin from 300 K to 25 K and the magnetic susceptibility decreases to $\chi T=1.1 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ at 2 K.

Magnetic measurements were performed using a PPMS (physical property measurement system) from Quantum Design, which is equipped with a 9 T magnet. Diamagnetic corrections were applied with the use of the tabulated Pascal's constants.

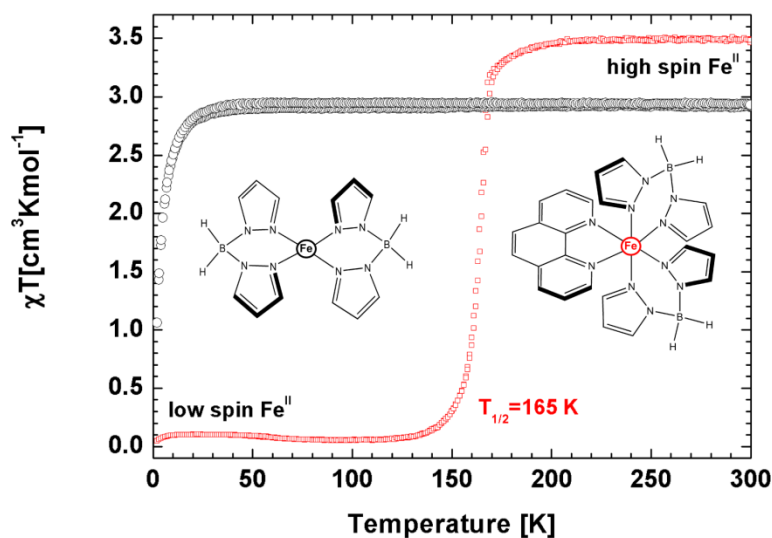


Figure S1. Temperature dependence of magnetic properties at $B=1\text{T}$ for bulk compounds $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (red square) and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (black dots).

2) Higher coverage of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on GaAs(110) and STS of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$

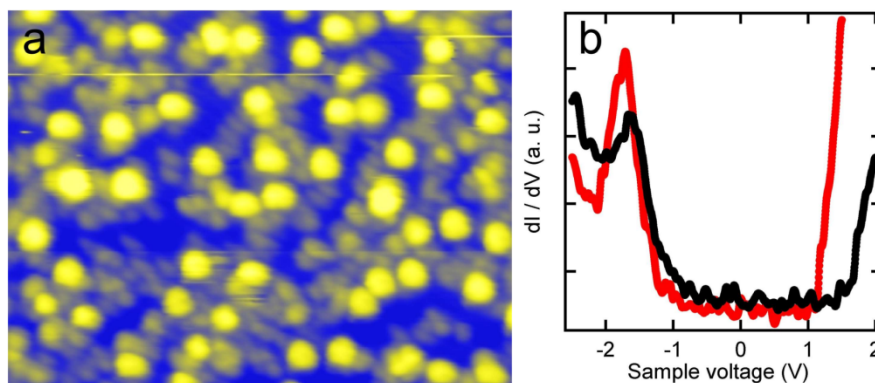


Figure S2. a) Constant current STM topograph (-2.0 V, 40 pA) of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ as deposited on GaAs(110) kept at room temperature. The coverage is ~ 0.7 monolayers. Bright protrusions are assigned to intact $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ which show similar tunneling spectra as that obtained on bright molecules in Fig. 5d. b) Constant height tunneling spectra obtained from a bright molecule in Fig. 5d (black) and that on a bright molecule in a.

3) Optimized phenanthroline dimers

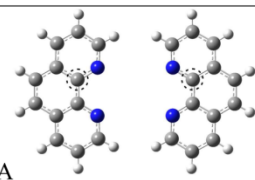
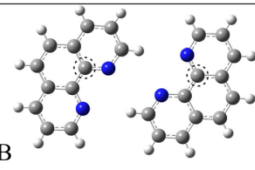
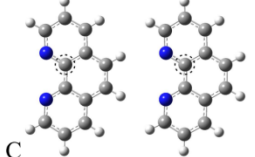
Conformation	Formation energy (meV)		Distance between marked carbon atoms (pm)	
	UFF	B3LYP	UFF	B3LYP
A 	75	No formation	674	-
B 	118	308	662	634
C 	113	163	726	716

Figure S3. Different possible conformations of phenanthroline dimers. Conformers B and C are fully optimized and A was restricted to a mirror-symmetric geometry. UFF and B3LYP had been considered for optimization.

4) Gas-phase reaction

In a two-part glass crucibles colourless 1,10-phenanthroline (A) and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (B) were stored, evacuated to $2 \cdot 10^{-2}$ mbar and heated up to 120°C (Fig. S4). At 80°C 1,10-phenanthroline begins to sublime and with time a violet compound was observable in the $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ -area (B). 1,10-phenanthroline in the gas phase reacts with the tetrahedral $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ to the pink spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (C). The observation of SCO-compound C on the wall indicates the partial gas phase reaction of 1,10-phenanthroline (A) and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (B).

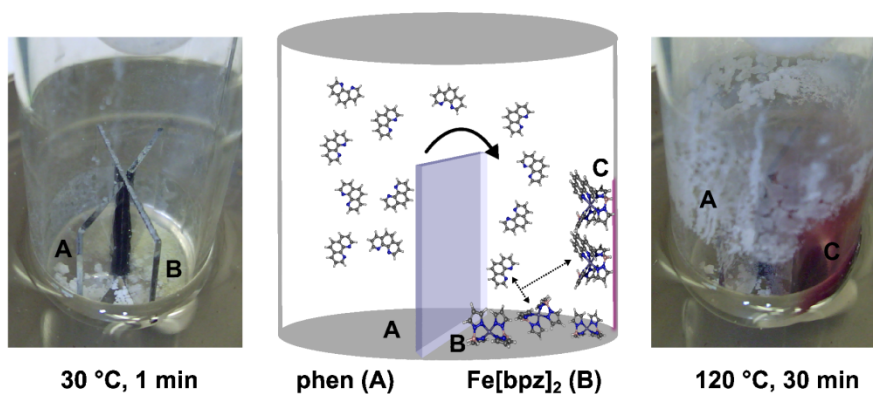


Figure S4. Gas-phase reaction of 1,10-phenanthroline (A) and $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (B) to the pink SCO-compound $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (C).

5) Differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG) and concomitant mass detection (MS)

The DTA-TG data of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (Fig. S5a) reveal a mass loss of 32.3% at 366.3°C (exothermic). The concomitant mass-spectrometric detection in Fig. S3b indicates a mass-to-charge signal at 68, which can be related to pyrazol (pz).

The DTA-TG-MS data of $[\text{K}(\text{bpz})]$ (Fig. S5b) indicates at 320.8 °C (exothermic) a mass loss of 29.7 % with the analogous detection of pyrazol.

1,10-phenanthroline melts at 115.9°C (endothermic) and boils at 371.8°C (endothermic) with a mass loss of 98.9%. Mass spectrometry detects a signal at $m/z=180$ for 1,10-phenanthroline. In summary, the DTA-TG-MS data of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ shows the loss of pyrazol at 366 °C in the first step. For the vacuum deposition of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ on Au(111) in our present study the bulk material was heated to temperatures below 366 °C. It therefore can be safely assumed that under these conditions the molecules are intact before reaching the gold surface and the observed dissociation process is due to the surface.

DTA-TG measurements were performed in Al_2O_3 crucibles using a STA-409CD with Skimmer coupling from Netzsch, which is equipped with a quadrupole mass spectrometer QMA 400 (max. 512 amu) from Balzers. The measurements were performed under nitrogen atmosphere with a flow-rate of 75 ml/min and heating rates of 8°C/min. All measurements were corrected for buoyancy and current effects.

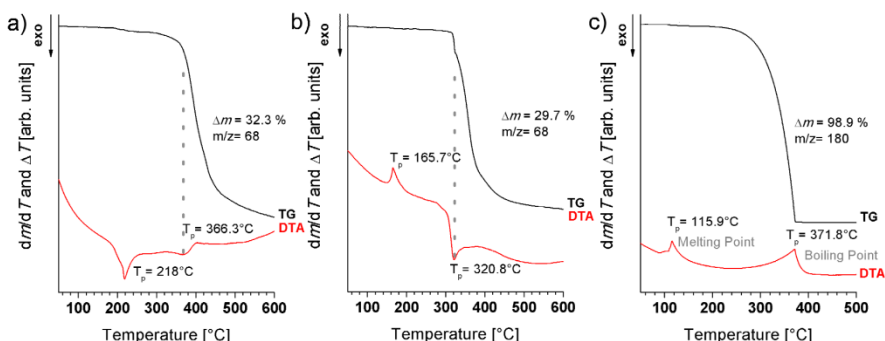


Figure S5a. TG and DTA curves of a) $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, b) $[\text{K}(\text{bpz})]$ and c) 1,10-phenanthroline in N_2 . Heating rate = 8°C/min, T_p = peak temperature [°C], Δm = mass loss [%], m/z = mass-to-charge ratio.

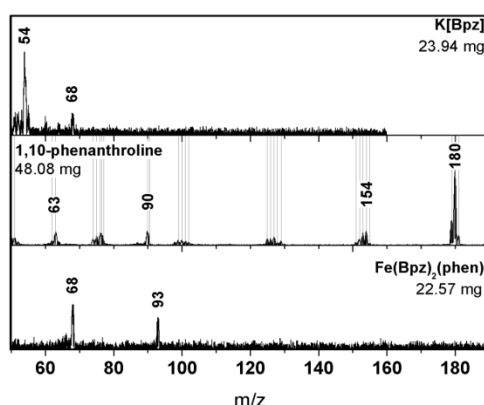


Figure S5b. Mass-to-charge ratios of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, $[\text{K}(\text{bpz})]$ and 1,10-phenanthroline. The mass spectrum 1,10-phenanthroline is overlayed by SDBS-Data (MS-IW-3470 SDBS NO. 3559).

6) Estimation of the molecular coverage

For the NEXAFS measurements the coverage of the surface was determined by assuming an areal density of $0.82 \text{ Fe ions/nm}^2/\text{ML}$, as obtained for the less densely packed islands (Fig. 7c). The areal density of iron atoms was evaluated by means of the integrated Fe L_3 NEXAFS signal relative to an Fe octaethyl porphyrin (Cl) / Cu(001) reference sample.[1] This sample had been measured both with STM and XAS and showed an areal density of $0.14 \text{ molecules/nm}^2$. The XA intensity ratio between Au(111) and Cu(001) substrates in the pre-edge region of the Fe L_3 edge has been determined by XA measurements under identical conditions with normalization to the gold grid. Clean Au(111) and Cu(001) substrates show an intensity ratio of (8.5 ± 0.7) at 700 eV photon energy. With increasing coverage the background signals of Au(111) and Cu(001) increase by about 10 and 20%, respectively, due to the decrease of their work functions. For a coverage of one monolayer the intensity ratio of the substrates is (7.5 ± 0.7) . At higher coverage damping of the secondary electrons by the adsorbate layer becomes dominant. For the multilayer sample the intensity of the Au(111) substrate signal was reduced by $50\% = k = e^{-x/\lambda}$, with λ the mean free path of the secondary electrons and x the thickness of the adsorbate layer. Considering the average damping of the Fe signal within the layer, the remaining Fe signal was calculated by $1/x \int_0^x e^{-x/\lambda} dx = \lambda/x (1 - e^{-x/\lambda}) = -1/\ln k (1 - k) = 72\%$.

Reference:

1. H. C. Herper, M. Bernien, S. Bhandary, C. F. Hermanns, A. Krüger, J. Miguel, C. Weis, C. Schmitz-Antoniak, B. Krumme, D. Bovenschen, C. Tieg, B. Sanyal, E. Weschke, C. Czekelius, W. Kuch, H. Wende, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 174425.

2.5 Bispyrazolylborat-Komplexe mit Eisen und Nickel

2.5.1 Sauerstoffchemie des $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$

Die Umsetzung eines Eisensalzes mit dem bidentaten, monoanionischen Salz Kaliumbispyrazolylborat führt zum vierfach koordinierten Eisen(II)bispypyrazolylboratkomplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$. Bereits 1967 berichtete TROFIMENKO über die tetraedische Geometrie dieser Verbindung unter Verwendung der Schwingungsspektroskopie und erwähnte die Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung.⁵⁷ Das Infrarot-Schwingungsspektrum (siehe Abb. 22) zeigt ein Doublett bei 1066 und 1052 cm^{-1} auf, wohingegen die quadratisch-planare Koordination $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ ein Singulett bei 1064 cm^{-1} aufzeigt. Mittels Frequenzanalyse auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (uB3lyp/lan12dz+6-311g, $f=0.975$) können die Schwingungen zugeordnet werden. Die Berechnungen liefern bei 1059 und 1051 cm^{-1} jeweils Ringschwingung des bpz-Ligandengerüsts.

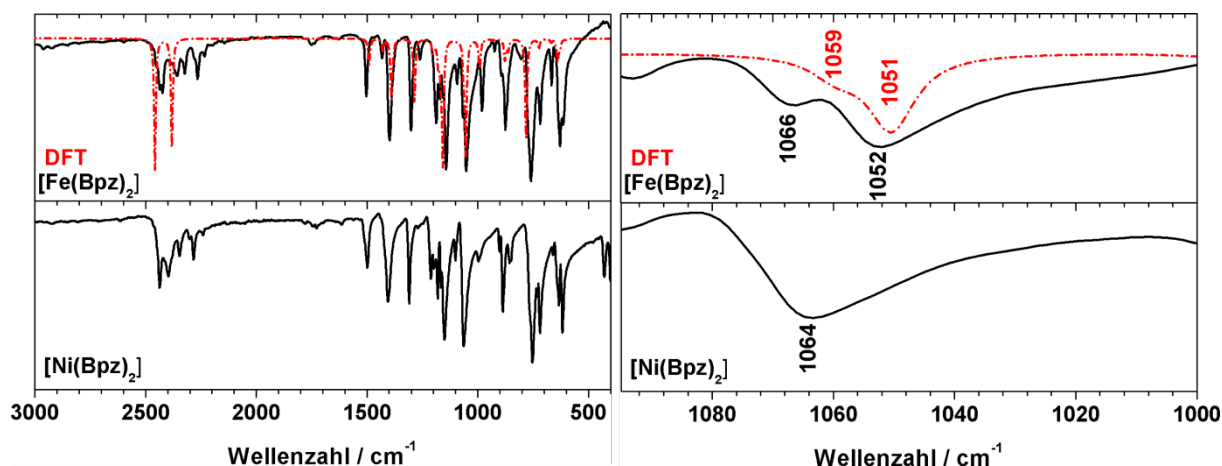


Abbildung 22: Infrarot-Schwingungsspektren von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (schwarze Linie, oben) im Vergleich zu DFT-Schwingungsspektren (rote Linie) und dem quadratisch-planaren $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ (schwarze Linie, unten).

Die Oxidation des Eisenkoordinationsverbindung $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ mit Luftsauerstoff in Dichlormethan führt unmittelbar zur Verfärbung der farblosen Koordinationsverbindung ins Bräunlich bis Schwarze. Mögliche Produkte können zum Einen das μ -oxo verbrückter Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_2\text{O}$ und der peroxido Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{O}_2]$ sein (Abb. 23).

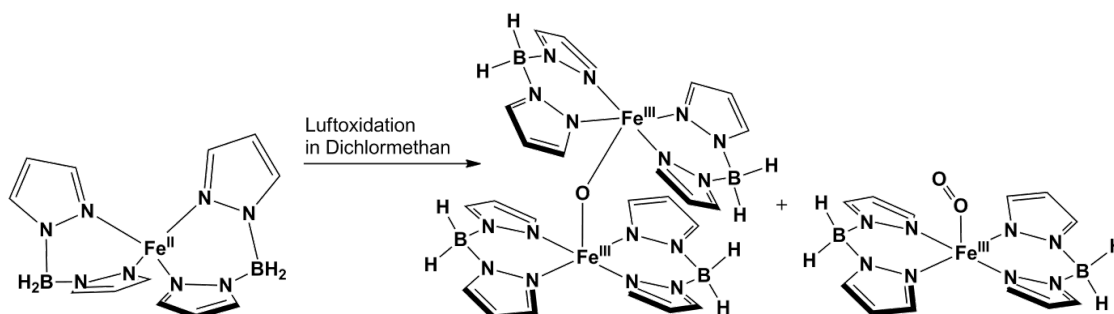


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Luftoxidation von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ zu einem μ -oxo verbrückten Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_2\text{O}$ und dem peroxido Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{O}_2]$.

⁵⁷ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3170.

Mittels Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) wurden die Molekülpeaks für das μ -oxo verbrückte $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_2\text{O}$ mit Natrium-Kation von $m/z=739.328$ (3%) und der peroxido-Eisenkomplex $\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{O}_2$ mit Methanol und Abgabe eines Hydrid von $m/z = 413.389$ (10%) detektiert (Abb 24).

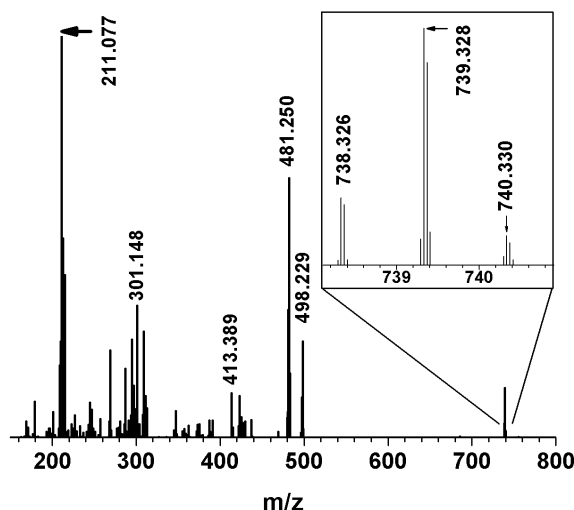


Abbildung 24: ESI-MS der oxidierten Spezies. Der Peak $m/z=739.328$ kann μ -oxo verbrückten $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_2\text{O}$ zzgl. Na und 413.389 dem peroxido Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{O}_2]$ zzgl. Methanol und abzgl. eines Hydrids zugeordnet werden.

In Abbildung 25 ist das Mössbauerspektrum von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ und der oxidierten Spezies bei 80 K aufgezeigt. Der tetraedische Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ weist eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.8 \text{ mm/s}^{-1}$ und eine Quadropolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.1 \text{ mm/s}^{-1}$ auf, welches einem High-Spin Eisen(II)-Zustand mit einer Erniedrigung der Tetraedersymmetrie zugeordnet werden kann (Abbildung 25a, graue Linie). Das zweite intensitätsschwache Dublett bei $\delta = 0.5 \text{ mm/s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.0 \text{ mm/s}^{-1}$ lässt sich auf eine im Laufe der Präparation der Messproben resultierende Luftoxidation von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ zur Eisen(III)-Spezies zurückführen (Abbildung 25a, rote Linie). Die gezielte Luftoxidation führt zu einem Dublett bei $\delta = 0.47 \text{ mm/s}^{-1}$ und der eine Quadropolaufspaltung auf $\Delta E_Q = 1.21 \text{ mm/s}^{-1}$, welches einer High-Spin Eisen(III)-Spezies mit $S=5/2$ zuzuordnen ist (Abbildung 25b, rote Linie).

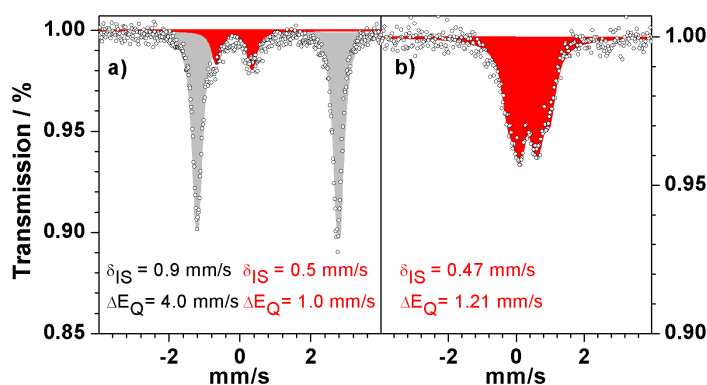


Abbildung 25: Mössbauerspektren von high-spin $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpz})_2]$ (a, grau), teilweise zu Eisen (III) oxidierte Komplex (a, rot) und die gezielt oxidierte Eisen (III)-Spezies (b, rot) bei 80 K.

Die temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung von 300-2 K liefert für $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ ein magnetisches Moment von 4.84 B.M., welches dem theoretischen Moment für High-Spin Eisen(II) mit $S=2$ entspricht (Abb.26). Die oxidierte Spezies weist hingegen einen graduellen Übergang von 4.85 B.M. bei 300 K zu 2.03 B.M. bei 2 K auf. Bei 80 K ist ein magnetisches Moment von 3.5 B.M. vorhanden, welches auf einen intermediären Spin Zustand schließen lässt. Für Eisen(III) im High-Spin beträgt das theoretische magnetische Moment 5.9 B.M. und für Low-Spin 1.7 B.M. (siehe Tabelle 2).

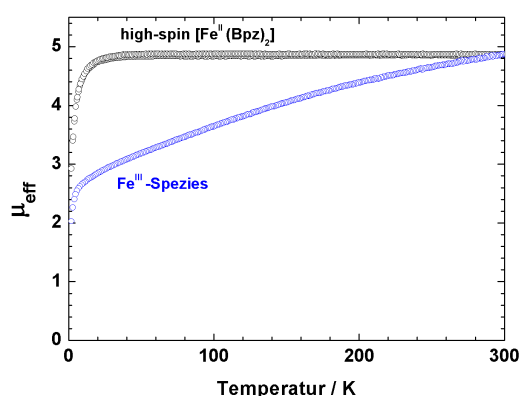


Tabelle 2: Magnetisches Momente von Eisen

Spezies	μ_{theo}	μ_{exp}
HS-Fe ^{II}	$\sqrt{24} = 4.9$	4.84 (2-300K)
HS-Fe ^{III}	$\sqrt{35} = 5.92$	4.85 (300K)
LS-Fe ^{III}	$\sqrt{3} = 1.73$	2.03 (2K)

Abbildung 26: Magnetisches Moment des tetraedischen high-spin Komplexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ (schwarze Punkte) und der oxidierten Eisen(III) Spezies (blaue Punkte) im Temperaturbereich von 300-2 K.

Mittels Tieftemperatur-Resonanz-RAMAN Spektroskopie können charakteristische Schwingungen zugeordnet werden. Die oxidierte Spezies verdünnt und vepresst in KBr als Trägermatrix weist bei 1526 und 846 sowie unterhalb 600 cm^{-1} zusätzliche Schwingungsmoden im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ auf (Abb. 27). Unter Berücksichtigung der Studien von SOLBRING *et al.* an oxo-verbrückten Eisen(III) $[\text{Cl}_3\text{Fe}-\text{O}-\text{FeCl}_3]$ kann die symmetrischen Fe-O-Fe-Schwingung der Bande bei 522 cm^{-1} und die asymmetrischen Fe-O-Fe-Schwingung bei 846 cm^{-1} zugeordnet werden.⁵⁸ In Tabelle 3 sind die Schwingungsbanden von oxidierten Eisen(III)-Porphyrinen zum Vergleich aufgelistet.⁵⁹

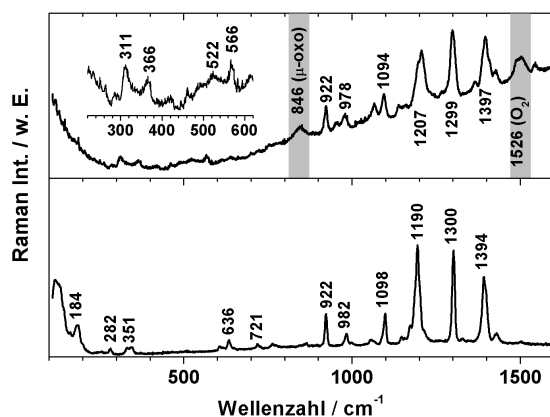


Abbildung 27: Resonanz-RAMAN Spektren von $[\text{Fe}(\text{Bpz})_2]$ (unten) und der oxidierten Eisen(III)-Spezies (oben).

Tabelle 3: Schwingungsbanden von Sauerstoffaddukten

Moden	$[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_x\text{O}_y$	$[\text{Fe}(\text{TMP})]$	$[\text{Fe}(\text{TPFP})]$
δ_{FeOO}	366	343	337
$\nu_{\text{Fe-O}} \nu\text{-O-O}$	522	547	-
	566	574	-
$\nu_{\text{Fe=O}}$	846	854	861
$\nu\text{O-O end-on}$	1206	1188	1223
$\nu\text{O-O side-on}$	1094 (a)	1102	-
freies νO_2	1545	1544	1567

in $[\text{cm}^{-1}]$, ν = Streck- und δ = Biegeschwingung

⁵⁸ R. M. Solbrig, L.L. Duff, D.F. Shriver and I. M. Klotz, *Jour. Inorg. Biochem.*, **1982**, 17, 69-74.

⁵⁹ L. M. Proniewicz, I. R. Paeng and K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3294-3303; I. R. Paeng, H. Shiwaku and Kazuo Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1995-1996.

2.5.2 UV/Vis- und EPR-Spektroskopie in Lösung

In chlorierten Lösungsmitteln wurde eine homogene Phase erhalten, wohingegen in Toluol oder Methanol keine Löslichkeit der oxidierten Spezies festgestellt wurde. In Abbildung 28, links ist ein UV/Vis-Spektrum in Dichlormethan bei Raumtemperatur abgebildet. Eine intensive Bande mit dem Maximum bei 347 nm und einer breiten Flanke bis 550 nm ist zu erkennen. Unter Einwirkung von LED-Licht der Wellenlänge 365 nm wird eine Reduzierung der Bande bei 347 nm erzeugt und ein bei 335 nm ein Übergang beobachtet. Eine schwache Bande bei 446 nm wird ebenfalls beobachtet, welche unter Einwirkung von Luftsauerstoff deutlich zunimmt.

Informationen zum Spinzustand der oxidierten Spezies in Lösung liefert Tieftemperatur-Elektronenspinresonanz (EPR) bei 77 K. Dazu wurde eine 20 mM Lösung in trockenem Dichlormethan eingefroren und im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn T. BÜNNING vermessen. Ein für Eisen(III) im intermediären Spinzustand von $S=3/2$ resultierendes Signal bei $g = 4.25$ wurde erhalten (Abb. 28, rechts).^{60,61} Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt und 10 min mit dem Licht von 365 nm bestrahlt. Die Probe wurde erneut auf 77 K herabgekühlt und ein EPR-Spektrum mit dem g -Wert von $g = 4.27$ erhalten. Der Einfluss der Belichtung in diesem Experiment ist offensichtlich vernachlässigbar.

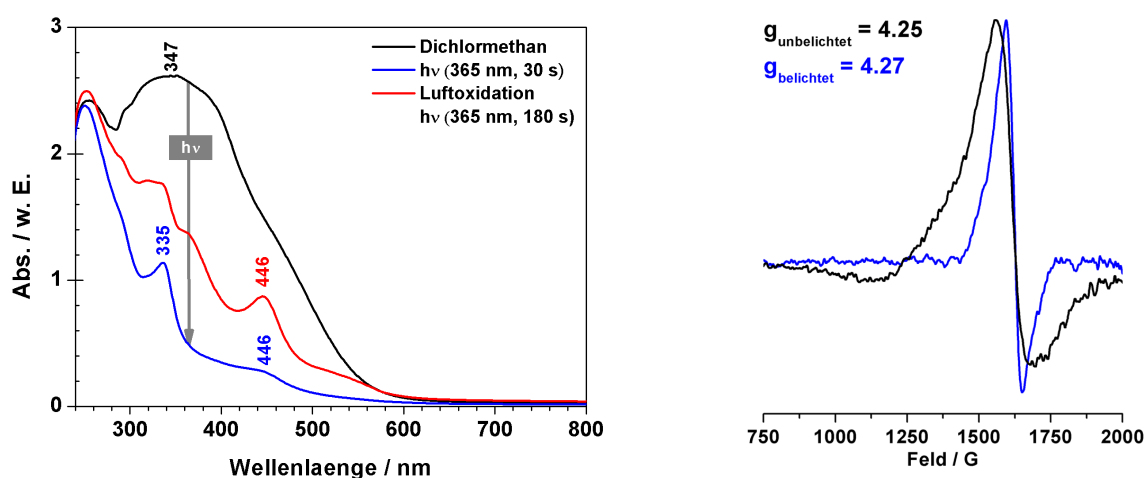


Abbildung 28: UV/Vis-Spektroskopie der oxidierten Spezies in Dichlormethan bei Raumtemperatur (schwarze Linie) und unter Einwirkung von Licht (blaue Linie; der graue Pfeil verdeutlicht die Belichtungswellenlänge 365 nm) sowie der Luftoxidation (rote Linie). EPR-Spektren einer ~20 mM Lösung der oxidierten Spezies in Dichlormethan unbelichtet (schwarze Linie) und belichtet (blaue Linie) unter 77 K, 2 mW Power, 9.652 GHz Frequenz, 100 kHz Modulationsfrequenz des Magneten und 10.83 G Modulationsamplitude.

⁶⁰ R. V. Parish. *NMR, NQR, EPR and mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry*. Ellis Horwood, Chichester, 1990

⁶¹ C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian and G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (11), 2948-2958.

2.5.3 Vakuumdeponierte Filme auf Gold(111) unter Einfluss von Sauerstoffbedampfung

Aufgrund der guten Vakuumdeponierbarkeit von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ unter moderater Temperatur und Druck wurde die Verbindung, wie bereits in Kap. 2.4. beschrieben, mittels synchrotronbasierender Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. In einer weiteren Messkampagne wurde von der Arbeitsgruppe Kuch die Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ auf Au(111) unter Einfluss von Sauerstoff untersucht.

Die Substanz wurde dazu im UHV bei $p = 4 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur $T = 90^\circ\text{C}$ für 141 s auf das Substrat Au(111), welches bei Raumtemperatur vorlag, aufgedampft. Die erhaltende Schichtdicke des Filmes wurde auf 60.5 Moleküllagen bestimmt und das Eisen- $L_{2,3}$ Spektrum in Abb. 29 zeigt zwei Resonanzen bei 706.9 eV und 719.7 eV, welche auf ein High-Spin Eisen(II) hinweisen (Abb. 29). Die Bedampfung von 7200 bzw. 54000 Langmuir Sauerstoff hat keine Auswirkung auf den Spinzustand. Es ist folglich auszugehen, dass die geometrische Anordnung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ auf Au(111) eine Koordination von Sauerstoff nicht ermöglicht.

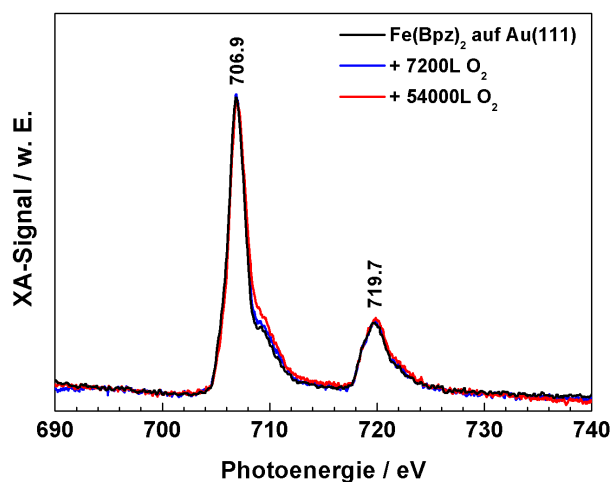
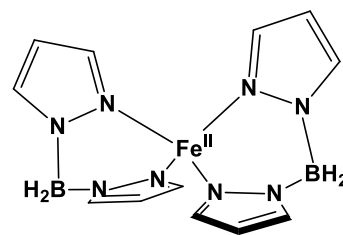


Abbildung 29: Die Eisen $L_{2,3}$ XA-Spektren von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ auf Au(111) vor (schwarze Linie) und nach Einwirkung von Sauerstoff (blaue Linie: 7200 Langmuir und rote Linie 54000L).

2.5.4 Synthese von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$

126 mg (1 mmol) FeCl_2 und 372 mg (2 mmol) $\text{K}[\text{bpz}]$ wurden jeweils in 5 mL entgastem deion. Wasser gelöst und vereinigt. Es bildet sich unmittelbar farbloser Feststoff. Zur Reaktionsmischung wurde nach 15 min 15 mL trockenes Dichlormethan gegeben, geschüttelt, die organische Phase extrahiert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 170 mg (0.5 mmol; 25 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.



CHNS: gefunden nach Synthese: C: 41.7 %, H: 4.7 %, N: 31.3 %

gefunden nach PVD: C: 42.7 %, H: 4.6 %, N: 32.3 %

soll $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_8$: C: 41.2 %, H: 4.6 %, N: 32.0 %

Physikalische Gasphasendeponierungsparameter: $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar, 100°C , 18 min

2.5.5 Synthese der oxidierten Spezies

100 mg (1.8 mmol) Eisenpulver (Korngröße 150 μm) wurden unter N_2 -Atmosphäre in einem Schlenkkolben mit 1.5 mL 37% HCl vereinigt. Die Bildung von H_2 trat unmittelbar ein und das Reaktionsgemisch wurde auf 70°C erhitzt. Nach 30 min wurde auf 170°C aufgeheizt und das Reaktionsgemisch bis zur Trockne eingeeengt. Es wurden 225 mg FeCl_2 erhalten, von dem 112 mg (0.9 mmol) in 4 mL dest. Wasser gelöst wurden. Anschließend wurden 339 mg (1.8 mmol) $[\text{K}(\text{bpz})]$ in 4 mL dest. Wasser gelöst, zu der FeCl_2 -Lösung getropft und mit 10 mL dest. Wasser das Reaktionsgemisch verdünnt. Nach 10 min wurden 5 mL Dichlormethan hinzugegeben. Die orangefarbige organische Phase wurde extrahiert und in einen neuen Schlenkkolben überführt. Anschließend wurde ein Luftstrom für 4 h durch die Reaktionslösung geleitet, wobei sich der Reaktionsansatz orange-braun verfärbt und zur Trockne eingeeengt wurde. Es wurden 204 mg eines braunen Feststoffes erhalten.

CHNS: gefunden nach Synthese:

C: 38.8 %, H: 4.4 %, N: 28.2 %

soll $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]_2\text{O} + \frac{1}{2}[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{O}_2] + \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$:

C: 38.5 %, H: 4.3 %, N: 29.7 %

MS (ESI, $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{MeOH}$): 739.328 (3 %) $[[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2]_2\text{O} + \text{Na}]^+$, 498.265 (10 %) $[\text{Fe}(\text{Hbpz}_2)_2 + 2\text{pz} + \text{O}]^+$, 482.264 (23 %) $[\text{Fe}(\text{Hbpz}_2)_2 + 2\text{pz}]^+$, 413.389 (10 %) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz}_2)(\text{Hbpz}_2)\text{O}_2]^+$.

2.5.6 Spinschaltung des quadratisch-planaren $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$

Wie bereits erwähnt beschrieb TROFIMENKO *et al.*⁵⁷ den Nickelkomplex $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ mittels Schwingungsspektroskopie und ECHOLS *et al.*⁶² die Kristallstruktur der quadratisch-planaren Komplexes. In dieser Forschungsarbeit konnten Einkristalle durch Lösen von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ in Toluol und unter Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten werden und die ausführlichen Messdaten sind im Anhang 6.2 aufgeführt. $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ kristallisiert in der Raumgruppe P_{bca} mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Ni-N Abstände betragen 1.8914(12) und 1.8949(13) Å und stimmen in erster Näherung gut mit der Literatur von 1.889(2) und 1.895(2) Å überein.

Angelehnt an die Spinschaltung von Nickel(II)Porphyrinen mit Pyridin⁶³ wird hier die Frage diskutiert, ob die quadratisch-planare Struktur axial Pyridin koordinieren kann (Abb. 30). Die Zugabe von Pyridin in eine Lösung von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ in Toluol führt zu einem unmittelbaren Farbumschlag von orange ins blau. Während der Titration von Pyridin nimmt die Bande bei 470 nm kontinuierlich ab und bei 372 und 583 nm werden neue Banden ausgebildet (Abb. 30, rechts).

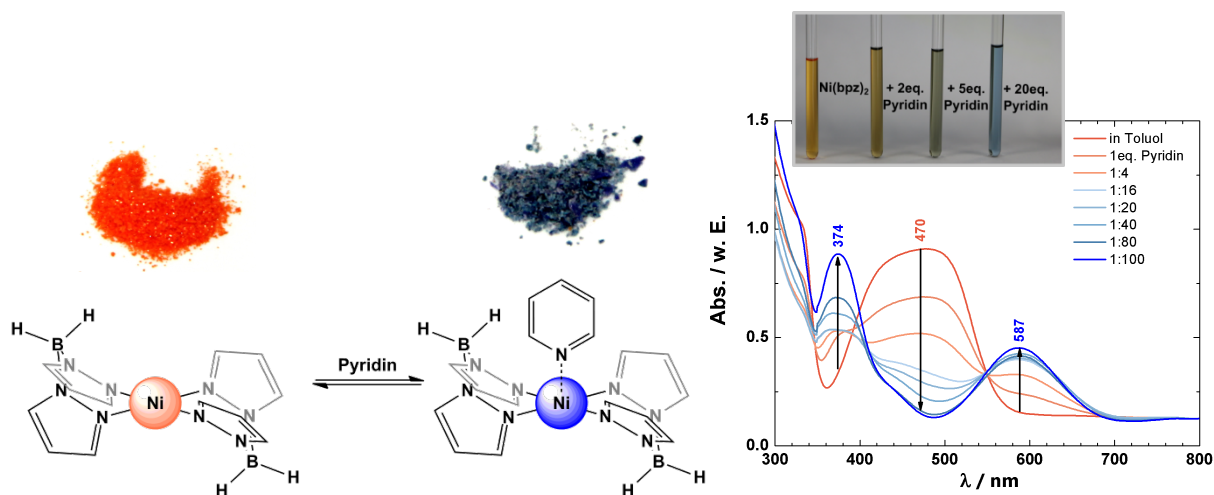


Abbildung 30: Orangener Feststoff von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ und der blauer Feststoff $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ mit Pyridin. Das Schema der Spinschaltung durch axiale Koordination von Pyridin an $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ (links) und UV/Vis-Titration einer 0.9 m Lösung $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ mit Pyridin in Toluol. Der Farbumschlag bei der Titration von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ mit Pyridin in Toluol ist im grau umrahmten Kasten verdeutlicht.

Des Weiteren wurde im ^1H -NMR beobachtet (Abb. 31), dass die Protonen des Pyrrazols bei 7.31, 6.52 und 5.60 ppm in Toluol- d_8 liegen und ins Tieffeld zu 50.91, 44.60 und 36.16 ppm in Pyridin- d_5 verschieben.

⁶² H. M. Echols, D. Dennis, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 1627.

⁶³ S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chemistry*, **2010**, 16, 10074–10083.

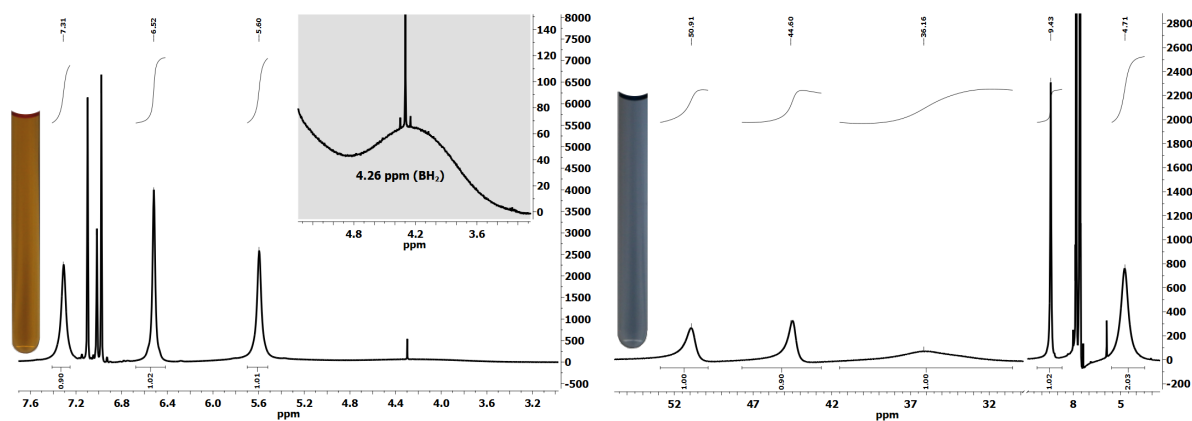


Abbildung 31: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{bpz})_2$ in Toluol-d_8 (links) und Pyridin-d_5 (rechts).

Die magnetische Suszeptibilität in Lösung wurde mittels ^1H -NMR Spektroskopie nach der EVANS-Methode bestimmt (Abb. 32). Die innere Kapillare beinhaltet 100 μl Pyridin-d_5 mit 8 % TMS als Indikator. Die äußere Kammer wurde mit einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ (32.29 mmol/L) befüllt. Das NMR-Spektrum wurde bei 400 MHz und 300 K gemessen. Der Abstand zwischen den TMS-Referenzsignalen beträgt 195.14 Hz und ergibt ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.94 \text{ BM}$ ($\mu_{\text{theo}} = 2.83 \text{ BM}$).

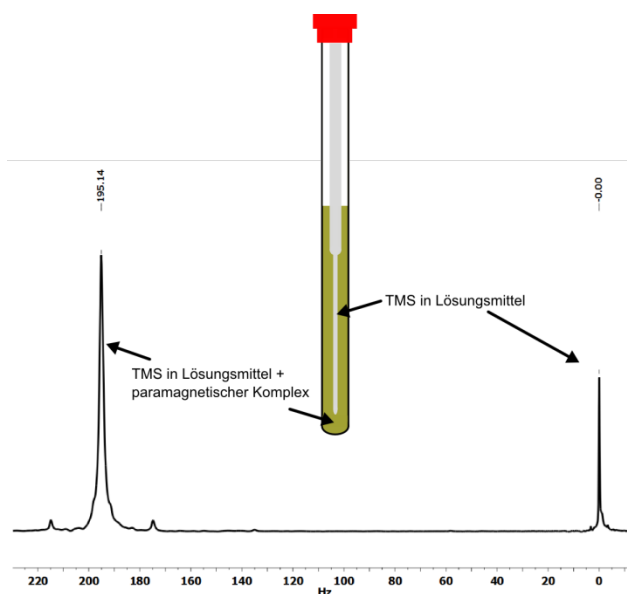
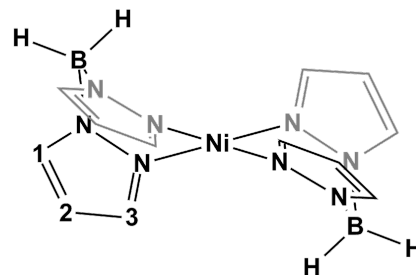


Abbildung 32: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{bpz})_2$ in Pyridin-d_5 nach der Evans-Methode und Skizze des NMR-Tubes.

Eine vertiefende Studie zum Verhalten des Spinzustandes von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ unter Einfluss von photodissoziierbaren Liganden sowie die Bestimmung der Assoziationskonstante wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Das Potential von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ für photodissoziierbare Liganden ist auf das Lösungsmittel Toluol begrenzt. Der Ligand bpz kann sich in protischen Lösungsmitteln unter Abgabe von Wasserstoff zersetzen.

2.5.7 Synthese von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$

1.24 g (6.62 mmol) $[\text{K}(\text{bpz})]$ wurde in 10 ml Methanol gelöst und mit 1.21 g (3.31 mmol) $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol vereinigt. Anschließend wurden 15 min bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung mit 30 ml dest. Wasser und 15 mL Dichlormethan versetzt. Die org. Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 770 mg (2.19 mmol, 65 %) des orangenen Produktes erhalten. Einkristalle wurden durch Lösen in Toluol unter Eindiffusion von *n*-Hexan erhalten.



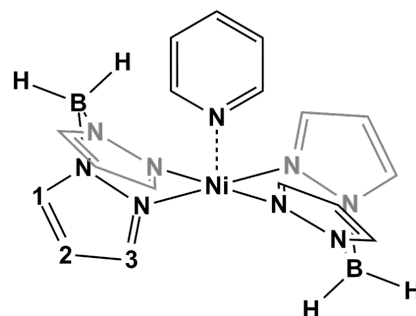
CHNS: gefunden nach Synthese: C: 41.5 %, H: 4.7 %, N: 31.2 %

soll $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{NiN}_8$: C: 40.9 %, H: 4.6 %, N: 31.8 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 300 K, CDCl_3) δ = 7.45 (s, 4H, 3- $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 6.73 (s, 4H, 1- $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 5.95 (s, 4H, 2- $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 4.27 (s, br, 4H, BH) ppm.

Synthese von $[\text{Ni}(\text{bpz})_2(\text{py})_x]$

100 mg (0.284 mmol) $[\text{Ni}(\text{bpz})_2]$ wurde in 4 mL Toluol gelöst und mit 26 μL (0.568 mmol) Pyridin versetzt. Es bildete sich unmittelbar eine dunkelgrüne Lösung und ein blauer Feststoff wurde erhalten.



CHNS: gefunden nach Synthese: C: 47.4 %, H: 5.0 %, N: 26.7 %

soll $[\text{Ni}(\text{bpz})_2(\text{py})]$: C: 47.3 %, H: 4.9 %, N: 29.2 %

soll $[\text{Ni}(\text{bpz})_2(\text{py})_2]$: C: 51.7 %, H: 5.1 %, N: 27.4 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 300 K, CDCl_3): δ = 25.14 (s, br, 4H, *ortho*- $\text{H}_{\text{pyridin}}$), 17.61 (s, br, 6H, $\text{H}_{\text{pyridin}}$), 9.83 (s, 8H, $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 8.21 (s, 4H, $\text{H}_{\text{pyrazol}}$) ppm.

2.6 (Paper #3) Hocheffiziente Spinschaltung eines Eisen(II)-Komplexes in direktem Kontakt mit einem Graphit-Substrat

Wie im Kapitel 2.4 verdeutlicht, fragmentiert $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ im direkten Kontakt mit Au(111). Unter Verwendung des relativ schwachwechselwirkenden Substrates hochorientiertes pyrrrolitisches Graphit (engl. highly-oriented pyrrrolitic graphite, HOPG) konnte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kuch aufgezeigt werden, dass eine Submonolage von 0.4 Monolagen der SCO-Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ intakt bleibt und diese einen thermischen Spinübergang bei $T_{1/2} = 162(4)$ K aufzeigt. Des Weiteren wurde die lichtinduzierte Spinschaltung mithilfe einer LED-Lichtquelle von 520 nm realisiert und der metastabile High-Spin Zustand populierte. Anhand von röntgenbasierendem Circular dichroismus im Magnetfeld kann erstmalig an einem dünnen Film von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ aufgezeigt werden, dass das Differenzspektrum des Low-Spin Zustandes nahezu kein Signal an der Fe- $L_{2,3}$ Kante besitzt, wohingegen im High-Spin Spektrum die spektrale Signatur auf die ungepaarte Spins zurückzuführen ist.

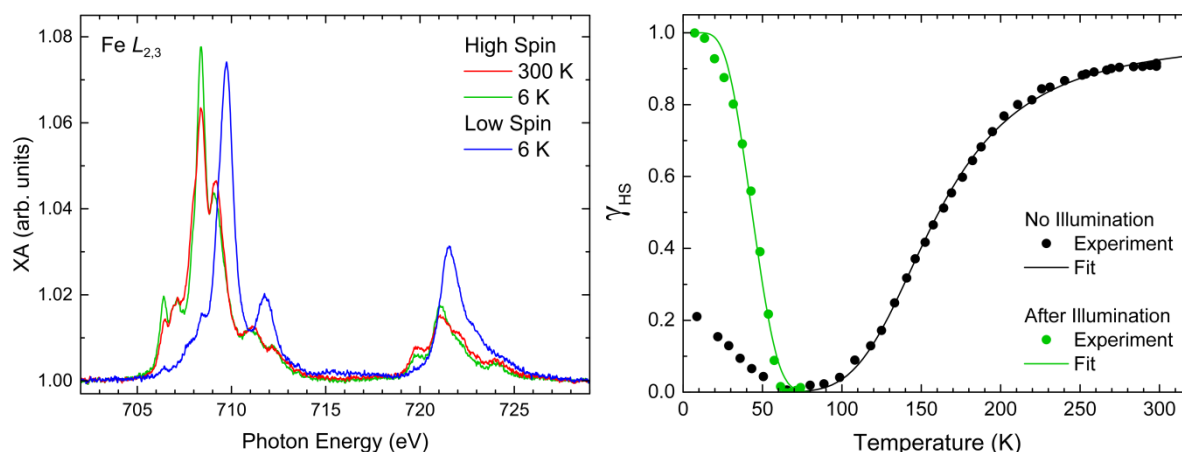


Abbildung 33: Eisen- $L_{2,3}$ XA-Spektren einer 0.4 ML von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf HOPG im HS-Zustand bei 300 K (rot), im Low-Spin Zustand bei 6 K (blau) und im lichtinduzierten metastabilen High-Spin Zustand (grün). Der resultierende Anteil an High-Spin Molekülen als Funktion der Temperatur und unter Belichtung ist rechts daneben aufgezeigt.

Diese Studien verdeutlichen, dass durch die Wahl des Substrates signifikante Effekte die Integrität der Koordinationsverbindung und der Schalteffizienz beeinflussen. Die Ergebnisse wurden vom Erstautor und Experimentator BERNIEN in *ACS nano* im Jahre 2015 publiziert.⁶⁴ Der Eigenanteil umfasst die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$, die Gestaltung der Grafik im Abstract und Co-Autorenschaft bei der Manuskripterstellung.

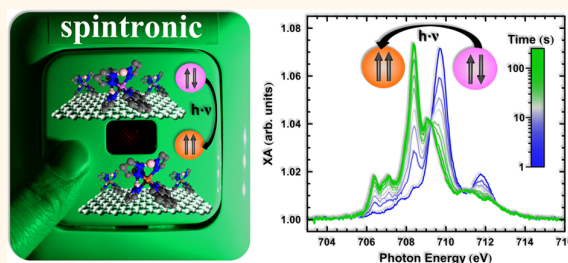
⁶⁴ M. Bernien, H. NAGGERT, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch *ACS nano* **2015**, 9 (9), 8960–8966.

Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface

Matthias Bernien,^{*,†} Holger Naggert,[‡] Lucas M. Arruda,[†] Lalminthang Kipgen,[†] Fabian Nickel,[†] Jorge Miguel,[†] Christian F. Hermanns,[†] Alex Krüger,[†] Dennis Krüger,[†] Enrico Schierle,[§] Eugen Weschke,[§] Felix Tuczek,[‡] and Wolfgang Kuch[†]

[†]Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany, [‡]Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, 24098 Kiel, Germany, and [§]Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

ABSTRACT Spin crossover (SCO) complexes possess a bistable spin state that reacts sensitively to changes in temperature or excitation with light. These effects have been well investigated in solids and solutions, while technological applications require the immobilization and contacting of the molecules at surfaces, which often results in the suppression of the SCO. We report on the thermal and light-induced SCO of [Fe(bpz)₂phen] molecules in direct contact with a highly oriented pyrolytic graphite surface. We are able to switch on the magnetic moment of the molecules by illumination with green light at $T = 6$ K, and off by increasing the temperature to 65 K. The light-induced switching process is highly efficient leading to a complete spin conversion from the low-spin to the high-spin state within a submonolayer of molecules. [Fe(bpz)₂phen] complexes immobilized on weakly interacting graphite substrates are thus promising candidates to realize the vision of an optically controlled molecular logic unit for spintronic devices.



KEYWORDS: spin crossover · molecular switches · light-induced excited spin-state trapping · surfaces · X-ray absorption spectroscopy

Using magnetic molecules as building blocks for spintronic devices is a promising approach for miniaturization of functional units since it provides structural control and reproducibility on the atomic level by the chemical design of the molecules.¹ Spin crossover (SCO) complexes are appealing because they possess a bistable spin state that reacts sensitively to external stimuli, such as changes in temperature or excitation with light. They can thus function as tiny molecular magnetic switches that can be controlled optically. SCO molecules consist of a transition-metal center surrounded by organic ligands that provide structural stability and prevent oxidation of the metal center. The bistability stems from a competition between the ligand field favoring an electronic occupation of the levels lowest in energy (low-spin (LS) state) and the spin-pairing energy

favoring a parallel alignment of the spins of the d electrons (high-spin (HS) state). Thermally induced SCO was first reported in 1931.² The SCO transition is entropy driven due to the different spin multiplicity and the different number of accessible vibrational levels of the LS and HS states giving rise to a temperature-dependent contribution to Gibbs free energy.³ In contrast, light-induced switching of the spin state is triggered by optical excitation of the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) band. The spin dynamics after the excitation has been recently observed using femtosecond X-ray pulses.⁴ After excitation the electronic state decays into the LS or HS state and can then be trapped if the energy barrier is high enough with respect to the thermal energy. Light-induced excited spin-state trapping (LIESST) was first observed in the early 80s of the last century.^{5,6}

* Address correspondence to bernien@physik.fu-berlin.de.

Received for review May 11, 2015 and accepted August 12, 2015.

Published online August 12, 2015
10.1021/acs.nano.5b02840

© 2015 American Chemical Society

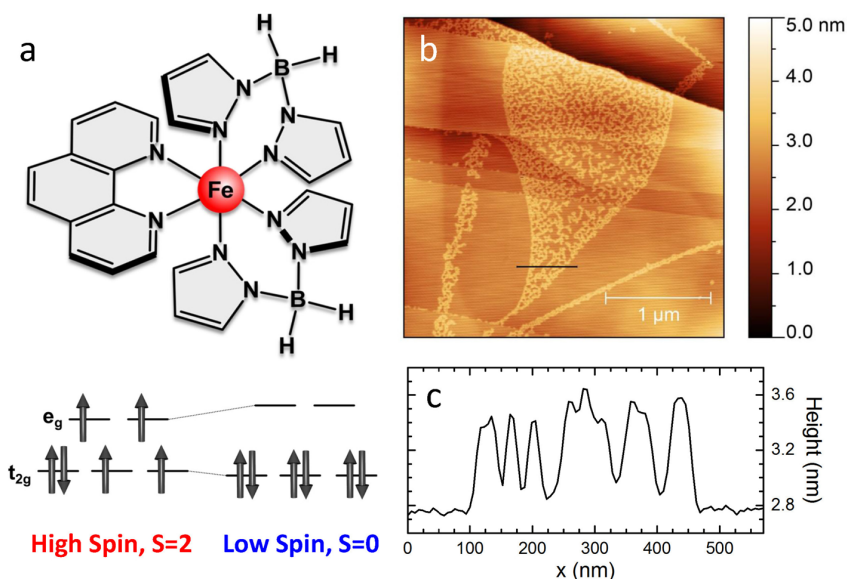


Figure 1. Sketch (a) of the molecular structure of [Fe(bpz)₂phen] and arrangement of the 3d electrons in the HS and LS state. AFM topography image (b) of 0.2 ML of [Fe(bpz)₂phen] on HOPG and line scan (c) across the molecular island along the black line in (b).

Since their discovery these phenomena have been intensively investigated.^{7–9} The studies were mostly carried out in solution, on powder samples, and on single crystals. Lately, a lot of research has been devoted to vacuum deposition of SCO molecules using neutral complexes.^{10–20} In this way addressability and immobilization are provided by the solid substrate. Recently, memristive behavior of a single SCO molecule on a CuN surface was reported using low-temperature scanning tunneling microscopy (STM).²¹ Only a few SCO complexes have been successfully evaporated onto surfaces. While decomposition of some fraction of molecules concomitant to the evaporation process was observed for [Fe(NCS)₂(phen)₂] (phen = 1,10-phenanthroline)¹⁸ and [Fe(NCS)₂L] (L = 1-{6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]-pyridin-2-yl}-N,N-dimethylmethanamine),¹⁷ [Fe(bpz)₂phen] (bpz = dihydrobis(pyrazolyl)borate), [Fe(bpz)₂bipy] (bipy = 2,2'-bipyridine), and [Fe(tpz)₂] (tpz = tris(pyrazolyl)borate) can be deposited very reliably due to their comparably low sublimation temperatures.^{10–12}

Partial thermal SCO and LIESST have been reported for [Fe(bpz)₂bipy] molecules on Au(111),²² but 80% of the molecules did not undergo a spin transition. It remains unclear what is the reason for the SCO of 20% of the molecules and whether they were in direct contact with the Au(111) surface. [Fe(bpz)₂phen] was found to decompose into [Fe(bpz)₂] and phen moieties when in direct contact with a Au(111) surface. Molecules in the second layer, on the other hand, stayed intact and showed thermal SCO.¹⁴ So far, four new analogues of the spin-crossover complex [Fe(bpz)₂phen] containing functionalized 1,10-phenanthroline ligands have been reported recently.²³

Here we report on the thermal SCO and LIESST of [Fe(bpz)₂phen] molecules in direct contact with a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) surface. In the submonolayer regime illumination with green light leads to a complete spin conversion from LS to HS at $T = 6$ K. The spin transition is fully reversible: when heated to 65 K all the molecules relax back to the LS state. Increasing the temperature to 300 K results in a thermally induced SCO of about 90% of the molecules.

RESULTS

Submonolayers of [Fe(bpz)₂phen] (Figure 1a) were prepared by sublimation in ultrahigh vacuum (UHV) onto an HOPG substrate held at room temperature. To ascertain that the molecules cover the surface and do not form three-dimensional crystallites, we have performed atomic force microscopy (AFM) measurements. In Figure 1b an AFM topography image of 0.2 ML of [Fe(bpz)₂phen] on HOPG is shown. The sample was prepared in UHV whereas the image subsequently was recorded under ambient conditions. In the submonolayer regime the molecules form porous islands with an average height of 0.7 nm (see Figure 1c), which matches the height of a single [Fe(bpz)₂phen] molecule. No formation of three-dimensional structures is observed. Although the AFM measurements were performed *ex-situ* and thus do not necessarily reflect the structure of molecular layers in a vacuum, we can conclude that the complexes are forming a molecular layer and that molecules of the first layer are in direct contact with the surface.

The spin state of the adsorbed molecules was monitored by means of X-ray absorption (XA) spectroscopy at the Fe $L_{2,3}$ edges providing submonolayer sensitivity

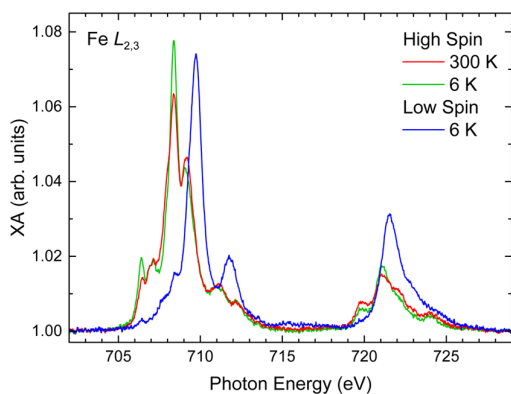


Figure 2. Temperature-dependent Fe $L_{2,3}$ XA spectra of 0.4 ML of [Fe(bpz)₂phen] on HOPG. Spectra before and after illuminating the sample with green light at $T = 6$ K are shown in blue and green, respectively.

and clearly distinguishable HS and LS spectra. The measurements were carried out with reduced X-ray photon flux to minimize the effect of soft X-ray-induced excited spin-state trapping (SOXIESST)^{24,25} below $T = 70$ K. Figure 2 shows the temperature- and light-induced spin-state switching of 0.4 ML of [Fe(bpz)₂phen] on HOPG. Fe $L_{2,3}$ XA spectra recorded at room temperature (red line) and $T = 6$ K (blue line) are distinctly different. In order to minimize the effect of SOXIESST, the latter spectrum was measured on a virgin position that had not been exposed to X-rays before. After illumination with green light for 34 min (Setup A, cf. Methods) at low temperature (green line), the Fe $L_{2,3}$ XA spectrum changes completely its shape and closely resembles the one recorded at 300 K. At room temperature and after illumination the Fe L_3 edge is composed of a double-peak structure with peaks at 708.4 and 709.1 eV. Before illumination at 6 K a single peak at 709.7 eV and a satellite peak at 711.8 eV are observed. The integrated intensity of the Fe L_3 edge with respect to the total integrated intensity, i.e., the branching ratio, is 0.77(2) at room temperature, 0.67(2) at 6 K, and 0.79(2) after illumination at low temperature. The shift of the Fe $L_{2,3}$ resonance intensity toward higher photon energies, the change in line shape, and the reduction of the branching ratio are characteristic of a HS-to-LS transition and have been observed for similar SCO complexes.^{17,22,26} In a qualitative way the spectral changes between the HS and LS Fe L_3 XA spectra can be explained within a one-electron model in which XAS probes the unoccupied e_g and t_{2g} orbitals. In the HS state both e_g and t_{2g} levels have 2 holes giving rise to a double-peak feature in the spectrum. In the LS state only the e_g levels contain holes, resulting in a single peak. However, in a realistic picture the multi-electron nature of the initial and final state has to be taken into account, giving rise to a pronounced multiplet fine structure of the resonances as it is described within the atomic multiplet calculation presented in

the Supporting Information. The differences between the HS spectra at room temperature and at 6 K after illumination are attributed to the different thermal population of HS states closely spaced in energy and are reproduced by the calculations.

In contrast to SCO complexes adsorbed on Au(111),^{14,15,22} the spin transition appears to be virtually complete at submonolayer coverage. Thus, the SCO transition is not hindered by the direct contact of the molecules with the HOPG substrate. This different behavior can be attributed to a weaker molecule–substrate interaction on HOPG compared to Au(111), preserving the integrity of the molecule.

When cooling the sample from room temperature down to $T = 6$ K, the Fe L_3 XA spectra change gradually from the HS to the LS spectra (see Supporting Information). To determine the HS fraction, the spectra shown in Figure 2 were used as a reference and each spectrum was fitted as a linear combination. In the temperature range between 300 and 65 K the HS spectrum at 300 K and the LS spectrum at 6 K and in the temperature range below 65 K the HS spectrum at 6 K and the LS spectrum at 6 K were used as a reference. The HS spectrum after illumination at $T = 6$ K was defined as 100% HS, since the time constant of the metastable HS state was determined to be 21 h (see below) and the cross-section for exciting a HS-to-LS transition (reverse LIESST) is typically 3 orders of magnitude lower than LIESST exciting the metal-to-ligand charge-transfer band. The LS spectrum shown in Figure 2 was measured on a virgin position and thus contains minimum SOXIESST. This was defined as 100% LS. The HS fraction of the spectrum at 300 K (91%) is obtained from the fit of a thermo-dynamical model without cooperative effects as described below. By comparison to the calculated spectra of pure HS and LS configuration (see Supporting Information), the resulting systematic errors are estimated to be smaller than 5%. The fraction of HS molecules as a function of temperature is plotted in Figure 3. Between 300 and 70 K it gradually decreases, as is expected for a thermal spin transition. Below 70 K the HS fraction increases with decreasing temperature, which can be attributed to SOXIESST.^{24,25}

The temperature at which half of the molecules are in the HS state is $T_{1/2} = 162(4)$ K, which is the same within error as for the bulk system.²⁷ The width of the transition defined as the difference between the temperatures at which 80% of the molecules are in the HS and LS states, respectively, is $\Delta T_{80} = 83(6)$ K. This is lower than for a submonolayer of [Fe(NCS)₂L] on HOPG,¹⁷ suggesting a higher uniformity in the intermolecular and molecule–substrate interactions. With respect to [Fe(bpz)₂phen] bulk material^{14,27,28} the width of the transition is strongly increased due to the lack of cooperativity between the molecules in the submonolayer during the transition. Indeed, the thermal

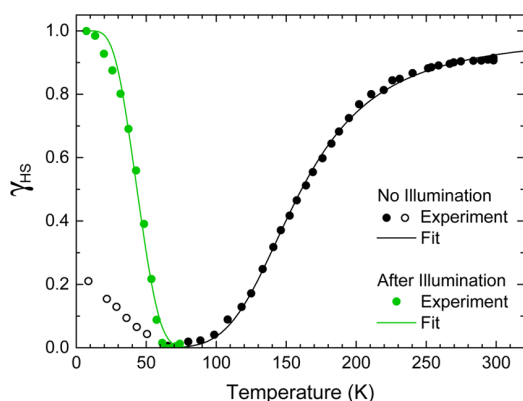


Figure 3. Fraction of HS molecules as a function of temperature during cooling the sample without illumination (black solid symbols) and after saturation of the light-induced HS state during heating the sample (green solid symbols). The temperature-induced SCO is fitted with a model without cooperative interactions between the molecules (black line). The relaxation of the light-induced HS state is fitted with an Arrhenius law (green line). Below 70 K (black open symbols), the molecules undergo an X-ray induced transition to the HS state caused by the measurement.

spin transition can be described by a model without cooperative interactions between the molecules. The transition is driven by the difference in entropy ΔS between the HS and LS states, which is a consequence of the higher number of accessible vibrational states and the higher spin multiplicity of the HS state. With ΔH and R being the enthalpy difference between the HS and LS states and the gas constant, respectively, the fraction of HS molecules is calculated from the thermodynamic equilibrium condition as³

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = (e^{\Delta H/(RT)} - \Delta S/R + 1)^{-1} \quad (1)$$

Fitting this model to the experimental data shown in Figure 3 (black solid symbols) yields $\Delta S = 45(3) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $\Delta H = 7.2(5) \text{ kJ mol}^{-1}$, which are slightly lower than in the bulk material.²⁷ Since both the interaction between molecules as well as between molecules and the surface is expected to be low, the molecules are likely to be mobile at submonolayer coverage, dynamically forming islands and two-dimensional gas-like phases at ambient temperatures. Identical spectra are obtained after cycling between HS and LS states, which indicates that always the same macroscopic state is reached.

After illumination with green light for 39 min (Setup A, cf. Methods) at 6 K the molecules are in the HS state due to LIESST. At $T = 6 \text{ K}$ the relaxation to the LS state is very slow: waiting for 12.3 h without illumination resulted in a HS fraction of 0.56 corresponding to a time constant of 21 h. This value is significantly lower than for the bulk material where a HS fraction of 0.96 was observed after waiting for 12 h at $T = 10 \text{ K}$.²⁷ The difference may be ascribed to the higher degree of freedom of the complexes in the molecular layer or to a

structural distortion of the molecules due to the interaction with the surface. A destabilization of the HS state at low temperatures was also observed for ultrathin films of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on Au(111).²⁰

We have measured the relaxation to the LS state while heating the sample from 6 to 74 K with a heating rate of 4 K/min after illumination. The Fe L_3 XA spectra change gradually from the HS to LS spectrum (see Supporting Information). The fraction of HS molecules is determined by fitting a linear combination of the HS spectrum at 6 K and the LS spectrum at 6 K, shown in Figure 2. The fraction of HS molecules as a function of temperature, shown in Figure 3 (green symbols), decreases rapidly with temperature, so that at 65 K all molecules are in the LS state. Fitting the relaxation data to an Arrhenius law according to

$$\gamma_{\text{HS}}(t) = e^{-A \int_0^t e^{-E_a/(RT(t))} dt} \quad (2)$$

with $T(t)$ being the temperature as a function of time, leads to an effective energy barrier $E_a = 789(90) \text{ J mol}^{-1}$ and a pre-exponential factor $A = 0.032(9) \text{ s}^{-1}$. The effective barrier height is about a factor of 2.6 lower than in the bulk material,²⁷ again indicating that the HS state is destabilized on the HOPG surface. Note that the fit using eq 2 is purely phenomenological, since the underlying mechanism of the HS-to-LS relaxation with increasing temperature is quantum tunneling via thermally activated vibrational levels.³ The value of the prefactor as determined by the fit is close to 0.05 s^{-1} found for bulk material.²⁷

We have studied the photochromic response of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG by recording the Fe L_3 XA spectrum at $T = 6 \text{ K}$ as a function of exposure to green light of 520 nm wavelength and a flux density of $\phi = 4.2(8) \times 10^{14} \text{ photons s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ (Setup A, cf. Methods). This wavelength was chosen based on UV-vis spectroscopy measurements of a thin film of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on glass presented in ref 10. In the LS state, the complex shows a broad absorption band from 480 to 640 nm. Again, the HS fraction of the individual spectra is determined by fitting linear combinations of the pure HS (6 K) and LS (6 K) spectra (Figure 2) and is shown in Figure 4. The spin conversion is highly efficient with a time constant of $\tau = 20.4(7) \text{ s}$. This corresponds to an effective cross section of $\sigma_{\text{eff}} = (\phi\tau)^{-1} = 0.012(3) \text{ \AA}^2$. Comparing to the value $\sigma = 0.137 \text{ \AA}^2$ found for bulk,^{10,20} one has to consider the decrease in intensity of the green light in the proximity of the surface. For HOPG the superposition of incoming and reflected light results in a reduction in intensity by about a factor of 4 at the position of the molecule.²⁹ The spin-state switching is fully reversible: after heating the sample to 65 K the molecules switch back to the LS state (see Figure 3).

To monitor the magnetic properties we have performed X-ray magnetic circular dichroism (XMCD)

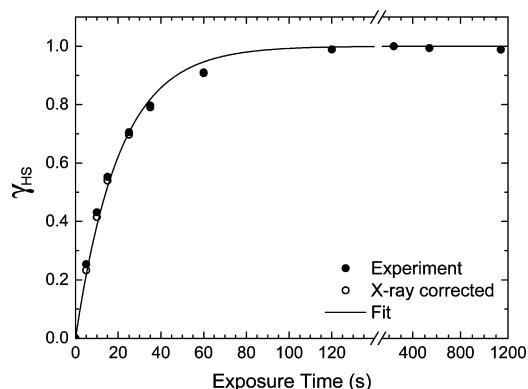


Figure 4. Fraction of HS molecules as a function of exposure to green light at $T = 6$ K and fit of an exponential model to the data after correction for SOXIESST.

measurements in an external magnetic field of 5.9 T at a temperature of 6 K. The XMCD signal, *i.e.*, the difference in absorption of left- and right-circularly polarized X-rays, is directly proportional to the magnetization of the molecules. The Fe $L_{2,3}$ XA and XMCD spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG are shown in Figure 5. Before illumination (blue lines), the Fe $L_{2,3}$ XA spectrum (top panel) corresponds to the LS, $S = 0$, state, which would yield a null XMCD signal. The measured dichroism, however, presents a tiny amplitude, as small as 5% of the XA signal. This is a consequence of SOXIESST during the measurement, which can not be fully suppressed at low temperatures. After illumination with green light of 520 nm wavelength (Setup B, *cf.* Methods) for 46 min (red lines), a clear XMCD signal is visible similar to the one observed for a thin film of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ on Au(111).²² Due to a much lower flux density compared to the data shown in Figure 4, the HS fraction after illumination, determined by fitting the XA spectrum with the XA data of the HS (6 K) and LS (6 K) states shown in Figure 2, is 0.75. However, the XMCD signal only stems from HS molecules and thus reflects their magnetic properties. The XMCD measurements demonstrate the magnetic nature of the difference between the two electronic states

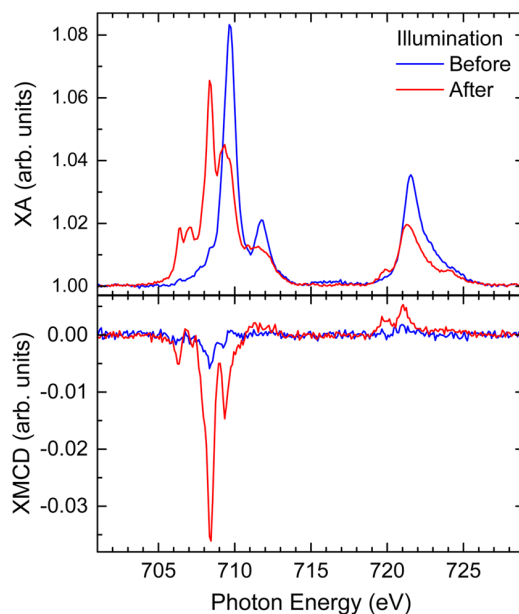


Figure 5. Fe $L_{2,3}$ XA and XMCD spectra of 0.4 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG before illumination and after illumination with green light. The spectra are measured in an applied magnetic field of 5.9 T at a temperature of 6 K.

and prove that the Fe magnetic moment is switched by green light.

CONCLUSIONS

We have shown that the magnetic moment of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ molecules that are in direct contact with an HOPG surface can be switched on by illumination with green light at $T = 6$ K, and off by increasing the temperature to 65 K. The light-induced switching process is highly efficient with a time constant of 20.4(7) s at a flux density of $4.2(8) \times 10^{14}$ photons $\text{s}^{-1} \text{mm}^{-2}$ leading to a complete spin conversion from the LS to the HS state within a submonolayer of molecules. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ complexes thus preserve their spin switching capabilities even when immobilized on a graphite substrate. This is of considerable interest with respect to optical control in molecular spin electronics.

METHODS

All XA experiments were performed at the high-field diffractometer of the beamline UE46-PGM1 at BESSY II providing linearly and circularly polarized X-rays with 99% and 85% degree of polarization, respectively, at the third harmonic of the undulator. The energy resolution was set to approximately 150 meV. The photon flux was reduced by a factor of 15 by means of a 3 μm thick Al foil inserted into the beam to minimize X-ray-induced spin-state switching of the molecules below $T = 70$ K. The photon flux density at the position of the sample was then about 10^9 photons $\text{s}^{-1} \text{mm}^{-2}$ with a spot size of about 1 mm^2 . Besides the reversible LS to HS conversion due to the SOXIESST effect, no irreversible time-dependent modifications of the XA spectra were observed. We can thus exclude radiation-damage effects for the presented measurements. The XA signal was recorded in total electron yield (TEY) mode measuring the

drain current of the sample as a function of photon energy. This signal was normalized to the TEY of a gold grid upstream to the experiment. For the measurements presented in Figure 5 the signal of the refocusing mirror was used for normalization. The resulting spectra were normalized to the spectra of a clean HOPG substrate without adsorbed molecules. XA spectra were recorded at the magic angle of incidence, that is, 54.7° and 35.3° between the k vector of the X-rays and the surface when using linearly p -polarized and circularly polarized X-rays, respectively. At this angle the XA resonance intensities are independent of the orientations of the molecular orbitals.

$[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ was synthesized according to the literature.²⁸ High quality (ZYA) 12 mm $\times$ 12 mm $\times$ 2 mm HOPG substrates exhibiting a mosaic spread angle of $0.4(1)^\circ$ were purchased from Structure Probe. A clean HOPG surface was prepared by cleaving an HOPG substrate at a pressure of

10^{-6} mbar by means of a carbon tape. $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ was evaporated in UHV at a pressure of about 2×10^{-9} mbar from a tantalum Knudsen cell at about 435 K and deposited onto the substrate held at room temperature. All XAS and XMCD measurements were carried out at a pressure of about 5×10^{-11} mbar. Coverages were estimated by using a quartz microbalance and the integrated $\text{Fe } L_3$ resonance intensity. Following the procedure described in ref 14, the Fe XA signal was compared to that of an Fe octaethyl-porphyrin (Cl)/Cu(001) reference sample, which had been measured both with STM and XAS.³⁰ An areal density of 0.82 Fe ions/nm² was assumed for one ML. The XA intensity ratio between HOPG and Cu(001) substrates in the pre-edge region of the Fe L_3 edge has been determined by XA measurements under identical conditions with normalization to the gold grid. Clean HOPG and Cu(001) substrates show X-ray absorption intensities different by a factor of 0.78(8) at 700 eV photon energy. With increasing coverage the background signal of Cu(001) increases, due to the decrease in work function, whereas the background signal of HOPG remains unchanged. For a coverage of one monolayer the intensity ratio between these two substrates is 0.61(7).

AFM was performed on a Nanotec Cervantes instrument using the tapping mode of a Si cantilever with a stiffness of 2.7 N/m at a resonance frequency of 75 kHz. These measurements have been carried out in ambient conditions after preparation of the sample in vacuum by the same procedure as for the XA experiments. Illumination was carried out by means of a green LED with a wavelength of $\lambda = 520$ nm and a full width at half-maximum (fwhm) of 30 nm (Setup A). The radiated optical power was about 400 mW. The light was collimated by an aspherical and a spherical lens with a focal length of 32 and 500 mm, respectively. The light entered the UHV chamber through a window in a distance of 575 mm from the sample. The flux density at the sample position was $\phi = 4.2(8) \times 10^{14}$ photons $\text{s}^{-1} \text{mm}^{-2}$. For the measurements presented in Figure 5 a different optical setup was used (Setup B). The white light of a 1000 W arc lamp was filtered by an infrared water filter, a cold-light mirror and an interference filter with a wavelength of 520 nm and a fwhm of 10 nm. The flux density was about 2 orders of magnitude lower than the one of Setup A.

Conflict of Interest: The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgment. A. Britton, V. Mazalova, W. Walter, and N. Blümel are acknowledged for their support during the beam-times. C. Lotze is acknowledged for his help with the AFM measurements. Financial support by the DFG through Sfb 677 and 658 is gratefully acknowledged.

Supporting Information Available: The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsnano.5b02840.

Higher coverage AFM topography, temperature- and exposure-dependent Fe L_3 XA spectra, charge-transfer multiplet calculations. (PDF)

REFERENCES AND NOTES

1. Auwärter, W.; Écija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. Porphyrins at Interfaces. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 105–120.
2. Cambi, L.; Szegő, L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1931**, *64*, 2591–2598.
3. Hauser, A.; Jeftić, J.; Romstedt, H.; Hinek, R.; Spiering, H. Cooperative Phenomena and Light-Induced Bistability in Iron(II) Spin-Crossover Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*, 471–491.
4. Zhang, W.; Alonso-Mori, R.; Bergmann, U.; Bressler, C.; Chollet, M.; Galler, A.; Gawelda, W.; Hadt, R. G.; Hartsock, R. W.; Kroll, T.; *et al.* Tracking Excited-State Charge and Spin Dynamics in Iron Coordination Complexes. *Nature* **2014**, *509*, 345–348.
5. McGarvey, J. J.; Lawthers, I. Photochemically-Induced Perturbation of the $^1\text{A} \rightleftharpoons ^5\text{T}$ Equilibrium in Fe^{II} Complexes by Pulsed Laser Irradiation in the Metal-to-Ligand Charge-Transfer Absorption Band. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906–907.
6. Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
7. Gütllich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
8. Halcrow, M. A., Ed.; *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd.: New York, 2013.
9. Special Issue: Spin-Crossover Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 574–1067.
10. Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tuczek, F. First Observation of Light-Induced Spin Change in Vacuum Deposited Thin Films of Iron Spin Crossover Complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
11. Palamarcic, T.; Oberg, J. C.; El Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Létard, J.-F.; Rosa, P. Spin Crossover Materials Evaporated under Clean High Vacuum and Ultra-High Vacuum Conditions: from Thin Films to Single Molecules. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690–9695.
12. Mahfoud, T.; Molnár, G.; Cobo, S.; Salmon, L.; Thibault, C.; Vieu, C.; Demont, P.; Bousseksou, A. Electrical Properties and Non-Volatile Memory Effect of the $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ Spin Crossover Complex Integrated in a Microelectrode Device. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053307.
13. Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tuczek, F.; Berndt, R. Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
14. Gopakumar, T. G.; Bernien, M.; Naggert, H.; Matino, F.; Hermanns, C. F.; Bannwarth, A.; Mühlenberend, S.; Krüger, A.; Krüger, D.; Nickel, F.; *et al.* Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15702–15709.
15. Pronschinske, A.; Chen, Y.; Lewis, G. F.; Shultz, D. A.; Calzolari, A.; Buongiorno Nardelli, M.; Dougherty, D. B. Modification of Molecular Spin Crossover in Ultrathin Films. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1429–1434.
16. Pronschinske, A.; Bruce, R. C.; Lewis, G.; Chen, Y.; Calzolari, A.; Buongiorno-Nardelli, M.; Shultz, D. A.; You, W.; Dougherty, D. B. Iron(II) Spin Crossover Films on Au(111): Scanning Probe Microscopy and Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10446–10452.
17. Bernien, M.; Wiedemann, D.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Rolf, D.; Kroener, W.; Müller, P.; Grohmann, A.; Kuch, W. Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
18. Ellingsworth, E. C.; Turner, B.; Szulczewski, G. Thermal Conversion of $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{SCN})_2$ Thin Films into the Spin Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 3745–3754.
19. Schäfer, B.; Rajnák, C.; Šalitroš, I.; Fuhr, O.; Klar, D.; Schmitz-Antoniak, C.; Weschke, E.; Wende, H.; Ruben, M. Room Temperature Switching of a Neutral Molecular Iron(II) Complex. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10986–10988.
20. Ludwig, E.; Naggert, H.; Källäne, M.; Rohlf, S.; Kröger, E.; Bannwarth, A.; Quer, A.; Rosnagel, K.; Kipp, L.; Tuczek, F. Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3019–3023.
21. Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; *et al.* Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
22. Warner, B.; Oberg, J. C.; Gill, T. G.; el Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Arrio, M.-A.; Sainctavit, P.; Mannini, M.; *et al.* Temperature- and Light-Induced Spin Crossover Observed by X-Ray Spectroscopy on Isolated Fe(II) Complexes on Gold. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
23. Naggert, H.; Rudnik, J.; Kippen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Kuch, W.; Näther, C.; Tuczek, F. Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes: Physicochemical

- Properties in the Crystalline Bulk and in Thin Films Deposited from the Gas Phase. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
24. Davesne, V.; Gruber, M.; Miyamachi, T.; Da Costa, V.; Boukari, S.; Scheurer, F.; Joly, L.; Ohresser, P.; Otero, E.; Choueikani, F.; *et al.* First Glimpse of the Soft X-Ray Induced Excited Spin-State Trapping Effect Dynamics on Spin Cross-Over Molecules. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 074708.
 25. Collison, D.; Garner, C. D.; McGrath, C. M.; Mosselmans, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J. M. W.; Sinn, E.; Young, N. A. Soft X-Ray Induced Excited Spin State Trapping and Soft X-Ray Photochemistry at the Iron $L_{2,3}$ Edge in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
 26. Cartier dit Moulin, C.; Rudolf, P.; Flank, A. M.; Chen, C. T. Spin Transition Evidenced by Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6196–6198.
 27. Moliner, N.; Salmon, L.; Capes, L.; Muñoz, M. C.; Létard, J.-F.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; McGarvey, J. J.; Dennis, A. C.; Castro, M.; *et al.* Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the $\{[\text{FeL}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2]\}$ Spin-Crossover System (L = bpy, phen). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
 28. Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Faus, J.; Solans, X. Spin Crossover in Novel Dihydrobis(1-pyrazolyl)borate $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ -Containing Iron(II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of $[\text{FeL}\{[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2\}]$ (L = 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine). *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008–3013.
 29. Jellison, G. E.; Hunn, J. D.; Lee, H. N. Measurement of Optical Functions of Highly Oriented Pyrolytic Graphite in the Visible. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 085125.
 30. Herper, H. C.; Bernien, M.; Bhandary, S.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Miguel, J.; Weis, C.; Schmitz-Antoniak, C.; Krumme, B.; Bovenschen, D.; *et al.* Iron Porphyrin Molecules on Cu(001): Influence of Adlayers and Ligands on the Magnetic Properties. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 174425.

Supporting information for:

**Highly Efficient Thermal and Light-Induced
Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in
Direct Contact with a Solid Surface**

Matthias Bernien,^{*,†} Holger Naggert,[‡] Lucas M. Arruda,[†] Lalminthang Kipgen,[†]
Fabian Nickel,[†] Jorge Miguel,[†] Christian F. Hermanns,[†] Alex Krüger,[†] Dennis
Krüger,[†] Enrico Schierle,[¶] Eugen Weschke,[¶] Felix Tuczek,[‡] and Wolfgang Kuch[†]

*Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin,
Germany, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Max-Eyth-Straße 2, 24098 Kiel, Germany, and Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien
und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany*

E-mail: bernien@physik.fu-berlin.de

^{*}To whom correspondence should be addressed

[†]Freie Universität Berlin

[‡]Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

[¶]Helmholtz-Zentrum Berlin

Higher-Coverage AFM Topography

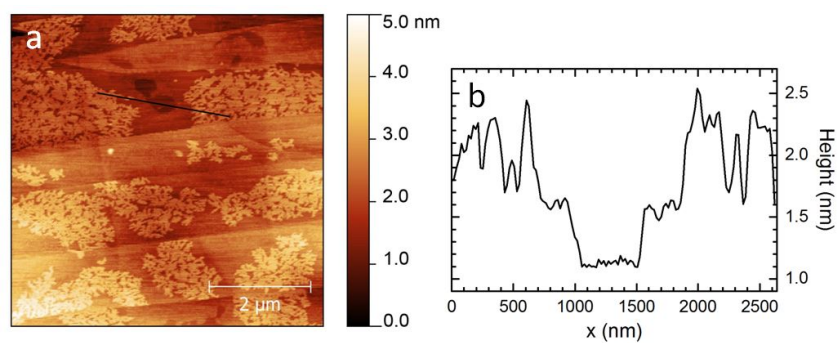


Figure S1: AFM topography image (a) of 1.4 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG and line scan (b) across the molecular island along the black line in (a).

In Fig. S1a an AFM topography image of 1.4 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG is shown. The molecules of the first and second layer form a compact arrangement. The average step height is consistent with the height of a molecule (see Fig. S1b). No formation of three-dimensional structures is observed in the second molecular layer.

Temperature-Dependent Fe L_3 XA Spectra

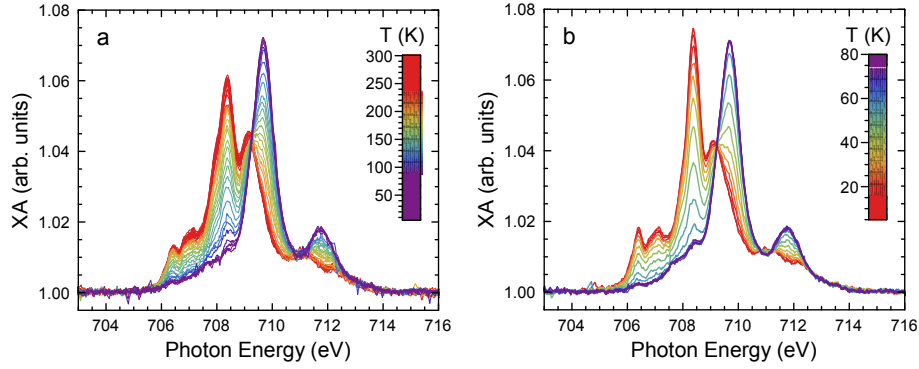


Figure S2: Temperature-dependent Fe L_3 XA spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG recorded during (a) cooling the sample from 300 K to 65 K, (b) heating the sample from 6 K to 74 K after illumination with green light. Heating and cooling was carried out with a rate of $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

In Fig. S2a the temperature-dependent evolution of the Fe L_3 XA spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG is shown while cooling the sample from room temperature to $T = 65 \text{ K}$. The spectra change gradually between the HS spectrum at 300 K and the LS spectrum at 6 K, shown in Fig. 2. The fraction of HS molecules, shown in Fig. 3 (black symbols), is determined by fitting a linear combination of these HS and LS spectra.

The relaxation of the photo-excited metastable HS state was measured during heating the sample from 6 K to 74 K. The temperature-dependent evolution of the Fe L_3 XA spectra is shown in Fig. S2b. The spectra change gradually between the HS spectrum at 6 K and the LS spectrum, shown in Fig. 2. The fraction of HS molecules, shown by green symbols in Fig. 3, is determined by fitting a linear combination of these HS and LS spectra.

Exposure-Dependent Fe L_3 XA Spectra

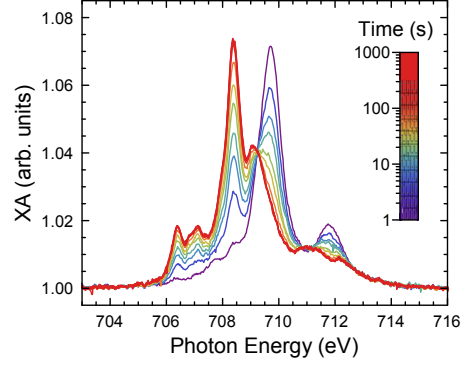


Figure S3: Fe L_3 XA spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG after illumination with green light at $T = 6$ K as a function of exposure time.

Excitation of the metastable HS state was measured after successive illumination with green light of 520 nm wavelength and a flux density of $4.2(8) \cdot 10^{14} \text{ photons} \cdot \text{s}^{-1} \text{mm}^{-2}$. In Fig. S3 the Fe L_3 XA spectra are shown as a function of exposure time. The spectra change gradually between the LS spectrum at 6 K and the HS spectrum at 6 K, shown in Fig. 2. The fraction of HS molecules, shown in Fig. 4, is determined by fitting a linear combination of these HS and LS spectra.

Correction for Soft X-Ray-Induced Excited Spin-State Trapping

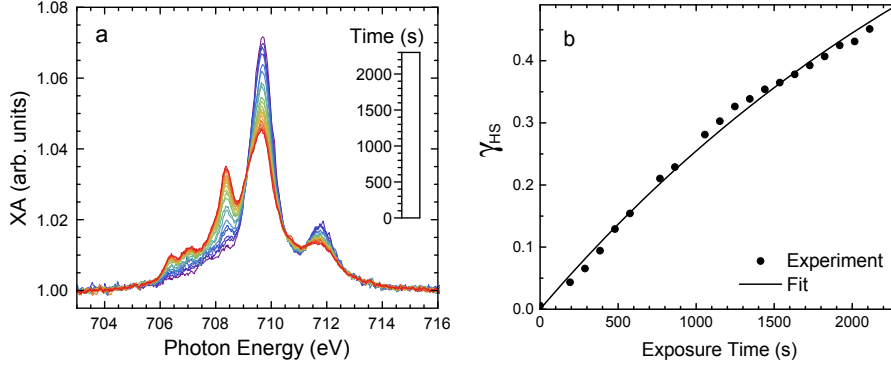


Figure S4: a) X-ray-exposure-dependent Fe L_3 XA spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ on HOPG. b) Fraction of HS molecules as a function of exposure to x rays and fit of an exponential model.

Each time a spectrum is recorded at temperatures below 60 K, a certain fraction of the molecules within the x-ray spot undergoes a transition from the LS to the HS state due to SOXIESST. This influence by the measurement must be considered when studying the change in HS fraction, either by temperature or by illumination with green light. The effect can be reset by heating the sample to $T = 65$ K or changing the measurement position by moving the sample. To minimize the influence of the x rays on the HS fraction, the photon flux of the beamline was reduced by an Al foil inserted into the beam, which resulted in a flux density of about $10^9 \text{ photons} \cdot \text{s}^{-1} \text{mm}^{-2}$.

To estimate the impact of SOXIESST on the measured HS fraction, we have carried out x-ray-exposure-dependent measurements by successively recording Fe L_3 XA spectra (Fig. S4a). The fraction of HS molecules, shown in Fig. S4b, is determined by fitting a linear combination of the HS (6 K) and LS (6 K) spectra, shown in Fig. 2. Between $t = 0$ and 800 s the temperature is decreasing from 65 K to 6 K. This data is the same shown in Fig. 3

as black open symbols. Afterwards the temperature is constant at $T = 6$ K. For the first few data points the HS fraction may thus be slightly reduced due to thermal back-relaxation to the LS state. However, the data is still suitable to provide a quantitative estimate of the SOXIESST effect.

For each recorded Fe L_3 XA spectrum, SOXIESST reduces the fraction of LS molecules by

$$R_X = \frac{\gamma_{\text{LS}}}{\gamma_{\text{LS},0}} = \frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{1 - \gamma_{\text{HS},0}} = e^{-\frac{\Delta t}{\tau_X}} = 0.972(2), \quad (1)$$

with $\Delta t = 96(4)$ s the time to record one Fe L_3 XA spectrum, $\gamma_{\text{LS},0}$ ($\gamma_{\text{HS},0}$) the fraction of LS (HS) molecules before recording the spectrum, γ_{LS} (γ_{HS}) the fraction of LS (HS) molecules after recording the spectrum, and $\tau_X = 3401(35)$ s obtained from the fit of an exponential model $(1 - e^{-t/\tau_X})$ to the data shown in Fig. S4b.

In Fig. 4 of the main article the HS fraction is plotted as a function of exposure to green light. Illumination with green light and measuring by x rays was carried out alternatingly. During illumination with green light, the HS fraction increases due to LIESST. When measuring an Fe L_3 XA spectrum, the HS fraction increases in addition due to SOXIESST. For each data point in Fig. 4 the effect of SOXIESST is corrected according to

$$\gamma_{\text{HS},0} = 1 + (\gamma_{\text{HS}} - 1)/R_X. \quad (2)$$

The resulting values are thus hypothetical HS fractions in the absence of SOXIESST.

Charge-Transfer Multiplet Calculations

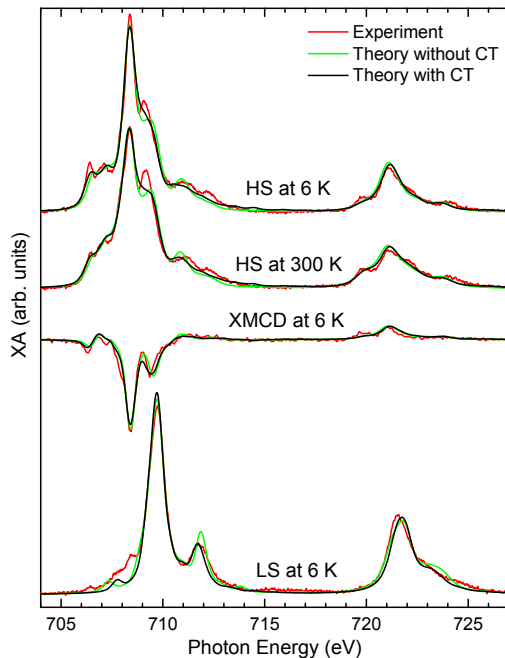


Figure S5: Fe $L_{2,3}$ XA and XMCD experimental and simulated spectra with and without charge transfer.

To investigate the details of the electronic structure of the HS and LS states we have performed atomic multiplet calculations with and without charge transfer (CT) between the Fe^{2+} ion and the ligands. In Fig. S5 the Fe $L_{2,3}$ spectra shown in Fig. 2 and 5 are fitted by theoretical spectra calculated with the multiplet program of Cowan and the CTM4XAS program^{S1} version 5.5. The HS XA spectrum at room temperature and at 6 K as well as the XMCD spectrum at 6 K are fitted with the same set of parameters, whereas the LS spectrum is fitted individually. Lorentzian broadening of 0.2 eV and 0.4 eV at the L_3 and L_2 edge region was applied, respectively. Gaussian broadening of 0.15 eV was used to account for the limited experimental resolution. Theoretical spectra without including CT

are obtained by fitting the ligand field splitting parameter $10Dq$ in octahedral symmetry and the reduction factor κ of the Slater integrals with respect to their Hartree-Fock calculated values. The best fit is obtained for $10Dq = 1.06$ eV and $\kappa = 0.71$ for the HS spectra and $10Dq = 2.38$ eV and $\kappa = 0.94$ for the LS spectrum. The spectra including CT were calculated with $\kappa = 0.8$ considering an electronic configuration $d^7\bar{L}$ with an electron transferred from the ligand to the Fe ion and an energetic difference Δ with respect to the d^6 configuration. The theoretical spectra are obtained by fitting $10Dq$, Δ , and the hopping parameters T_{eg} and $T_{t_{2g}}$ in octahedral symmetry. The energetic splitting of the final state configurations p^5d^7 and $p^5d^8\bar{L}$ is set to $\Delta_F = \Delta - 1.5$ eV assuming a fixed relaxation of 1.5 eV due to the presence of the core hole. The best fit is obtained for $10Dq = 0.68$ eV, $\Delta = 3.34$ eV, $T_{eg} = 1.60$, and $T_{t_{2g}} = 0.04$ for the HS spectra and $10Dq = 2.13$ eV, $\Delta = 3.98$ eV, $T_{eg} = 0.60$, and $T_{t_{2g}} = 0.40$ for the LS spectrum. Both kinds of calculations are able to reproduce the differences between the HS and LS spectrum as well as the change of the spectral shape of the HS spectrum with temperature. The splitting of the double-peak structure of the Fe L_3 edge in the HS spectra can not be fitted exactly in neither of the calculations. With CT the simulation of the pre and post L_3 resonance features in the HS spectra are improved.

References

- (S1) Stavitski, E.; de Groot, F. M. F. The CTM4XAS Program for EELS and XAS Spectral Shape Analysis of Transition Metal L Edges. *Micron* **2010**, *41*, 687 – 694.

2.7 (Paper #4) Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie an ultradünnen Filmen

Zur weiterführenden Charakterisierung der elektronischen Struktur von vakuumdeponierten Filmen von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Lutz Kipp temperaturabhängige Valenzbandspektroskopie durchgeführt. Die erhaltenen Spektren wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie auf BP86/tzvp-Niveau diskutiert, um die spektrale Veränderung bei 2.4 eV unter Temperaturerniedrigung und Einfluss von Licht der Wellenlänge 532 nm dem High-Spin bzw. Low-Spin Zustand zuordnen zu können. Der thermische Spinübergang des 7 nm dünnen Films von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf Au(111) wurde mit einem 480 nm dicken Film sowie dem Volumenmaterial verglichen. Erstmalig wurde der Einfluss der Helium-Dampflampe auf den Spinzustand des Komplexes bei tiefen Temperaturen beobachtet. Dieser Effekt, dem literaturbekannten LIESST und SOXIESST angelehnt, wurde als *Vacuum-UV Light Induced Excited Spin State Trapping* (VUVIESST) bezeichnet. Des Weiteren wurde die Kinetik der thermischen Relaxation T_{LIESST} von *meta*-HS $\rightarrow$ LS unter variierenden Photonenfluss einer externen Lichtquelle mit der Wellenlänge von 532 nm diskutiert und aufgezeigt, dass mit steigendem Photonenfluss die Relaxationstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben werden kann.

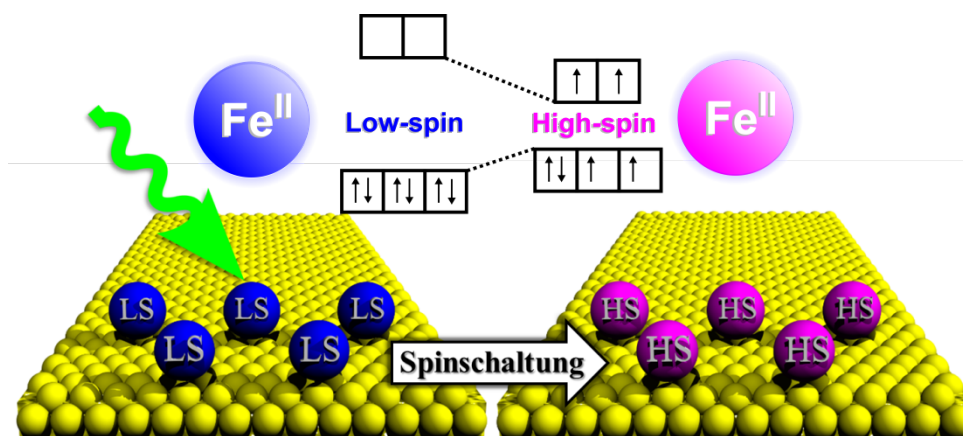


Abbildung 34: Schema der Spinschaltung von molekularen Einheiten auf Gold mittels Einwirkung von einer externen Lichtquelle (grüner Pfeil). Ausgehend von Molekülen im diamagnetischen Low-Spin Zustand wird in den High-Spin Zustand geschaltet.

Die Ergebnisse wurden in dem Fachjournal *Angewandte Chemie* im Jahre 2014 veröffentlicht.⁶⁵ Der Eigenanteil umfasst die Synthese, Relaxationsexperiment in einem 480nm dicken Film, Interpretation der Messergebnisse, Co-Autorenschaft bei der Manuskripterstellung.

⁶⁵ E. Ludwig, H. NAGGERT, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, F. Tuczek *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3063–3067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3019–3023.

Fe^{II}-Spincrossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV-Licht**

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp* und F. Tuczek*

Abstract: Die elektronische Struktur des Fe^{II}-Spincrossover-Komplexes [Fe(H₂bpy)₂(phen)], deponiert als ultradünner Film auf Au(111), wird mithilfe von UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) im High-Spin- und im Low-Spin-Zustand bestimmt. Dies ermöglicht es auch, den thermischen sowie den photoinduzierten Spinübergang in diesem System zu verfolgen. Der Komplex wird ebenfalls durch Bestrahlung mit Vakuum-UV-Licht in den metastabilen High-Spin-Zustand überführt. Relaxationsraten nach Photoanregung werden als Funktion der Temperatur bestimmt. Sie zeigen einen Übergang von thermisch aktiviertem zu Tunnelverhalten und sind zwei Größenordnungen höher als im Volumenmaterial.

Die Miniaturisierung elektronischer Bauelemente ist eine wichtige Triebkraft für die Reduzierung der Größe funktionaler Elemente auf die Größe einzelner Moleküle. Ein Modellsystem funktionaler Moleküle mit potenziellen Anwendungen in Nanoelektronik und Spintronik, dessen elektrische, magnetische, strukturelle oder optische Eigenschaften durch externe Stimuli verändert werden können, sind Spincrossover(SCO)-Komplexe, bei denen Fe^{II} die größte Zahl Beispiele aufweist. Abhängig von der Natur und der Stärke der umgebenden Liganden kann das Zentralion in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen vorkommen, „Low Spin“ (LS, $S=0$) und „High Spin“ (HS, $S=2$).^[1–4]

Hier wird der Fe^{II}-Komplex [Fe(H₂bpy)₂(phen)] (**1**; H₂bpy = 1,2-Bis(pyrazolyl)borat, phen = 1,10'-phenanthrolin; siehe Abbildung 1, links) untersucht. Diese Verbindung zeigt einen thermischen Spinübergang bei $T_{1/2} \approx 164$ K (Abbil-

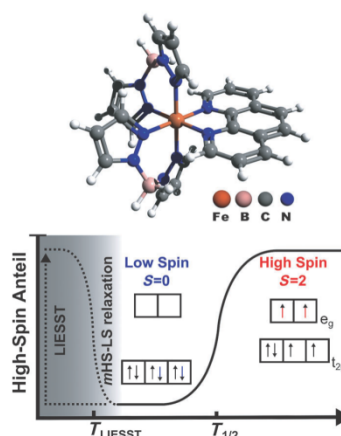


Abbildung 1. Schematische Darstellung von **1** und des Fe^{II}-High-Spin-Anteils gegen die Temperatur mit LIESST-Effekt; die jeweiligen Konfigurationen der Fe-d-Elektronen sind angegeben.

dung 1, rechts). Unterhalb von $T_{\text{LIESST}} = 43$ K kann der Komplex durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 532 nm in einen metastabilen HS-Zustand (mHS-Zustand) geschaltet werden.^[5] Dieser Effekt ist als „light-induced excited spin-state trapping“ (LIESST) bekannt.^[6–8] Die Lebensdauer des metastabilen HS-Zustands ist bei Temperaturen weit unterhalb von T_{LIESST} sehr lang, fällt aber mit steigender Temperatur stark ab, wodurch bei $T = T_{\text{LIESST}}$ Relaxation in den LS-Grundzustand erfolgt (Abbildung 1, rechts).^[2]

In Volumenmaterialien ist der LIESST-Effekt gut untersucht.^[9,10] Die erfolgreiche Vakuumdeposition von **1** und dem verwandten Komplex [Fe(H₂bpy)₂(bipy)] (**2**; bipy = 2,2'-Bipyridin)^[11,12] eröffnete die Möglichkeit, diesen Effekt auch in lösungsmittelfreien Filmen mithilfe von Methoden zu untersuchen, die Ultrahochvakuum-Bedingungen erfordern, z.B. UV-^[13] und Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder inverse Photoemission.^[14] Kürzlich wurden dünne Filme von **1** und **2** auch mit Rastertunnelmikroskopie^[15–17] und Röntgenabsorptionsspektroskopie^[18–20] untersucht, und elektroneninduzierte Spinschaltung wurde für **1** demonstriert.^[15,16] Detaillierte Untersuchungen der elektronischen Valenzbandstrukturen von **1** und **2** fehlen allerdings. Dies gilt auch für die Dynamik der photoangeregten Spinzustände dieser Systeme in ultradünnen Filmen. Eine Studie hat jüngst ge-

[*] E. Ludwig, Dr. M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Quer, Dr. K. Rossnagel, Prof. Dr. L. Kipp
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: kipp@physik.uni-kiel.de
Homepage: www.ieap.uni-kiel.de/surface/ag-kipp
H. Naggert, Dr. A. Bannwarth, Prof. Dr. F. Tuczek
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
24098 Kiel (Deutschland)
E-Mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de
Homepage: www.ac.uni-kiel.de/tuczek

[**] Wir danken T. Riedel und den Mitarbeitern von Petra III am DESY für technische Hilfe sowie Dr. L. Carella und Prof. Dr. E. Rentschler (Mainz) für magnetische Messungen unter Bestrahlung. Diese Arbeit wurde unterstützt von der DFG im Rahmen des SFB 677 und vom BMBF über die Projekt-Nr. 05K10FK1.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307968> zu finden.

zeigt, dass die Spinübergangstemperatur und die Relaxationsdynamik des metastabilen HS-Zustands von Fe^{II} in nanokristallinen und amorphen Proben sehr unterschiedlich sein können.^[21]

Hier präsentieren wir die Ergebnisse einer UV-Photoelektronenspektroskopie(UPS)-Untersuchung der elektronischen Struktur und des lichtinduzierten Schaltverhaltens von **1** in vakuumdeponierten ultradünnen Filmen. Die dynamische Population des metastabilen HS-Zustands wird unter permanenter Bestrahlung mit verschiedenen Laserintensitäten verfolgt, um mHS- zu LS-Relaxationsraten bei Temperaturen unterhalb von, ungefähr bei und oberhalb von $T_{\text{LIESST}}(\mathbf{1}) = 43 \text{ K}$ zu bestimmen.

Die elektronische Struktur einer dünnen Schicht von **1**, bestimmt mit UPS, und ein Vergleich mit Spektren, die aus DFT-Rechnungen erhalten wurden, sind in Abbildung 2 ge-

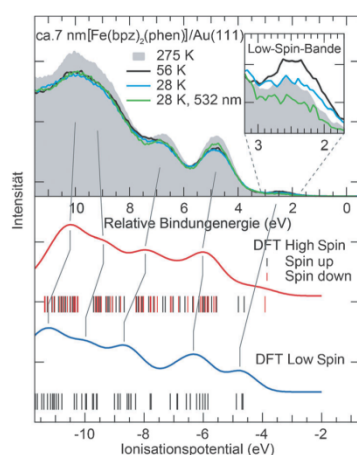


Abbildung 2. Oben: Valenzbandstruktur eines ultradünnen (ca. 7 nm) Films von **1** auf Au(111) bei 275 K (ausgefüllte graue Fläche), 56 K (schwarze Linie), 28 K (blaue Linie) und 28 K mit zusätzlicher Bestrahlung bei 532 nm (grüne Linie). Die Photonenenergie für Photoemission war 21.22 eV. Der Einschub zeigt die LS-Bande bei 2.4 eV Bindungsenergie. Unten: Vertikale Linien entsprechen Ionisierungsenergien aus Molekülorbitalen, die aus DFT-Rechnungen für den HS- und LS-Fall erhalten wurden. Resultierende theoretische Spektren sind blau für den LS- und rot für den HS-Zustand. Dunkelgraue Linien zeigen grobe Korrelationen zwischen den berechneten und den experimentellen Banden der Valenzbandstruktur.

zeigt (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen). Der obere Teil von Abbildung 2 zeigt die elektronische Valenzbandstruktur eines ultradünnen Films (Dicke ca. 7 nm) von **1** auf Au(111); dies entspricht 5–6 Molekülschichten, wenn eine Größe von $1.4 \text{ nm} \times 0.76 \text{ nm}$ des Einzelmoleküls angenommen wird.^[16] Die Spektren enthalten einige breite Banden bei Bindungsenergien von 2.4, 4.8 und 6.8 eV sowie eine sehr breite Bande, die um etwa 9.6 eV zentriert ist. Ein Vergleich der Spektren nahe Raumtemperatur sowie bei 56 und bei 28 K zeigt keine signifikanten Änderungen der

elektronischen Struktur. Zusätzliche Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 532 nm bei 28 K scheint ebenfalls einen geringen Einfluss zu haben. Eine genauere Untersuchung des Signals bei einer Bindungsenergie von ca. 2.4 eV zeigt allerdings eine Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur und von einer Bestrahlung bei 532 nm (siehe Einschub in Abbildung 2). Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zur Korrektur von Aufladungseffekten der Probe wurde die Energieachse der Spektren auf die Bindungsenergie der Bande bei 4.8 eV kalibriert.

Der untere Teil von Abbildung 2 zeigt Spektren, die aus DFT-Rechnungen auf BP86/tzvp-Niveau erhalten wurden.^[15,22] Die berechneten Ionisierungsenergien sind als vertikale Linien unterhalb der jeweiligen Spektren eingezeichnet. Die theoretischen Spektren wurden unter Annahme eines Gaußprofils gleicher Intensität und Linienbreite für jeden Übergang simuliert. Polarisations- und matrixelementabhängige Effekte wurden nicht berücksichtigt. Insgesamt geben die berechneten Spektren die Struktur der gemessenen Spektren gut wieder. Eine grobe Zuordnung zwischen experimentellen und berechneten Banden ist durch dunkelgraue Linien gekennzeichnet.

Ein klarer Unterschied der theoretischen Spektren zwischen den beiden Spinzuständen kann bei Ionisierungsenergien von ungefähr 4.5 eV beobachtet werden. Im LS-Zustand führen die drei doppelt besetzten t_{2g} -Orbitale zu einem deutlich sichtbaren Signal bei 4.5–5 eV, das im Folgenden als „Low-Spin-Bande“ bezeichnet wird. Aufgrund der Spinpolarisation sind die d-Orbitale im HS-Zustand über einen viel größeren Energiebereich verteilt, und im Bereich der Low-Spin-Bande wird wesentlich weniger spektrale Intensität vorhergesagt. Experimentell führt ein Absinken der Proben temperatur von 275 auf 56 K zu einer Intensitätszunahme der LS-Bande (Abbildung 2, Einschub). Bei weiterem Abkühlen auf 28 K wird allerdings eine Intensitätsabnahme beobachtet, und Bestrahlung mit 532-nm-Licht bei 28 K führt zu einer weiteren Reduzierung der Intensität der LS-Bande.

Eine detailliertere Untersuchung dieser Phänomene ist in Abbildung 3 gezeigt, in der die Intensität der LS-Bande gegen die Proben temperatur während der Abkühlung der Probe und unter zusätzlicher Bestrahlung der Probe mit Licht von 532 nm Wellenlänge bei 28 K aufgetragen ist. Eine aus einem exponentiell abfallendem Untergrund und einem Gaußprofil zusammengesetzte Funktion wurde für die Anpassung an die Temperaturabhängigkeit der LS-Bandenintensität verwendet. Der Einschub in Abbildung 3 zeigt die gaußförmige Anpassungskomponente als schattierte Fläche.

Beim Abkühlen der Probe wird zunächst ein Intensitätsanstieg der LS-Bande im Bereich von ca. 180 bis etwa 60 K beobachtet. Dieses Verhalten spiegelt einen thermischen Spinübergang vom HS- zum LS-Zustand wider. Weiteres Abkühlen führt dann zu einer Abnahme der Intensität auf Raumtemperaturniveau mit einer Übergangstemperatur von ca. 50 K, wie es bei einer Population des mHS-Zustands zu erwarten ist. Dieser Übergang wird vermutlich durch die Vakuum-UV(VUV)-Bestrahlung der Probe induziert, analog zur optischen Anregung von **1** in den mHS-Zustand, die bei ungefähr derselben Temperatur erfolgt.^[5] Der VUV-induzierte Prozess führt allerdings nicht zu einem vollständigen

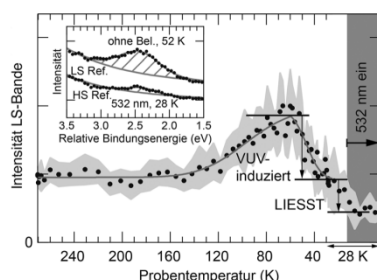


Abbildung 3. Entwicklung der LS-Bandenintensität während Abkühlung der Probe, ermittelt durch Anpassen einer gaußförmigen Funktion. Die Gaußkomponente ist im Einschub für Spektren bei 52 und bei 28 K unter Beleuchtung als schattierte Fläche dargestellt. Die grau schattierte Fläche rechts zeigt die Fehlergrenzen, die für die Anpassungsprozedur erhalten wurden; dunkelgraue Linien zeigen die Intensitätsentwicklung insgesamt. Änderungen der Intensität durch VUV-induzierte und LIESST-Effekte sind durch Pfeile angedeutet. Die grau schattierte Fläche zeigt Ergebnisse unter Bestrahlung bei 532 nm.

Übergang vom LS- in den HS-Zustand, da zusätzliche Bestrahlung der Probe bei 28 K mit einem 532-nm-Laser eine weitere Intensitätsabnahme der LS-Bande bewirkt (dunkelgraue Fläche in Abbildung 3). Wir nehmen an, dass sich nun alle Moleküle mit aktiven Zentren im HS-Zustand befinden (Low-Spin-Anteil $\gamma_{LS} \approx 0$). Wichtig ist, dass der thermische Spinübergang in unserem Film von **1** offenbar bei einer sehr viel niedrigeren Temperatur als im Volumenmaterial (165 K)^[5,9] erfolgt und dass das Spinübergangsverhalten sehr viel gradueller ist. Dies scheint mit der Regel übereinzustimmen, dass der Spinübergang in nanokristallinen oder amorphen Proben weniger steil ist und bei tieferen Temperaturen als in kristallinen Volumenmaterialien beobachtet wird.^[21]

Die Beobachtung, dass die Intensität der LS-Bande bei 28 K durch Beleuchtung der Probe mit einem Laser herabgesetzt wird, veranlasste uns dazu, den Einfluss einer kontinuierlichen Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm auf das Spingleichgewicht in ultradünnen Filmen von **1** detaillierter zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4 gezeigt, wobei der LS-Anteil γ_{LS} beobachtet unter Bestrahlung der Probe mit verschiedenen Intensitäten, gegen die Temperatur aufgetragen ist. Der Laser wurde auch für kurze Zeitintervalle bei 28 K ausgeschaltet. Eine repräsentative Spinübergangskurve ohne Laserbestrahlung ist als Referenz gezeigt (grau ausgefüllte Kurve in Abbildung 4). Die Intensität der LS-Bande wurde wie in Abbildung 3 gezeigt bestimmt. Für die Ermittlung des LS-Anteils wurde die Restintensität der LS-Bande im HS-Zustand berücksichtigt (siehe Hintergrundinformationen). Die Punkte, bei denen eine stationäre Population des mHS-Zustands von 50 % vorliegt ($\gamma_{LS} = 0.5$), werden als Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen $T_{1/2}^{SS}$ (SS = Stationärzustand) definiert. Ohne zusätzliche Bestrahlung wird ein Wert von $T_{1/2}^{SS} = 37$ K beobachtet. Permanente Bestrahlung der Probe mit 532-nm-Licht verschiebt $T_{1/2}^{SS}$ zu höheren Temperaturen, abhängig von der Intensität der Strahlung. Mittelung

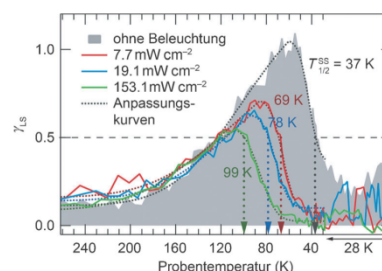


Abbildung 4. Low-Spin-Anteil gegen Temperatur als Funktion einer permanenten Bestrahlung mit verschiedenen Intensitäten bei 532 nm. Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen $T_{1/2}^{SS}$ sind durch gepunktete vertikale Pfeile angegeben. Die grau schattierte Fläche zeigt das Resultat einer Messung ohne Bestrahlung.

Tabelle 1: Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen und lichtinduzierte SCO-Anregungsraten berechnet aus den Laserintensitäten.

Spinübergangstemperatur $T_{1/2}^{SS}$ [K]	Laserintensität [mW cm^{-2}]	Anregungsrate k_{ex} [s^{-1}]
37	0 (nur VUV-Anr.)	5.8×10^{-3}
69	7.7	0.3
78	19.1	0.7
99	153.1	5.6

über mehrere Messungen mit jeweils derselben Laserintensität führt zu Stationärzustand-Spinübergangstemperaturen von 69 K bei 7.7 mW cm^{-2} , 78 K bei 19.1 mW cm^{-2} und 99 K bei 153.1 mW cm^{-2} (Tabelle 1). Die Auftragung von $T_{1/2}^{SS}$ gegen die Laserintensität zeigt eine logarithmische Abhängigkeit (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Anzumerken ist, dass das Signal-zu-Rauschverhältnis mit zunehmender Laserintensität steigt. Nach Abschalten des Lasers bei niedrigen Temperaturen relaxiert die Intensität der LS-Bande innerhalb der Aufzeichnungsdauer eines Photoelektronenspektrums (ca. 130 s) auf etwa Raumtemperaturniveau, und Wiederaufnahme der Laserbestrahlung führt zu einer Abnahme der Intensität auf den vorher beobachteten Wert.

Die Verschiebung der Spinübergangstemperaturen unter permanenter Laserbestrahlung kann durch eine stationäre Gleichgewichtspopulation des metastabilen HS-Zustands oberhalb von T_{LIESST} aufgrund eines hohen Photonenflusses erklärt werden. Eine lichtinduzierte Verschiebung von T_{LIESST} zu höheren Temperaturen wurde bereits für kristalline Fe^{II} -SCO-Komplexe im Zusammenhang mit einer lichtinduzierten thermischen Hysterese (LITH) beobachtet.^[25,26] Suszeptibilitätsmessungen unter permanenter Bestrahlung zeigen, dass dieser Effekt für Volumenproben von **1** ebenfalls existiert (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Im dünnen Film von **1** wird allerdings keine Hysterese beobachtet, da die Intensität-Temperatur-Kurven für die LS-Bande im Aufheizmodus ähnlich zu denjenigen sind, die im Abkühlungsmodus erhalten wurden (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen).

In Tabelle 1 sind Anregungsraten k_{ex} , berechnet aus den Raten der einfallenden Photonen, ebenfalls aufgeführt. Diese Werte wurden aus einem Wirkungsquerschnitt von $1.37 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ für Anregung mit 532-nm-Licht^[12] und einer Quanteneffizienz von ca. 1 für die lichtinduzierte Population des metastabilen HS-Zustands erhalten (siehe Hintergrundinformationen).^[27] Der Stationärzustand-High-Spin-Anteil unter kontinuierlicher Bestrahlung als Funktion von k_{ex} und der HS→LS-Relaxationsrate k_{HL} ist gegeben durch Gleichung (1).^[21]

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 1 - \gamma_{\text{LS}}^{\text{ss}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}}} \quad (1)$$

Daher ist $k_{\text{HL}} \approx k_{\text{ex}}$ bei $T_{1/2}^{\text{ss}}$, wo $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = \gamma_{\text{LS}}^{\text{ss}} \approx 0.5$ ist. Die LS→HS-Anregungsraten k_{ex} aus Tabelle 1 können folglich mit den HS→LS-Relaxationsraten k_{HL} gleichgesetzt werden. Eine Auftragung der auf diese Weise bestimmten Relaxationsraten k_{HL} gegen $1/T$ ist in Abbildung 5 gezeigt. Zum

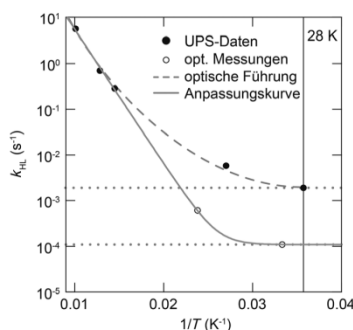


Abbildung 5. Arrhenius-Diagramm der HS→LS-Relaxationsraten aus Messungen unter permanenter Bestrahlung. Gefüllte Kreise zeigen Daten aus UPS-Messungen, offene Kreise solche aus UV/Vis-Absorptionsspektroskopie an einem 480 nm dicken Film. Die durchgezogene graue Linie zeigt eine Anpassung, die aus einer Überlagerung eines Tunnelprozesses und eines aktivierten Prozesses mit $E_a = 469 \text{ cm}^{-1}$ und $A = 4.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ resultiert. Eine gestrichelte graue Kurve fungiert als Sichtlinie. Gepunktete graue Linien zeigen die minimalen Relaxationsraten für den dünnen Film unter VUV-Bestrahlung ($1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) und den 480 nm dicken Film (ca. 10^{-4} s^{-1}).

Vergleich sind aus optischen Messungen an einem 480 nm dicken Film von **1** (siehe Abbildung S5 der Hintergrundinformationen) gewonnene Relaxationsraten mit eingezeichnet. Wichtig ist, dass die Zerfallskurven dieser Filme nach Anregung mit 532-nm-Licht monoexponentielles Verhalten zeigen (siehe Abbildung S6 der Hintergrundinformationen), im Unterschied zu solchen, die für das Volumenmaterial von **1** erhalten wurden und das Vorhandensein kooperativer Wechselwirkungen anzeigen.^[5]

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich, können die Hochtemperatur-Relaxationsraten, die mit UPS an ultradünnen Filmen von **1** ermittelt wurden (gefüllte Kreise), mit einem Arrhenius-Verhalten beschrieben werden, und Extrapolation

auf niedrige Temperaturen führt zu den Werten, die für einen 480 nm dicken Film mit UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt wurden ($k_{\text{HL}} = 10^{-3}$ – 10^{-4} s^{-1} ; offene Kreise). Eine Anpassung, die den Übergang von thermisch aktiviertem zu Tunnelverhalten simuliert, ist durch eine graue Kurve wiedergegeben, die zu einer Tieftemperaturgrenze für k_{HL} in vakuumdeponierten Filmen von **1** in der Größenordnung von ca. 10^{-4} s^{-1} führt. Dieser Wert ist ungefähr eine Größenordnung höher als die Tieftemperaturgrenze von k_{HL} im kristallinen Volumenmaterial von **1** (ca. 10^{-5} s^{-1}).^[5] Andererseits muss die Relaxationsrate im dünnen Film von **1** bei 28 K signifikant höher als der Dickfilmwert von 10^{-4} s^{-1} sein, da nach Abschalten des 532-nm-Lasers (d.h. nach einer Population des HS-Zustands zu 100%) der LS-Anteil innerhalb der Aufnahmedauer eines Photoelektronenspektrums (130 s) wieder auf einen Wert von etwa 0.25 steigt (Abbildung 4). Mit einem Wert von $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 0.75$ und der entsprechenden Relaxationskinetik (siehe Hintergrundinformationen) ergeben sich $k_{\text{HL}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{ex}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der angegebene Wert von k_{HL} kann als Untergrenze der Relaxationsraten in ultradünnen Filmen von **1** unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (d.h. unter kontinuierlicher VUV-Bestrahlung) angesehen werden, eine bzw. zwei Größenordnungen höher als im dicken Film bzw. im kristallinen Volumenmaterial von **1**.^[5] Der Wert von $k_{\text{ex}} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ entspricht einer Anregung vom LS- in den HS-Zustand durch die VUV-Bestrahlung. Dieser Wert von k_{ex} stimmt mit dem von k_{HL} bei $T_{1/2}^{\text{ss}} = 37 \text{ K}$ überein, wo ein dynamisches Spingleichgewicht mit $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 0.5$ unter kontinuierlicher VUV-Bestrahlung vorliegt (Abbildung 4, „dunkle Probe“, und Tabelle 1). Die scheinbar gute Übereinstimmung zwischen dieser Spinübergangstemperatur und $T_{\text{LIESST}} = 43 \text{ K}$, bestimmt für **1** nach optischer Anregung im Volumen (siehe oben), ist daher zufällig. Tatsächlich sind die Anregungsmechanismen und die Relaxationszeiten in diesen beiden Fällen sehr verschieden.

Es lässt sich feststellen, dass die UV-Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung der elektronischen Struktur und des thermischen sowie lichtinduzierten Spinübergangsverhaltens von **1** in ultradünnen Filmen auf Au(111) geeignet ist. Unsere Ergebnisse zeigen, dass Spinschaltung von Fe^{II} -Komplexen in solchen Systemen möglich ist, allerdings mit signifikant höheren Relaxationsraten als im Volumen. Die Photoelektronenspektren eines ca. 7 nm dünnen Films von **1** lassen sich mit DFT-Rechnungen des Komplexes in der Gasphase reproduzieren, was darauf hindeutet, dass die auf der Au(111)-Oberfläche deponierten Moleküle intakt geblieben sind. Die Bestimmung der Intensität der LS-Bande in den Photoelektronenspektren ergibt Übergangstemperaturen $T_{1/2}$ für den thermischen Spinwechsel, die signifikant niedriger als im Volumen (164 K) sind. Zum ersten Mal konnte ein quantitativer lichtinduzierter Spinwechsel für einen Fe^{II} -Komplex in einer dünnen Schicht auf Gold erzielt werden. Weiterhin wurden für ein solches System Relaxationsraten ermittelt. Ohne zusätzliche Laserbestrahlung wird ein VUV-induzierter Spinübergang (VUV-induced excited spin state trapping, VUVIESST) beobachtet; die entsprechende Stationärzustand-Spinübergangstemperatur $T_{1/2}^{\text{ss}}$ ist 37 K. Permanente Bestrahlung mit einem 532-nm-Laser verschiebt

$T_{1/2}^{SS}$ zu höheren Temperaturen, was durch eine Konkurrenz zwischen (T -abhängiger) HS→LS-Relaxation und (intensitätsabhängiger) LS→HS-Anregung erklärt werden kann. Die Relaxationsraten k_{HL} zeigen einen Übergang von Arrhenius-Verhalten zu Tunneln. Eine Tieftemperaturgrenze für k_{HL} in dünnen Filmen scheint der Wert von ca. 10^{-3} s^{-1} zu sein, der ein bis zwei Größenordnungen höher als die im dicken Film bzw. im Volumen beobachteten Werte liegt.

Ohne Laserbestrahlung wird der mHS-Zustand durch Bestrahlung der Probe mit Photonen der Energie 21.22 eV bevölkert. Ähnlich zu den durch harte oder weiche Röntgenstrahlung induzierten Spin-State-Trapping-Effekten^[24,25] können Sekundärelektronen, die während des Photoemissionsprozesses angeregt werden, durch inelastische Streuprozesse Energie auf die Fe^{II}-Komplexe übertragen, was zur Population des mHS-Zustands führt. In unserem Fall ist dieser Effekt allerdings viel schwächer, da der Photonenfluss einer VUV-Laborquelle mehrere Größenordnungen niedriger als bei Synchrotron-Strahlungsquellen ist.

Eingegangen am 10. September 2013,
veränderte Fassung am 20. November 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

Stichwörter: Dünne Filme · Molekulare Schalter ·
Spincrossover · Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

- [1] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition-Metal Compounds*, Bd. I–III, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2004.
- [2] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [4] T. Mahfoud, G. Molnár, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 053307.
- [5] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J.-F. Létard, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- [6] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [7] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [8] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [9] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [10] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [11] S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [12] H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
- [13] M. Kamada, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phase Transitions* **2002**, *75*, 847–853.
- [14] X. Zhang, T. Palamarciuc, P. Rosa, J.-F. Létard, B. Doudin, Z. Zhang, J. Wang, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23291–23296.
- [15] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
- [16] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3796.
- [17] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, O. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [18] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli, P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [19] J.-J. Lee, H.-S. Sheu, C.-R. Lee, J.-M. Chen, J.-F. Lee, C.-C. Wang, C.-H. Huang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5742–5747.
- [20] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [21] P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot, A. Hauser, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7279–7282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7139–7142.
- [22] In Lit. [16] wurde das Funktional/die Basis fälschlich als tppsh/tzvp angegeben.
- [23] D. Collison, C. D. Garner, C. M. McGrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, E. Sinn, N. A. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4371–4376.
- [24] G. Vankó, F. Renz, G. Molár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5400–5403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [25] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jętic, J. G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, *6*, 183–193.
- [26] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [27] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155–198.



Supporting Information

© Wiley-VCH 2014

69451 Weinheim, Germany

Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light**

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, and F. Tuczek**

ange_201307968_sm_miscellaneous_information.pdf

1. Experimental details of the photoemission experiments

The Au(111) substrate has been carefully prepared by several cycles of Ar-sputtering with an acceleration voltage of 2 kV and annealing to ≈ 500 °C by back-side electron bombardment. The surface quality was monitored by measuring the characteristic surface state of the Au(111) surface at room temperature. Molecules were evaporated from a Knudsen cell (Chell Instruments) at ≈ 90 °C onto the clean gold substrate with the substrate at room temperature. During a typical deposition the pressure inside the deposition chamber rose from $\approx 2 \cdot 10^{-9}$ mbar to $\approx 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

The photoemission experiments were performed with our angle resolving photoelectron spectrometer ASPHERE III at DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) employing a hemispherical electron analyser (VG Scienta R4000) at a base pressure of below $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. The UPS measurements were performed with a monochromatized He gas-discharge source (photon energy 21.22 eV). A total energy resolution of 20 meV was achieved. The position of the Fermi level was determined with the clean gold sample. The base pressure inside the analysis chamber was $\approx 2.7 \cdot 10^{-10}$ mbar. All photoelectron spectra were measured with an emission angle of 9° and a parallel detection of $\pm 13^\circ$. The photoelectron spectra of the thin molecular film did not show any energy dispersion and we therefore averaged over an emission angle range of 16° to get a more favorable signal-to-noise ratio.

The samples were cooled and heated with rates of ≈ 3 K/min between room temperature and ≈ 100 K and below 1 K/min from 28 – 100 K. Photoelectron spectra were recorded continuously during sample cooling and heating with the acquisition of one spectrum taking about 130 s.

To investigate the irradiation-induced spin-state modifications we used a laser module with a wavelength of 532 nm and an output power of 50 mW (Picotronic GmbH). The laser beam was collimated to a diameter of 6 mm, leading to a maximum power density of ≈ 155 mW/cm² at the sample surface. Absorptive neutral density filters with transmissions in the range of 0.5 – 0.05 were used to reduce the laser intensity for the flux-dependent measurements.

To account for the sample charging and shifts during laser irradiation as well as for better visibility, the energy axis of each spectrum was calibrated to the position of the feature at a binding energy of 4.5 eV. Hence, all energies in the present work are given as “relative binding energy”.

Density functional theory (DFT) calculations were performed on a BP86/tzvp level,[2,3] as described in ref. [4]. Photoelectron spectra were calculated from the DFT results by assigning gaussian profiles of equal intensity and a width of 700 meV to each molecular orbital.

2. Estimation of film thickness

The layer thickness was estimated by averaging the electron inelastic mean free path of several organic materials for a kinetic energy of 16.5 eV [1] and comparison of the adsorption from the photoemission intensity near the Fermi level of the bare substrate and a typical deposition. We obtain $\lambda_{\text{IMFP}} = 18.4$ Å and thus a layer thickness of 6 – 8 nm.

A film thickness of 7 nm corresponds to 5 ML based on the molecular unit cell dimension of 1.4 nm x 0.76 nm determined from STM measurements [4]. We note that one unit cell contains two molecules.

3. Calculation of LS fraction

The intensity of the LS feature was fitted with a single Gaussian profile with an exponentially decaying background. To account for sample quality and aging the temperature-dependent intensity curves were rescaled to similar values in the temperature range from 300 K to 120 K. This procedure is based on the assumption that the intensities of the LS feature are not influenced by optical irradiation in this temperature interval.

Assuming that the maximum intensity I_{LS} observed at 52 K in the dark sample can be assigned to the LS state and the residual intensity at 28 K under irradiation with 532 nm, I_{HS} , at the LS feature position can be assigned to the HS state. The HS and LS reference spectra are given as shown in Fig. 3 of the paper. With these references, the temperature-dependent intensity can be converted to the LS fraction of the molecular layer at a given temperature. A factor c is defined from the relation $I_{HS} = c \cdot I_{LS}$, $c < 1$. With these definitions, the LS feature intensity at a given temperature $I(T)$ is given by a superposition of both contributions multiplied by the respective HS and LS fractions:

$$I(T) = (1 - \gamma_{HS}) \cdot I_{LS} + \gamma_{HS} \cdot I_{HS}.$$

By replacing I_{HS} with I_{LS} and rewriting the equation to determine γ_{HS} , we obtain

$$\gamma_{HS} = \frac{I(T) - I_{LS}}{c \cdot I_{LS} - I_{LS}}.$$

Hence, the LS fraction is given by

$$\gamma_{LS} = 1 - \frac{I(T) - I_{LS}}{(c \cdot I_{LS}) - I_{LS}}.$$

The LS fractions shown in Figure 4 of the paper were obtained with $c = 0.09$.

4. Spin transition temperature as a function of laser intensity

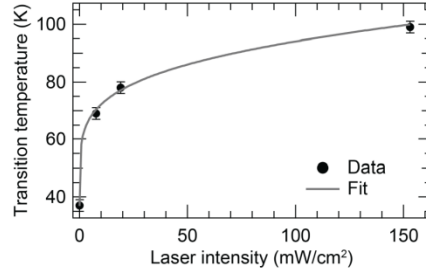


Fig. S1. LIESST transition temperatures for varying 532 nm laser intensities. Data points are shown as black circles, an exponential fit to the data is illustrated by a grey line.

At the spin transition temperature we have (cf main text):

$$k_{\text{HL}} = k_{\text{ex}} = k.$$

Based on the Arrhenius equation for k_{HL} and the dependence of k_{ex} on P_L , the transition temperature dependence on P_L is given by

$$T = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{A}{k}}, \quad k = \frac{P_L}{h \cdot \frac{c}{532 \text{ nm}}} \cdot \sigma,$$

P_L being the laser intensity, σ the optical absorption cross section (see below), h the Planck constant, c the speed of light, and R the gas constant.

From the fit, the activation energy is determined to $E_A = 232 \text{ cm}^{-1}$ and the pre-exponential factor to $A = 4.7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, which approximately corresponds to the fit result from the Arrhenius plot shown in Fig. 5 of the paper.

5. Magnetic susceptibility of Fe(bpz)₂(phen) (**1**) under permanent irradiation

The magnetic susceptibility data of all compounds was collected in a temperature range of 2 – 300 K (at 2 K/min) on microcrystalline powder samples with a SQUID magnetometer (MPMS-7, Quantum Design) and a magnetic field strength of 1 T.

Experimental susceptibility data were corrected for the underlying diamagnetism using Pascal's constants. The temperature dependent magnetic contribution of the sample holder was experimentally determined and subtracted from the measured susceptibility data. Photomagnetic measurements were performed using a Melles Griot 35KAP431 LASER ($\lambda = 520$ nm, 10 mW) and fiber optics to couple the irradiation into the cavity of the SQUID magnetometer.

Figure S2 shows the magnetic susceptibility of a thin powder layer of **1**.

After 60 min of irradiation at 5 K a saturation value of $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is obtained. Heating of the sample without further irradiation yields a *meta*-HS to LS transition temperature of $T_{\text{LIESST}} = 42$ K. Continuous irradiation leads to an increase of $\chi_m T$ and a small shift of the transition temperature, which can now be determined to be 45 K.

During cooling with continuous irradiation from 100 K to 5 K a reduced maximum value of $\chi_m T$ is achieved at significantly lower temperatures. A temperature scan rate of 2K/min was used. We note that Palamarcu et al. have also reported a shift of T_{LIESST} under continuous irradiation.[5]

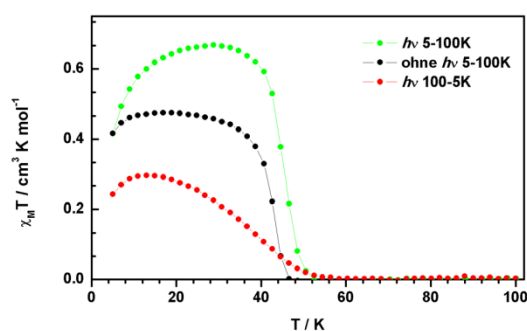


Fig S2. Magnetic susceptibility of Fe(bpz)₂(phen) without irradiation (black) and with irradiation (green) upon heating from 5 K to 100K. In red, data under irradiation upon cooling from 100K to 5 K.

6. Cooling and Heating curves

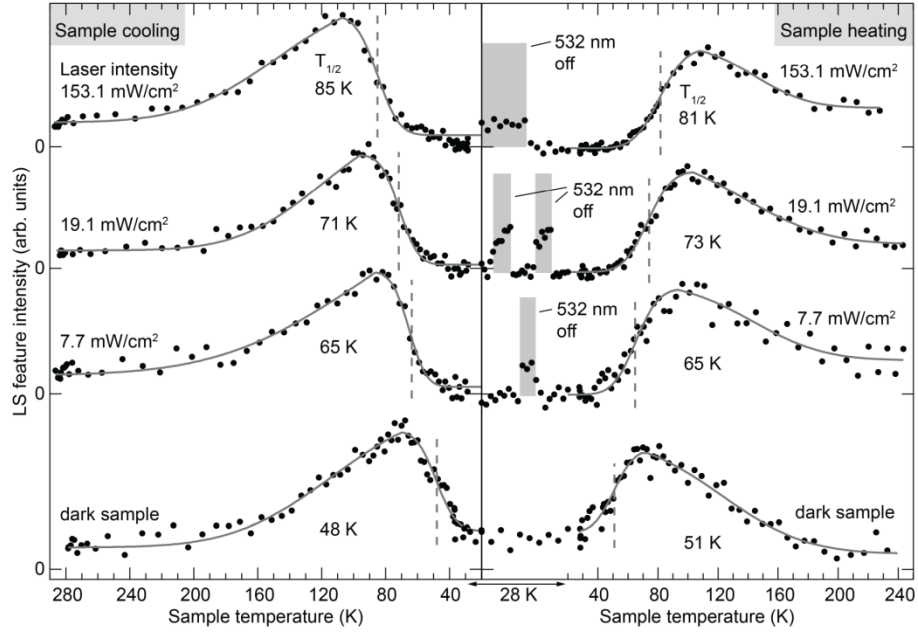


Figure S3. Intensity of the low spin feature during sample cooling and heating as well as under permanent irradiation with varying intensities of 532 nm light. Points of inflection in the regions of decreasing intensity due to population of the mHS state are indicated by dashed vertical lines; corresponding temperatures are also indicated, being very similar for cooling and heating curves. The data indicates the absence of a hysteresis. Grey shaded areas illustrate measurements without additional irradiation.

7. Absorption cross section for optical excitation

The absorption cross section is based on

$$\sigma = \ln(10) \cdot \frac{1000}{N} \cdot \varepsilon = 3.81 \cdot 10^{-21} \cdot \varepsilon \quad (1)$$

from ref [6,7].

The extinction coefficient ε is given by

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d} \quad (2)$$

and the extinction $E_{\text{max, 513nm}}^{\text{LS}} = 0.76759$ is given from the UV/Vis spectrum of a 480 nm layer of $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ on quartz glass:

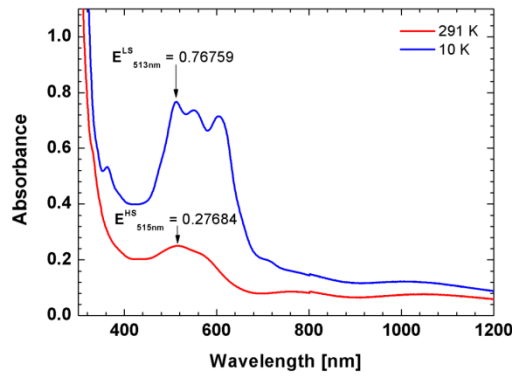


Fig S4. UV/Vis spectrum of $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ at 291 K (red) and 10 K (blue).

The concentration c is 4.44 mol/l based on the approximation

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (3)$$

with radius $r = 7.5$ mm from the quartz glass diameter of 15 mm and layer thickness $h = 480$ nm. The number of molecules on the quartz glass was calculated with a molecular height of 0.76 nm and an area per molecule of 0.532 nm^2 . [4]

With Eqs. (2) and (1) one obtains $\varepsilon = 3603 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $\sigma = 1.37 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

8. LIESST relaxation in 480 nm thick films

The relaxation behaviour at two temperatures was monitored by UV/Vis absorption spectroscopy. Conversion to the *m*HS state was achieved by irradiation with 519 nm (3xLED, 240 mW, Fa. LUXEOM LMXL-PM01-0080) for 5 min at 15 K. The relaxation to the LS state was investigated at 42 K and 30 K in a range from 0 to 2200 and 3000 seconds, respectively.

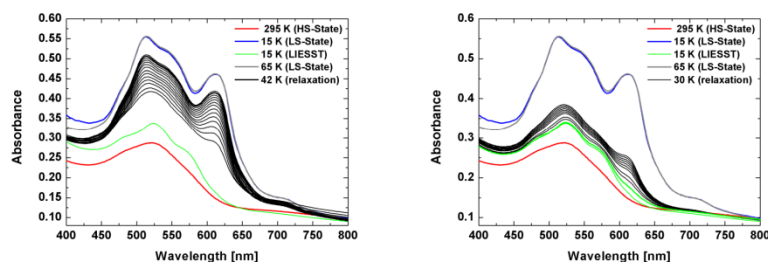


Fig. S5: HS-state at 295 K (Red), LS-state at 15K (Blue), *m*HS-state after illumination at 15 K (green), LS-state at 65 K (grey) and temperature dependence *m*HS-LS relaxation at 42 K and 30K (black).

The time dependence of γ_{HS} is shown in Figure S6.

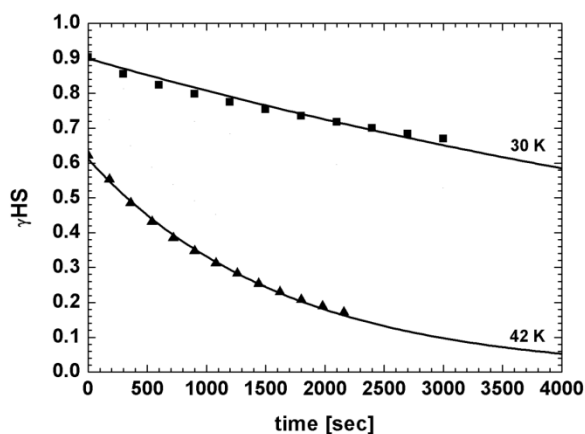


Fig. S6: Time dependence at various temperatures of γ_{HS} generated by light irradiation at 15 K.

The relaxation rates k are resulting from the approximation of a monomolecular decay and are summarized in Table S1.

Table S1: Relaxation rate k for 42 K and 30 K.

Temperature [K]	Relaxation rate [s^{-1}]	A_0
42	$6.1 \cdot 10^{-4}$	0.6
30	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.9

9. HS – LS relaxation kinetics at 28 K

The low temperature relaxation behaviour can be described as a process of simultaneous excitation by the VUV irradiation and HS-to-LS relaxation:

$$\frac{d\gamma_{\text{HS}}}{dt} = -(k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}) \cdot \gamma_{\text{HS}} + k_{\text{ex}}.$$

Integration of this differential equation with the condition $\gamma_{\text{HS}}(0) = 1$ leads to

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}} + \left(1 - \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}}\right) \cdot e^{-(k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}})t}.$$

The result shows that γ_{HS} reaches a steady-state value of

$$\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = \frac{k_{\text{ex}}}{k_{\text{HL}} + k_{\text{ex}}}$$

for $t \rightarrow \infty$, in agreement with Eq. (1) of the paper.

Since after switching off the 532 nm irradiation the LS fraction is found to return to a value of ~ 0.25 within the acquisition time of one spectrum (130s), we can estimate that

$k_{\text{ex}} + k_{\text{HL}} = 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. With $\gamma_{\text{HS}}^{\text{ss}} = 0.75$, the rates of k_{ex} and k_{HL} are $k_{\text{ex}} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{HL}} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

References

- [1] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1993**, 21, 165-176.
- [2] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [3] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6898– 6911.
- [4] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6262.
- [5] T. Palamarciuc, J.C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 9690–9695.
- [6] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4.
- [7] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd Ed.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006.

2.8 Charakterisierung von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$

Die Koordinationsverbindung $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ mit dem Zentralatom Zink(II) besitzt eine diamagnetische d^{10} -Elektronenkonfiguration und folglich keine ungepaarten Spins. Die Synthese erfolgte unter Substitution des Eisensalzes mit einem Zinksalz nach der Route von REAL *et al.*³⁵ Die Lagerung der methanolischen Reaktionslösung im Kühlschrank bei 5°C führte zu Einkristallen. Der Komplex $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ liegt monoklin mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle und der $C_{2/c}$ Punktgruppe vor (Abb. 35). Die Abstände zwischen dem Zentralatom Zink und dem Ligandendonatoratom Stickstoff $r(\text{Zn-N})$ liegen zwischen 2.14-2.21 Å und sind in der charakteristischen Größenordnung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ im High-Spin Zustand. Ausgewählte Bindungslängen aus der Einkristallstrukturanalytik sind in Tabelle 4 mit der berechneten Geometrie aus Dichtefunktionaltheorie aufgeführt. Die Geometrieoptimierung mittels BP86/tzvp-Niveau liefert eine Abweichung zur Einkristallstruktur von 0.2672 (RMSD). Insbesondere der Abstand zwischen dem Zentralatom Zink und dem Stickstoff des 1,10-Phenanthrolin weicht um 0.08 Å ab. Die vollständigen Messdaten der Einkristallstrukturanalytik sind im Anhang 6.1 aufgeführt.

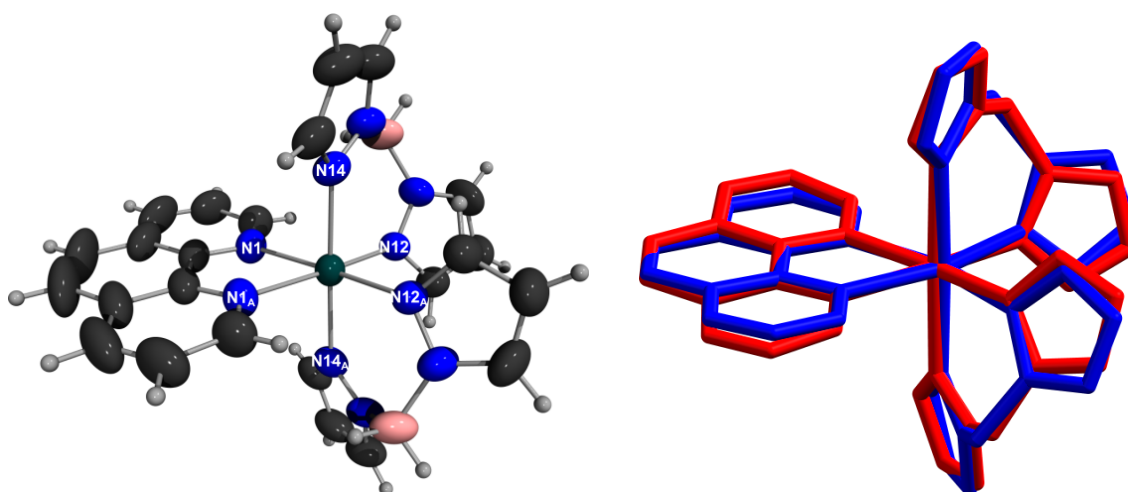


Abbildung 35: Einkristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ bei 293 K (links) mit den Farben für Zink (grün), Stickstoff (blau), Bor (oker), Kohlenstoff (schwarz) und Wasserstoff (grau). Überlagerung der berechneten Struktur auf BP86/tzvp-Niveau (blau) mit der Einkristallstruktur (rot).⁶⁶

Tabelle 4: Charakteristische Bindungslänge von $\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ aus der Einkristallstrukturanalytik und der DFT-Kalkulation mit BP86/tzvp.

Bindung	$r(\text{Zn-N})_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$r(\text{Zn-N})_{\text{calc}} / \text{\AA}$
Zn(1)-N(12)	2.1454(18)	2.147
Zn(1)-N(14)	2.1704(18)	2.200
Zn(1)-N(1)	2.2101(19)	2.292

⁶⁶ Überlagerung der Strukturen mittels der Software *Mercury 3.5.1* (Windows Version) von der CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre).

In Abbildung 36a-d sind die experimentellen und aus Einkristallstrukturdaten errechnete Pulverbeugungsdiagramme von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ aufgeführt. Die markanten Reflexe sind bei gleichen Winkeln und deuten darauf hin, dass zum Einen das Volumenmaterial aus der Synthese mit der Kristallstruktur isotyp sowie zum Anderen das $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ zueinander isotyp sind. Die Zinkverbindung lässt sich ebenfalls unter moderaten Bedingungen mittels physikalischer Gasphasendeponierung als Film auf ein Substrat abscheiden. Die IR-Schwingungsspektroskopie zeigt die prominenten BH-Valenzbanden im Volumenmaterial sowie im Film auf (Abb. 36e). Damit wäre eine vielversprechende Perspektive für die Anwendung von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ als Vorstufenmaterial für die Darstellung von N-dotiertem Zinkoxid mittels physikalischer Gasphasendeponierung und anschließender thermischer Reaktion gegeben.⁶⁷

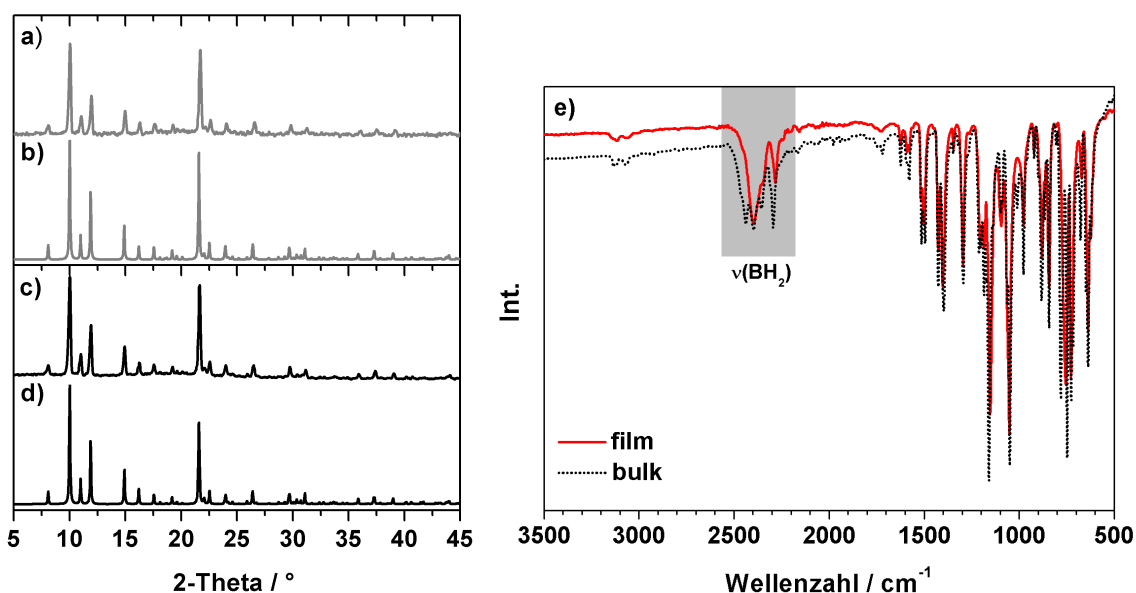


Abbildung 36: Pulverbeugungsdiagramme von mikrokristallinem $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ (a) und dem berechneten Diffraktogramm aus der Einkristallstruktur nach Real *et al.* (b) im direkten Vergleich mit $\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ (c) und dem berechneten Diffraktogramm (d) sowie die IR-Spektren des Volumenmaterials (e, schwarze Linie) und des Filmes (e, rote Linie).

Obwohl die vorliegende Verbindung vakuumdeponierbar ist, konnten keinen geordneten hochaufgelösten STM-Aufnahmen in der Arbeitsgruppe Berndt dargestellt werden. Ein 12 Å ultradünner Film auf Gold wurde mittels temperaturabhängiger Valenzbandspektroskopie von der Arbeitsgruppe Kipp untersucht. Die Elektronendichte der d-Orbitale liegt bei $E_{\text{kin}} = 14.6$ eV und wie erwartet für ein d^{10} -System bleibt eine Veränderung der spektralen Signatur mit sinkender Temperatur aus (Abb. 37).

⁶⁷ C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Processing, properties and applications*, Elsevier, Amsterdam, London, 2006.

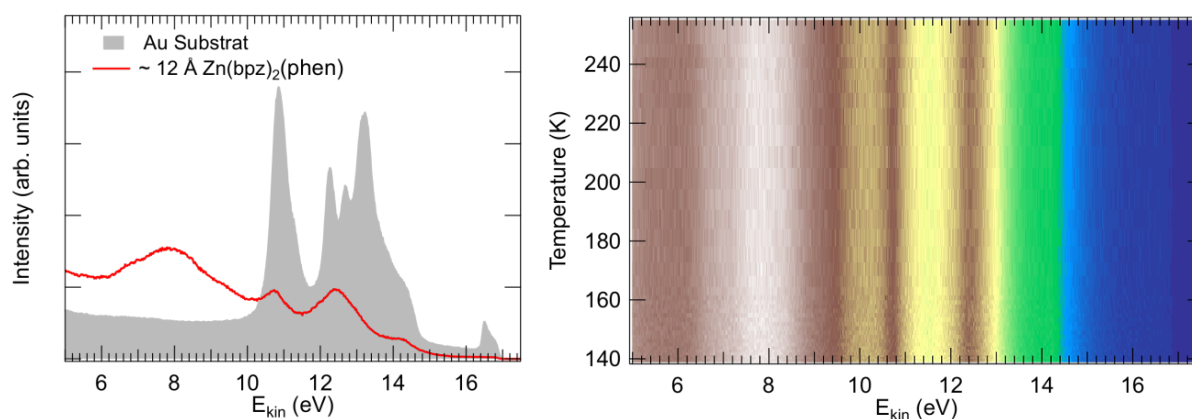


Abbildung 37: Rohdaten der Valenzbandspektren von einem ~12 Å Film von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ auf einem Goldsubstrat (links) und die temperaturabhängige Messreihe (rechts).

Synthesebedingungen von $[\text{Zn}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$

750 mg (2 mmol) Zink(II)perchlorat und 746 mg (4 mmol) Kaliumbispyrazolylborat wurden jeweils in 10 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur vereinigt. Der sich bildende weiße Niederschlag aus Kaliumperchlorat wurde abfiltriert. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 360 mg (2 mmol) 1,10-Phenanthrolin, in 10 mL Methanol gelöst, zugetropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 5 mL Methanol gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 160 mg (0.3 mmol, 15 %) des farblosen Produkts erhalten.

CHNS: gefunden: C: 53.4 %, H: 4.6 %, N: 26.4 %

soll: C: 53.4 %, H: 4.5 %, N: 26.0 %

Physikalische Gasphasendeponierungsparameter: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3.5 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$

Schmelzpunktbestimmung: $T = 187\text{ }^{\circ}\text{C}$

MS (EI, 70 eV): $m/z = 359\text{ }[\text{Zn}(\text{bpz})_2]^+$, $357\text{ }[\text{Zn}(\text{bpz})_2 - \text{H}_2]^+$, $180\text{ }[\text{Phen}]^+$, $147\text{ }[\text{bpz}]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 300K, CDCl_3): $\delta = 9.21\text{ (s, 2H, 1-}H_{\text{phen}})$, $8.27\text{ (d, }J = 7.4\text{ Hz, 2H, 3-}H_{\text{phen}})$, $7.81\text{ (s, 2H, 4-}H_{\text{phen}})$, $7.72\text{ (d, }J = 1.9\text{ Hz, 4H, 7-}H_{\text{pyrazol}})$, $7.69 - 7.61\text{ (m, 2H, 2-}H_{\text{phen}})$, $7.55\text{ (s, 4H, 5-}H_{\text{pyrazol}})$, $6.27\text{ (t, }J = 2.1\text{ Hz, 4H, 6-}H_{\text{pyrazol}})$, 3.76 (s, 4H, BH) ppm.

2.9 (Paper #5) Vakuumdeponierbare Spin-Crossover Komplexe: Physikalisch-Chemische Eigenschaften im kristallinen Material und in dünnen Filmen

Auf Basis der Forschung, dass die Stammverbindung $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ im direkten Kontakt mit Gold fragmentiert, sollte mittels der Funktionalisierung des Liganden 1,10-Phenanthrolin die Koordinationsverbindung modifiziert werden. Die Synthesen der neuen Komplexe $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})$ mit $\text{L} = 4\text{-Methyl-1,10-Phenanthrolin (3)}$, $5\text{-Chlor-1,10-Phenanthrolin (4)}$, $4,7\text{-Dichlor-1,10-Phenanthrolin (5)}$ und $4,7\text{-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin (6)}$ erfolgten in Zusammenarbeit mit Dipl. Chem. J. RUDNIK.⁶⁸ Während die Verbindungen **3** und **4** einen thermischen SCO im Volumenmaterial aufzeigen, verbleiben die Komplexe **5** und **6** bis 20 K im HS-Zustand. Einkristalle konnten für das Toluolsolvat von **6** erhalten werden und temperaturabhängige Messungen zeigten, dass die für den High-Spin charakteristische Bindungslängen $r(\text{FeN}) = \sim 2.2 \text{ \AA}$ konstant bleiben, welches auf π - π -Wechselwirkungen der Dimere untereinander beruht. Weiterführend wurden molekulare Filme mittels physikalischer Gasphasendeponierung erzeugt und der Spinübergang anhand der UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Erstaunlicherweise zeigen alle vakuumdeponierten Verbindungen einen thermischen sowie lichtinduzierten Spin-Crossover auf. Diese Beobachtung wurde zudem mittels synchrotronbasierender Röntgenabsorptionsspektroskopie an Komplex **6** untermauert.

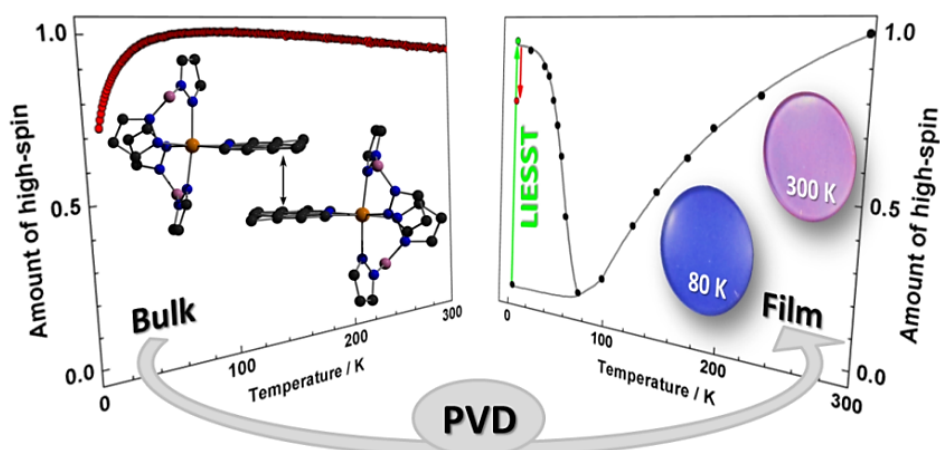


Abbildung 38: Stabilisierung des High-Spin Zustandes im Volumenmaterial von Verbindung **6** und der thermische sowie lichtinduzierte Spinübergang im Film präpariert mittels physikalische Gasphasendeponierung (PVD).

Die Ergebnisse wurden in der Themenausgabe „Spin-State Switches in Molecular Materials Chemistry“ im *Journal of Materials Chemistry C* als Open-Access Artikel im Jahr 2015 veröffentlicht.⁶⁹ Der Eigenanteil umfasst die Projektkoordination, Nachsynthesen und Züchtung von Einkristallen, die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse sowie die Manuskripterstellung.

⁶⁸ J. RUDNIK: *Synthese und Charakterisierung von Eisen(II) Spin-Crossover-Komplexen mit Dihydrobispyrazolylborat-Liganden*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2012).

⁶⁹ H. NAGGERT, J. Rudnik, L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, L. M. Arruda, W. Kuch, C. Näther, F. Tuzek *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7870-7877.



Cite this: DOI: 10.1039/c5tc00930h

Received 2nd April 2015,
Accepted 7th May 2015

DOI: 10.1039/c5tc00930h

www.rsc.org/MaterialsC

Vacuum-evaporable spin-crossover complexes: physicochemical properties in the crystalline bulk and in thin films deposited from the gas phase†‡

H. Naggert,^a J. Rudnik,^a L. Kipgen,^b M. Bernien,^b F. Nickel,^b L. M. Arruda,^b W. Kuch,^b C. Näther^a and F. Tuczek^{*a}

Four analogues of the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{phen})]$ (H_2Bpz_2 = dihydrobis(pyrazolyl)borate; **2**) containing functionalized 1,10-phenanthroline (phen) ligands have been prepared; i.e., $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$, L = 4-methyl-1,10-phenanthroline (**3**), 5-chloro-1,10-phenanthroline (**4**), 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline (**5**), and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (**6**). The systems are investigated by magnetic susceptibility measurements and a range of spectroscopies in the solid state and in thin films obtained by physical vapour deposition (PVD). Thermal as well as light-induced SCO behaviour is observed for **3–6** in the films. By contrast, thermal SCO in the solid state occurs only for **3** and **4** but is absent for **5** and **6**. These findings are discussed in the light of cooperative and intermolecular interactions.

Introduction

The development of molecular switches opens up new applications in spintronics and data storage.^{1,2} An important aspect of this research area refers to spin-state switching, which is based on electronic bistability in spin-crossover (SCO) compounds.³ As shown by us and others, the SCO complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$ (H_2Bpz_2 = dihydrobis(pyrazolyl)borate, L = 2,2'-bipyridine (bipy, **1**) or 1,10-phenanthroline (phen, **2**))^{4–6} can be used for the preparation of high-quality thin films by deposition from the gas phase.^{1,7–10} In these compounds the iron(II) center is surrounded by bidentate ligands with the positive charge being compensated by two H_2Bpz_2 -ligands (Fig. 1). Upon cooling from room temperature to 160 K, spin crossover from $^5\text{T}_{2g}$ to $^1\text{A}_{1g}$ occurs, and below 50 K light-induced spin state switching (LIESST) into a metastable $^5\text{T}_{2g}$ state is possible.

Recently, we performed valence-band photoemission studies on ultrathin films (~ 6 monolayers) on Au(111) of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{phen})]$ (**2**) deposited from the gas phase.¹¹ Vacuum-UV light induced excited spin state trapping (VUVIESST) was observed at temperatures below 50 K. By additionally irradiating the sample with

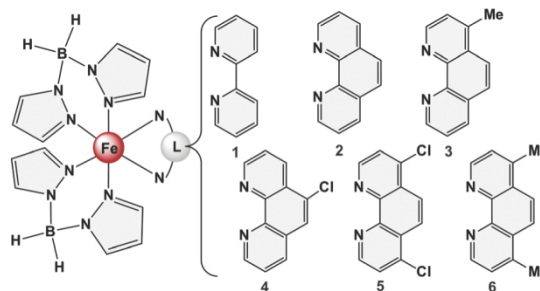


Fig. 1 The complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$ investigated in this work, based on functionalized 1,10-phenanthroline ligands (**3–6**).

green light the steady-state spin-transition temperature at which $\gamma_{\text{HS}} = \gamma_{\text{LS}} = 0.5$ could be shifted from 37 K to 99 K. Moreover, mono- and submonolayers of **2** were prepared by thermal evaporation and investigated by high-resolution STM-topography at 5 K. Electron-induced excited spin state trapping (ELIESST) was observed for single molecules of **2** in a double layer on Au(111). STS indicated a change in the HOMO–LUMO-gap from ~ 2 eV in the low-spin state to a much smaller value in the high-spin state, in agreement with DFT calculations.^{1,11} The composition of the first layer of **2** on Au(111) was further investigated by thermal and angle-dependent near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS). Importantly, an isotropic $\text{Fe L}_{2,3}$ XA spectrum was obtained that reflected a high-spin state over the full temperature range, and angle dependent nitrogen K-edge XAS indicated an orientation of 1,10-phenanthroline of about 16° with respect to the surface. This information and

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany. E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

^b Institute for Experimental Physics, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

† Dedicated to Dr Dénes Lajos Nagy on the occasion of his 70th anniversary.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: Crystallographic data, XRD-powder patterns, and infrared spectra of bulk/film and XA spectra. CCDC 1054496, 1054497 and 1054498. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5tc00930h

further high-resolution STM data showed that in a submonolayer on Au(111) the complex decomposes into the bidentate ligand 1,10-phenanthroline and high-spin $\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2$.⁹ This suggests that the first double layer of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{phen})]$ (**2**) on Au(111) identified by STM (see above) consists of 1,10-phenanthroline molecules resulting from decomposition of **2** on this surface.

One possible strategy to prevent decomposition of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{phen})]$ (**2**) on Au(111) is to reduce the interaction of this complex with the surface. This may be achieved by attaching substituents to the phen and bipy ligands. In the literature $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$ complexes with annulated bipyridyl co-ligands or bipy/phen ligands functionalized by diarylethene or π -radical ligands have been reported;^{12,13} however, the properties of these systems with respect to thermal deposition have not been described. Herein, we investigate the influence of a chemical modification of the 1,10-phenanthroline ligands on the physicochemical properties of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{phen})]$ (**2**). In particular, we want to study how methyl and chlorine substituents on the 1,10-phenanthroline ligand of **2** affect its SCO properties in the bulk and in thin films (Fig. 1). To this end we have prepared four analogues of **2** containing functionalized 1,10-phenanthroline ligands; *i.e.*, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$, L = 4-methyl-1,10-phenanthroline (**3**), 5-chloro-1,10-phenanthroline (**4**), 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline (**5**), and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (**6**). Information on the spin crossover behaviour of **3–6** is derived from temperature-dependent susceptibility measurements, Mössbauer spectroscopy and single crystal structure determination. Moreover, vacuum deposited films of **3–6** have been fabricated by thermal evaporation, and the thermal SCO, LIESST and reverse-LIESST characteristics¹⁴ are studied by temperature-dependent optical transmission spectroscopy. Finally, infrared and resonance Raman spectroscopy as well as synchrotron-based XA-spectroscopy are performed on microcrystalline powders and vacuum-deposited films. The results are discussed in the light of cooperative and intermolecular interactions which are present in the crystalline bulk material but absent in vacuum-deposited films.

Results and discussion

X-ray crystallography

Following the method reported for the synthesis of **1** and **2** microcrystalline powders were obtained for compounds **3–6** with methanol as the solvent.^{4,15} Attempts to crystallize these complexes from other solvents did not yield suitable single crystals either; only for **6** single crystals could be obtained using a toluene-*n*-hexane mixture. Compound **6-0.5 C₇H₈** crystallizes in the space group *P*-1 with *Z* = 2 molecules in the unit cell. The asymmetric unit consists of one complex in the general position and one half of a toluene molecule, which is located on the center of inversion and shows a random orientation. At room-temperature the disorder could not be refined; therefore, additional datasets were measured at 200 K and 110 K (ESI,† Table S1).

In the crystal structure of **6-0.5 C₇H₈** the $\text{Fe}(\text{II})$ cations are coordinated by two H_2Bpz_2 anions and one 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline ligand within a slightly distorted octahedral

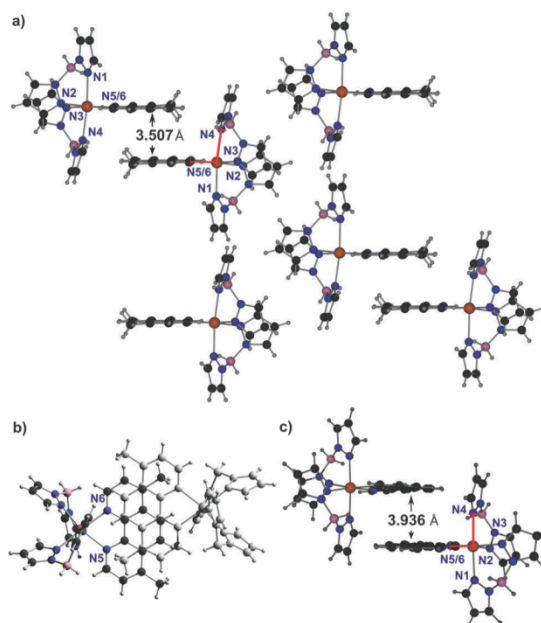


Fig. 2 1D stacking motifs in **6-0.5 C₇H₈** at 293 K in the side view (a) and in the top view (b). For comparison compound **2** (c) taken from Real *et al.*⁴ Color code: C (black), H (grey), B (pink), N (blue), Fe (orange) and toluene (not shown).

geometry. The Fe–N bond distances are between 2.222–2.170 Å at 293 K and thus are in a range expected for $\text{Fe}(\text{II})$ in a high-spin configuration. Upon cooling only small changes in the Fe–N distances are observed (2.2210–2.1790 Å at 200 K and 2.220–2.1693 Å at 110 K), indicating that no SCO occurs in this temperature range. The discrete complexes are arranged into dimers by intermolecular face-to-face π – π interactions between 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline ligands of neighbouring complexes (Fig. 2a, b). The interplanar distance between these ligands amounts to 3.507 Å. Similar dimers have also been observed by Real *et al.* in the crystal structure of **2**, which exhibits SCO with a $T_{1/2}$ of 164 K. However, in **2** this distance is $\sim 10\%$ longer (3.936 Å; Fig. 2c).⁴ Interestingly, Halcrow *et al.* reported an interplanar distance of 3.485 Å and 3.459 Å between the phenazine ligands of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{dipyrido}[3,2-a:2',3'-(6,7,8,9\text{-tetrahydro})\text{phenazine}])]$, which remains in the high-spin state between 300 K and 70 K, suggesting that a short dimer–dimer distance might be correlated with a lack of SCO behavior.¹² The short phen–phen distance in **6-0.5 C₇H₈** appears to be the result of perfect stacking (Fig. 2b). In particular the methyl groups of one phen ligand are exactly positioned above the center of one C_6 ring in a neighbouring phen ligand such that the two phen ligands (and the attached complex units) get closely interlocked. In **6-0.5 C₇H₈** the angle $\phi(\text{N}_1\text{–Fe–N}_4)$ of 97.76° is significantly enlarged with respect to **2** ($\phi(\text{N}_1\text{–Fe–N}_4) = 92.47^\circ$), leading to a distortion of the FeN_6 core. This may also be a result of strong intermolecular face-to-face π – π interactions, leading to steric repulsion between a 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline

ligand and a neighboring complex (*cf.* Fig. 2a, red). A similar repulsion appears to be absent in **2** (Fig. 2c red) where the interplanar phen-phen distance is longer.

While no single crystal data could be obtained for **3–6**, all of these compounds were characterized by X-ray powder diffraction (*cf.* ESI,† S2). Not surprisingly, the XRPD pattern of 6-0.5 C₇H₈ does not correspond to that of **6**. However, the XRPD pattern of compound **6** is very similar to that of **5**, indicating that both compounds are isotypic. This can be explained by the fact that in compound **6** the two chloro substituents in **5** are exchanged by methyl groups which exhibit similar van der Waals radii (the so-called chloro-methyl exchange rule).¹⁶

Thermal spin-crossover in the solid state

In order to analyse the spin state of iron(II) centres in compounds **3–6** magnetic susceptibility measurements were performed. Plots of the product $\chi_M T$ vs. the temperature (T) are given in Fig. 3; the thermal transition temperatures $T_{1/2}$ are summarized in Table 1. Compound **4** shows a fairly steep spin transition from 0.19 cm³ K mol⁻¹ at 10 K to 3.54 cm³ K mol⁻¹ at 300 K with a $T_{1/2}$ of 151 K. For **3**, a less abrupt spin transition from 0.21 cm³ K mol⁻¹ at 10 K to 3.54 cm³ K mol⁻¹ at 300 K with a transition temperature of $T_{1/2} = 165$ K is found. Both **3** and **4** have about 5% high-spin contribution at low temperatures. Compounds **5** and **6**, in contrast, are predominantly high spin; *i.e.*, the susceptibility sharply increases in the range below 20 K and remains at values around 3.5 cm³ K mol⁻¹ for **5** and **6** upon further increasing the temperature to 300 K. The high-temperature $\chi_M T$ values of **3–6** are considerably larger than expected

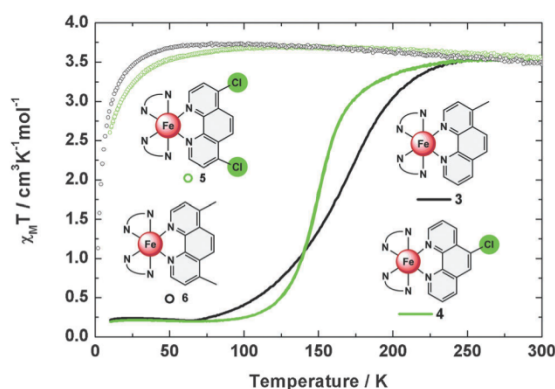


Fig. 3 $\chi_M T$ vs. T curves of **3** (black line), **4** (green line), **5** (green circle) and **6** (black circle).

Table 1 Thermal transition temperatures & Mössbauer fitting parameters

#	$T_{1/2}$ [K]	300 K			80 K	
		δ [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]	δ [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]
3	165	1.00	1.53	0.53	0.48 (4% HS)	
4	151	1.00	1.55	0.53	0.40 (5% HS)	
5	HS	1.00	1.80	1.15	2.40 (99% HS)	
6	HS	0.96	1.72	1.09	2.35 (100% HS)	

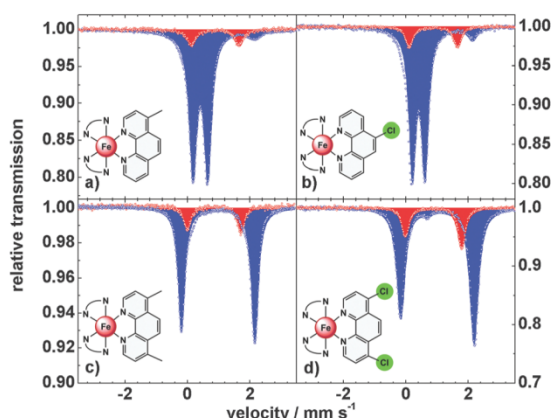


Fig. 4 Mössbauer spectra of **3** (a), **4** (b), **6** (c) and **5** (d) at 300 K (red) and 80 K (blue).

for pure $S = 2$ systems ($\chi_M T = 3.02$ cm³ K mol⁻¹), which is caused by spin orbit coupling.

To obtain further information on the spin-state of the iron centers, Mössbauer spectra were recorded at 300 K and 80 K (Fig. 4 and Table 1). At 300 K the spectra of **3** and **4** with monosubstituted 1,10-phenanthroline ligands show a doublet with $\delta = 1.00$ mm s⁻¹, indicative of high-spin iron(II) centers. At 80 K the isomer shift decreases to $\delta = 0.53$ mm s⁻¹, typical for low spin iron centers. In both compounds an amount of ~5% high spin species is observed at 80 K, in agreement with the magnetic data. Compounds **5** and **6** with difunctionalized ligands exhibit isomer shifts of $\delta = 1.00$ and 0.96 mm s⁻¹, resp., at 300 K and $\delta = 1.15$ and 1.09 mm s⁻¹, resp., at 80 K, indicative of HS configurations at both temperatures.

The thermal spin crossover in the solid state thus can be summarized as follows: compounds **3** and **4** are typical spin crossover compounds like compound **2** ($T_{1/2} = 163$ K).^{4,7} In **4**, the electron withdrawing effect of the chlorine group lowers the transition temperature to $T_{1/2} = 151$ K while the transition temperature is increased to $T_{1/2} = 165$ K in **3** due to the electron-donating effect of the methyl group. In the case of the difunctionalized compounds **5** and **6** the ⁵T₂ state is stabilized down to 20 K; *i.e.*, the spin transition of the parent complex **2** becomes largely suppressed in the crystalline bulk material.

Spin-crossover in vacuum-deposited films

All compounds can be evaporated in a vacuum to obtain films on quartz substrates. Infrared spectra of the films are found to be very similar to those recorded for the bulk material (ESI,† S3 and S4); an example is given in Fig. 5 for compound **6**. The symmetric and antisymmetric B-H vibrations, *e.g.*, are detectable in the bulk as well as in the film at $\nu_{\text{asym}}(\text{B-H}) = 2416$ cm⁻¹ and $\nu_{\text{sym}}(\text{B-H}) = 2277$ cm⁻¹, which clearly indicates a successful thermal deposition without decomposition. Similar observations apply to compounds **3–5**. To monitor the spin crossover in the films temperature dependent UV/vis absorption spectra

Paper

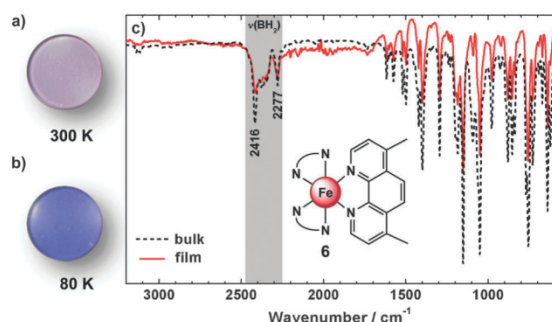


Fig. 5 Physical vapour deposited film on a quartz disc of **6** at 300 K (a) and 80 K (b). FT-IR spectra (c) of the bulk material (black dotted) and the vacuum deposited material (red) of **6** at 300 K.

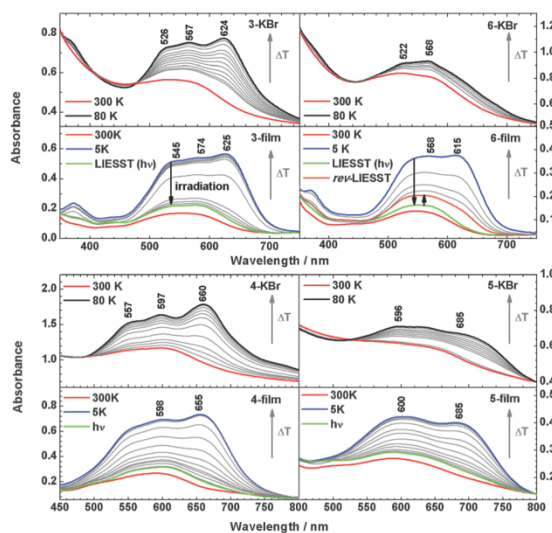


Fig. 6 Temperature dependent UV/Vis absorption spectra of **3**, **4**, **5** and **6** in KBr-pellets and film on a quartz disc. LIESST and reverse-LIESST are demonstrated in films under irradiation at 519 nm (green lines) or 810 nm (orange line).

were measured. For comparison microcrystalline powders of **3–6** dispersed in KBr-pellets were investigated (Fig. 6).

The metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) bands of **2** at 500–650 nm are more intense in the LS than in the HS state.^{3,7} For **3**, the MLCT band centred at 550 nm at 300 K similarly evolves into a more intense three-band pattern with maxima at 526, 567 and 624 nm at 80 K, both in KBr and in the film. Similar observations are made for **4**. Importantly, the films of **3** and **4** exhibit the LIESST effect; *i.e.*, at 5 K the low-spin state can be converted back to the high-spin state by irradiation at 519 nm for 5 minutes. For **6**, the MLCT band exhibits two maxima (522 and 568 nm) at 300 K in KBr, but the spectrum exhibits little change upon decreasing the temperature to 80 K. This is consistent with the lack of SCO determined by magnetic susceptibility measurements for this system (see above).

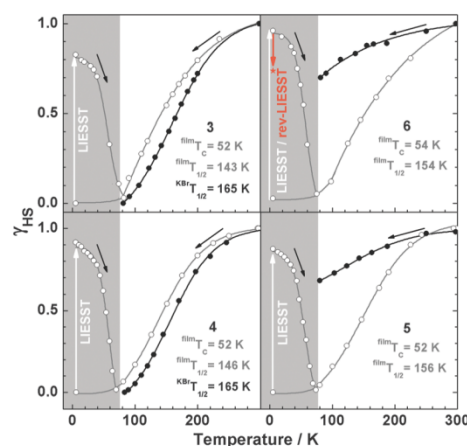


Fig. 7 High-spin fraction γ_{HS} of **3**, **4**, **5** and **6** determined by UV/Vis spectroscopy in film (black open circles) and bulk in KBr (black full circles). Temperature profiles (black arrow), LIESST (white arrow) and reverse-LIESST (orange arrow) are clarified.

Surprisingly, however, in the vacuum deposited film of **6** the MLCT band at 550 nm (300 K) evolves into a much more intense two-band pattern (maxima at 568 and 615 nm) at 5 K, indicating a transition from the high spin to the low spin state.

By irradiation at 519 nm at 5 K, the low-spin state can be converted to the high spin state, and this spin-state switching can be reversed to a certain degree by irradiation at 810 nm (reverse-LIESST, see below). Compound **5** in KBr shows less intense bands at 596 nm and 685 nm, whereas in films the intensity at 600 nm and 685 nm increases to the same level as in KBr. In Fig. 7 the high-spin fraction calculated by the method applied previously^{7,17} is plotted *vs.* the temperature. In the bulk material of **5** and **6** in KBr the spin transition is largely suppressed. On the other hand, all films show thermal SCO behaviour and exhibit the LIESST-effect by irradiation at 519 nm for 5 min at 5 K. For all systems, γ_{HS} values of ~82–96% can be achieved. The critical LIESST-temperatures are $T_c = 52$ –54 K, which are 8–10 K higher than that for **2**.^{5,7} The reverse-LIESST effect is demonstrated in **6** under irradiation at 810 nm for 30 min, leading to a decrease of γ_{HS} from 96 to 74%. The thermal spin transition of **4** is more gradual in the vacuum-deposited film than in the bulk material (*cf.* Fig. 3) which can be attributed to a decrease of cooperative interactions.^{14,18} This has already been noticed in our study of the parent compound $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{phen})]$ (**2**).⁷ As a matter of fact, the thermal spin crossover of a film of **2** is very similar to that of **2** embedded in polystyrene (ESI,† Fig. S5). The observation of a spin transition in the films of **5** and **6** also appears to be due to a reduction of cooperative or intermolecular interactions which apparently “lock” these systems in the high-spin state in the crystalline bulk material.¹⁹

In order to obtain more information on the electronic states of **6** XA spectra at the iron $L_{2,3}$ edges were recorded.^{9,20} Fig. 8 shows the temperature variation for a thin film (~4 ML) on HOPG (a) and a bulk material crimped in indium foil (b); room-temperature spectra are plotted in red and 80 K spectra in blue.

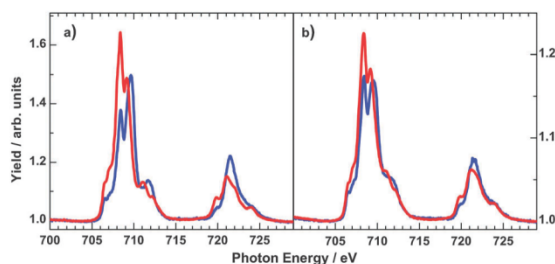


Fig. 8 Temperature-dependent iron $L_{2,3}$ XA spectra of 4 ML of **6** on HOPG (a) and bulk powder sample crimped in indium foil (b) at 300 K (red lines) and 80 K (blue lines).

At 300 K, the iron L_3 edge exhibits a typical double-peak structure with maxima at 708.4 eV and 709.2 eV, indicative of HS-Fe(II).^{9,20} At 80 K, the intensity of the 708.4 eV peak decreases, and the peak at 709.2 eV shifts to 709.4 eV together with a satellite peak that shifts from 711.0 eV to 711.7 eV. There is still a significant contribution of the 708.4 eV peak, characteristic for the high-spin state. The thermal spin crossover thus is not complete. Nevertheless, the SCO is more pronounced in the thin film than in the bulk powder sample, in agreement with the results from optical absorption spectroscopy. High-spin fractions were determined by fitting measured spectra with theoretical spectra obtained by multiplet calculations (cf. ESI,† S6). In the thin film of ~ 4 ML, the HS fraction determined in this way decreases from $\sim 100\%$ at 300 K to about 58% at 80 K, whereas for the bulk sample, the HS fraction is reduced from 94% at 300 K to 73% at 80 K. From difference spectra we also conclude that the change of γ_{HS} is ~ 2 times larger in the film than in the bulk material of **6**. It must be stressed that Mössbauer and magnetic measurements (see above) showed no contribution of the LS state at 300 K. However, Moliner *et al.* reported a LS fraction of 15% in **2**.⁵ In Fig. 9 the N-K XA spectrum of the thin film of **6** on HOPG, measured at 300 K, is shown along with the spectrum of the bulk material finely scratched onto an indium foil. The two spectra closely resemble each other, again confirming the integrity of the evaporated compound.

Raman spectroscopy of the bulk material and thin films

To further investigate the spin transition, temperature dependent resonance Raman spectra with excitation wavelengths of

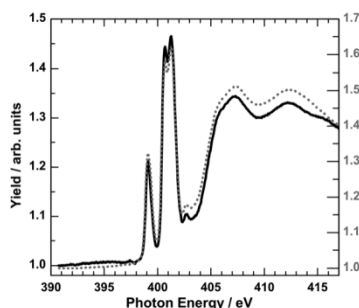


Fig. 9 N-K XA spectrum of 4 ML of **6** on HOPG (black line) with respect to the bulk material finely scratched onto indium foil (grey dotted line) at 300 K.

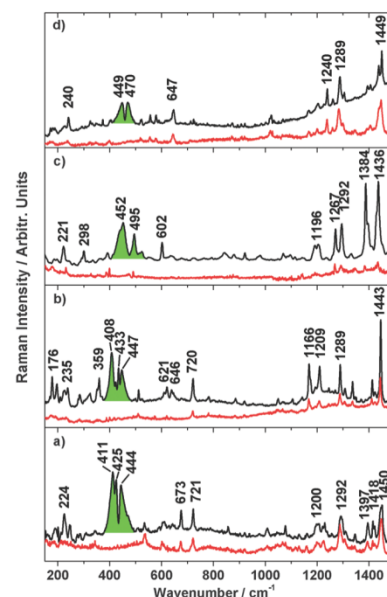


Fig. 10 Resonance Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 647$ nm) of **3** (a), **4** (b), **5** (c), **6** (d) at 300 K (red lines), 20 K (black lines) and electronic transition coloured in green.

$\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm and 647 nm were measured. In Fig. 10 the Raman spectra of **3–6** dispersed in KBr at 300 K and 25 K are shown. At 300 K, the high-spin spectra show numerous peaks for metal–ligand and interligand vibrations of the pyrazole and phenanthroline units. At 25 K, these peaks get more intense; moreover, a broad and intense band with maxima at 411 cm^{-1} , 425 cm^{-1} and 444 cm^{-1} appears for **3** (green). Similar bands are observed for **4** (maxima at 408 cm^{-1} , 433 cm^{-1} and 447 cm^{-1}), **5** (maxima at 452 cm^{-1} and 495 cm^{-1}) and **6** (maxima at 449 cm^{-1} and 470 cm^{-1}).

Raman spectra of a similar quality could not be obtained for the vacuum-deposited films of **3–6**, in contrast to the parent compounds **1** and **2**. Temperature-dependent Raman spectra of **1** and **2** recorded for the bulk material dispersed in KBr are shown in Fig. 11a and b (upper three traces) along with the corresponding thin-film spectra recorded at 25 K (bottom traces). Small differences between the 300 K spectra (high-spin; red) and the 100 K (low-spin; blue) are detectable; a full analysis of these data will be presented elsewhere. At 25 K (black traces) broad intense bands emerge at 460 cm^{-1} for **1** and at ~ 420 cm^{-1} (maxima at 401, 426 and 441 cm^{-1}) for **2** (green), in analogy to compounds **3–6** (Fig. 10). Importantly, these features are absent in vacuum-deposited films of **1** and **2** (bottom traces of Fig. 11). We attribute these bands to electronic Raman transitions. In the case of compound **2** the electronic transition obviously combines with vibrational modes of the high-spin state; i.e., peaks appearing at 417 and 434 cm^{-1} in the room temperature spectrum (Fig. 11b red) are present as dips in the 25 K spectrum (Fig. 11b, black). For further clarification Fig. 11c shows a Gaussian profile centred at 417 cm^{-1} representing the electronic Raman transition. It is seen that the 25 K spectrum exhibits minima at positions where the room-temperature spectrum (enlarged) has maxima.

Experimental

All reactions were carried out in dry solvents and under an inert atmosphere. Functionalized 1,10-phenanthroline, iron(II) perchlorate hydrate and solvents were purchased commercially and used as supplied. Potassium dihydrobis-pyrazolylborate $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ and the complexes were prepared according to literature methods.^{4,15}

Synthesis of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(4\text{-methyl-1,10-phenanthroline})]$ (3)

To a solution of $\text{Fe}[\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (726 mg, 2 mmol) in methanol (10 mL) was added a solution of $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (744 mg, 4 mmol) in methanol (10 mL). The originated KClO_4 precipitate was removed by filtration. A solution of 4-methyl-1,10-phenanthroline (388 mg, 2 mmol) in 10 mL methanol was added dropwise to the yellow $\text{Fe}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]_2$ solution. The solution was stirred for 15 min and a dark violet precipitate was collected, washed with methanol (20 mL), and dried under a stream of N_2 . Yield 786 mg; 72%. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$: C, 55.20; H, 4.82; N, 25.75. Found: C, 54.93; H, 4.79; N, 25.53.

Synthesis of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(5\text{-chloro-1,10-phenanthroline})]$ (4)

The method as reported for 3, using $\text{Fe}[\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (160 mg, 0.44 mmol), $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (164 mg, 0.88 mmol) and 5-chloro-1,10-phenanthroline (94.5 mg, 0.44 mmol), yields a violet precipitate of 4. Yield 155 mg; 62%. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{ClFeN}_{10}$: C, 51.07; H, 4.11; N, 24.82. Found C, 51.04; H, 3.98; N, 24.56.

Synthesis of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(4,7\text{-dichloro-1,10-phenanthroline})]$ (5)

The method as reported for 3, using $\text{Fe}[\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (182 mg, 0.5 mmol), $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (186 mg, 1.0 mmol) and 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline (125 mg, 0.5 mmol), yields a violet precipitate of 5. Yield 209 mg; 70%. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}$: C, 48.13, H, 3.70; N, 23.39. Found: C, 47.97; H, 3.67; N, 22.99.

Synthesis of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(4,7\text{-dimethyl-1,10-phenanthroline})]$ (6)

The method as reported for 3, using $\text{Fe}[\text{ClO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (295 mg, 0.8 mmol), $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (297 mg, 1.6 mmol) and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (170 mg, 0.8 mmol), yields a violet precipitate of 6. Yield 309 mg; 55%. Elemental analysis calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{FeN}_{10}$: C, 55.96; H, 5.06; N, 25.10. Found: C, 56.49; H, 5.20; N, 25.27. The crystals of 6-0.5 C_7H_8 for single crystal analysis were grown by slow diffusion of *n*-hexane into a toluene solution.

Single crystal structure analysis

Data collections for 6-0.5 C_7H_8 were performed at three different temperatures using an imaging plate diffraction system (IPDS-2) from STOE & CIE with Mo-K α -radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structure solution was prepared by direct methods using SHELXS-97 and structure refinements were performed against F^2 using SHELXL-97.²⁶ All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C–H and B–H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{B})$

(1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The crystal structure contains an additional toluene molecule, which is disordered on a center of inversion. At room-temperature the disorder cannot be resolved and therefore, the data were corrected for disordered solvent using Squeeze in Platon but the toluene molecule was considered in the calculation of the molecular formula. At 200 and 110 K the disorder can be resolved and the toluene molecule was refined with a split model using restraints. CCDC 1054498 (6-0.5 C_7H_8 at 293 K), 1054497 (6-0.5 C_7H_8 at 200 K) and 1054497 (6-0.5 C_7H_8 at 110 K).

XA-spectroscopy

The measurements were carried out *in situ* at a pressure of 8×10^{-10} mbar at the beamline UE56/2-PGM-1 of BESSY II. The photon flux at the sample position was about 10^{13} photons per s per cm^2 , with the energy resolution of the beamline set to 200 meV. XA spectra were recorded at the magic angle of 54.7° between the surface and the *k* vector of the linearly *p*-polarized X-rays. The absorption was measured in the total electron yield mode, where the sample drain current is recorded as a function of photon energy. The XA spectra were normalized with respect to a gold grid upstream to the experiment, and to the background signal from a clean HOPG substrate. The HOPG substrate ($12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$) with a mosaic spread angle (0.4 ± 0.1) was purchased from Structure Probe. A clean HOPG surface was obtained by cleaving away layers of the surface in a vacuum (10^{-6} mbar) using carbon tape. The bulk sample was prepared by finely scratching molecular powder onto indium foil. The thin film (4 ML) was prepared by evaporating the molecular powder from a tantalum Knudsen cell at about 460 K onto the substrate held at RT. The thickness of the film was monitored using a quartz microbalance during the evaporation.

Other measurements

Elemental analyses were performed using a Euro Vector CHNS-O-element analyser (Euro EA 3000). Samples were burned in sealed tin containers by a stream of oxygen. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha-P ATR-IR Spectrometer. The magnetic measurements were performed using a physical property measurement system (PPMS, Quantum Design) with a magnetic field strength of 1 T. Diamagnetic corrections were applied with the use of the tabulated Pascal's constants. Mössbauer measurements were recorded using a self-assembled spectrometer using standard transmission geometry. XRPD of the bulk material were recorded on a X'PERT PRO PANalytical instruments with a Göbel mirror and a PIXcel detector using Cu radiation. For Raman spectroscopic measurements a Dilor XY-Raman spectrometer (Horiba) was used with an Ar^+/Kr^+ mixed gas laser (Spectra Physics GmbH) operating at 647 and 514 nm. The compounds were crimped in KBr or evaporated as films on quartz discs or on Au/Ti/glass substrates (thickness several 100 nm) under the same conditions as reported in ref. 7. Au/Ti/glass substrates with a 50 Å titanium base layer and a 1000 Å evaporated gold film were purchased from EMF Corporation (Ithaca, NY). UV/Vis spectra were recorded using a Cary 5000 spectrometer in transmission geometry. For temperature dependence a CryoVac Kryostat with

liquid nitrogen or helium cooling was used. For illumination experiments $3 \times$ LED Luxeon Typ LXML-PM01-0080 (519 nm) and $1 \times$ LED Roithner Laser Technik APG2C1-810 (810 nm) was used from Sahlmann Photochemical Solutions.

Acknowledgements

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding this research through CRC 677 (Kiel) and 658 (Berlin). U. Cornelissen, S. Pehlke and J. Pick are acknowledged for Raman, infrared and CHNS measurements, H. Lühmann and M. Rasmussen for magnetic measurements, W. von Osten for Mössbauer spectroscopy, S. Permin for XRPD and I. Jeß for X-ray single crystal measurements. A. Britton, D. Krüger, and M. Kohlmann are acknowledged for their support, and W. Mahler for his technical support during the beamtime sessions on BESSY II.

Notes and references

- 1 T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek and R. Bernd, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6262.
- 2 T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, O. Ohresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 938; M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel and T. Miyamachi, *Phys. Rev. B*, 2014, **89**, 195415; G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Terki and A. J. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 1360; O. Kahn and C. J. Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44; J. Dugay, M. Giménez-Marqués, T. Kozlova, H. W. Zandbergen, E. Coronado and H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1288.
- 3 M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials*, Properties and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2013; P. Gülich, A. B. Gaspar and Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 342–391.
- 4 J. A. Real, M. C. Munoz, J. Faus and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3008.
- 5 N. Moliner, L. Salmon, L. Capes and M. C. Munoz, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 4276.
- 6 A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real and M. C. Muñoz, *Chem. Commun.*, 2004, 1390–1391.
- 7 H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt and F. Tuczek, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6364.
- 8 T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard and P. J. Rosa, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 9690.
- 9 T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch and F. Tuczek, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 15702.
- 10 B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Saintavit, M. Mannini, G. Poneti, R. Sessoli and P. Rosa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1546; X. Zhang, T. Palamarciuc, J. F. Létard, P. Rosa, E. V. Lozada, F. Torres, L. G. Rosa, B. Doudin and P. A. Dowben, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 2255; A. Pronschinske, R. C. Bruce, G. Lewis, Y. Chen, A. Calzolari, M. Buongiorno-Nardelli, D. A. Shultz, W. You and D. B. Dougherty, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10446.
- 11 E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rosnagel, L. Kipp and F. Tuczek, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 3019.
- 12 R. Kulmaczewski, H. J. Shepherd, O. Cespedes and M. A. Halcrow, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9809.
- 13 M. Milek, F. W. Heinemann and M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 11585; M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera and H. Oshio, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 6946; K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita and Y. Teki, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13465; J. Rudnik, H. Naggert, S. Schwarzer, F. Tuczek and I. Parchmann, *CHEMKON*, 2014, **21**, 85.
- 14 P. Gülich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1994, **33**, 2024.
- 15 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3170.
- 16 G. R. Desiraju and J. A. R. P. Sarma, *Proc. – Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 1986, **96**(6), 599.
- 17 S. Schenker, A. Hauser and R. M. Dyson, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 4676.
- 18 P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot and A. Hauser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 7139.
- 19 Correspondingly **5** and **6** undergo thermal SCO in homogeneous solution.
- 20 M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kröner, P. Müller, A. Grohmann and W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3431.
- 21 U. Fano, *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1866; U. Fano and J. W. Cooper, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, 1364.
- 22 E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb and C. Campochiaro, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **144**, 369; R. Zimmerman and H. Spiering, *Phys. Status Solidi B*, 1975, **67**, 487.
- 23 B. N. Figgis, J. Lewis and G. Webb, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 422.
- 24 L. Galich, H. Hückstädt and H. Homborg, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1997, **1**, 259; B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg and W. Kalz, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2539; S. Sievertsen, H. Schlehahn and H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1993, **619**, 1064.
- 25 T. Mahfoud, G. B. Molnar, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont and A. Bousseksou, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 053307; S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J.-B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker and D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 043303; B. Schäfer, C. Rajnak, I. Salitros, O. Fuhr, D. Klar, C. Schmitz-Antoniak, E. Weschke, H. Wende and M. Ruben, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1098; I. Cimatti, S. Ninova, V. Lanzilotto, L. Malavolti, L. Rigamonti, B. Cortigiani, M. Mannini, E. Magnano, F. Bondino, F. Totti, A. Cornia and R. Sessoli, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, **5**, 2139.
- 26 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.

**Vacuum-evaporable spin–crossover complexes:
Physicochemical properties in the crystalline bulk
and in thin films deposited from the gas phase**

*H. Naggert,^a J. Rudnik^a, L. Kipgen^b, M. Bernien^b, F. Nickel^b, L. M. Arruda^b,
W. Kuch^b, C. Näther^a and F. Tuczek^a*

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Max-Eyth-Str.2, 24118 Kiel, Germany.

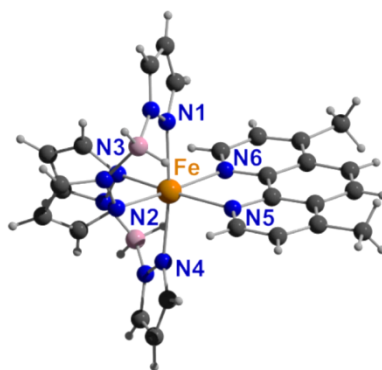
^b Institute for experimental physics, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany.

Supporting Information

Table S1: Variable temperature crystallographic studies of 6 ·0.5 toluene	2
S2. XRPD of bulk material	3
S3. Physical vapour deposition on glass substrate.....	3
S4. Infrared-spectra of bulk versus film	4
S5. Uv/vis of 2 in polystyrene.....	5
S6. XA-spectra of 6	6

Table S1: Variable temperature crystallographic studies of 6·0.5 toluene at 293 K, 200 K and 110 K

Empirical formula	C _{29.50} H _{31.50} B ₂ FeN ₁₀	C _{29.50} H _{31.50} B ₂ FeN ₁₀	C _{29.50} H _{31.50} B ₂ FeN ₁₀
Formula weight	603.62	603.62	603.62
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
Temperature	293 K	200 K	110 K
a, Å	11.5171(6)	11.4773(5)	11.4442(5)
b, Å	12.3371(7)	12.3580(5)	12.4056(5)
c, Å	12.7977(7)	12.6893(5)	12.5831(6)
α, deg	79.224(4)	78.624(3)	77.935(3)
β, deg	69.756(4)	69.827(3)	69.600(3)
γ, deg	63.512(4)	62.909(3)	62.577(3)
V, Å ³	1525.82(14)	1502.30(11)	1483.73(11)
Z	2	2	2
D _{calc.} , Mg/m ³	1.314	1.334	1.35
Parameters	354	390	390
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.532	0.540	0.547
F000	629	629	629
2-Theta range	2.13-27.00	1.71-27.00	1.73-27.00
Reflections collected	12773	14320	12804
Independent reflections	6472	6482	6345
R(int)	0.0305	0.0415	0.0372
Observed reflections (I>2σ(I))	4581	5284	5283
R1 (I>2σ(I))	0.0489	0.0422	0.0390
wR2 all data	0.1336	0.1037	0.0962
Goof	1.004	1.043	1.027
Selected Bond length (Å):			
Fe-N(1)	2.206(2)	2.1986(17)	2.1971(16)
Fe-N(2)	2.183(2)	2.1790(17)	2.1808(17)
Fe-N(3)	2.170(2)	2.1716(17)	2.1693(16)
Fe-N(4)	2.206(2)	2.1998(18)	2.1963(17)
Fe-N(5)	2.222(2)	2.2210(17)	2.2200(16)
Fe-N(6)	2.201(2)	2.1952(17)	2.1945(16)

**Figure S1.** A molecule of 6·0.5 C₇H₈ at 293 K. Color code: C (black), H (grey), B (pink), N (blue), Fe (orange).

S2. XRPD of bulk material

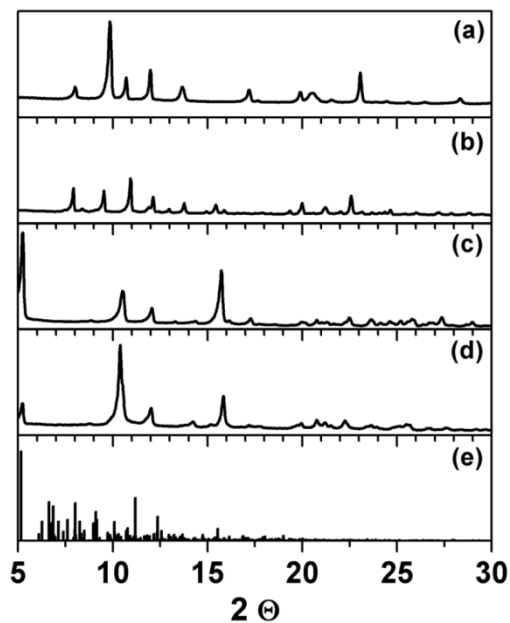


Figure S2. Experimental XRPD pattern of the compounds **3** (a), **4** (b), **5** (c) and **6** (d) as well as calculated pattern of $6 \cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (e).

S3. Physical vapour deposition on glass substrate

Compound	T / °C	p / mbar	t / min	film (300K/80K)	
3	178	9×10^{-3}	12		
4	180	5×10^{-4}	7		
5	176	5×10^{-4}	15		
6	178	8×10^{-2}	10		

Figure S3. Pressure, temperature and time of thermal deposition and photographs of the resulting films on glass substrate of **3-6**.

S4. Infrared-spectra of bulk versus film

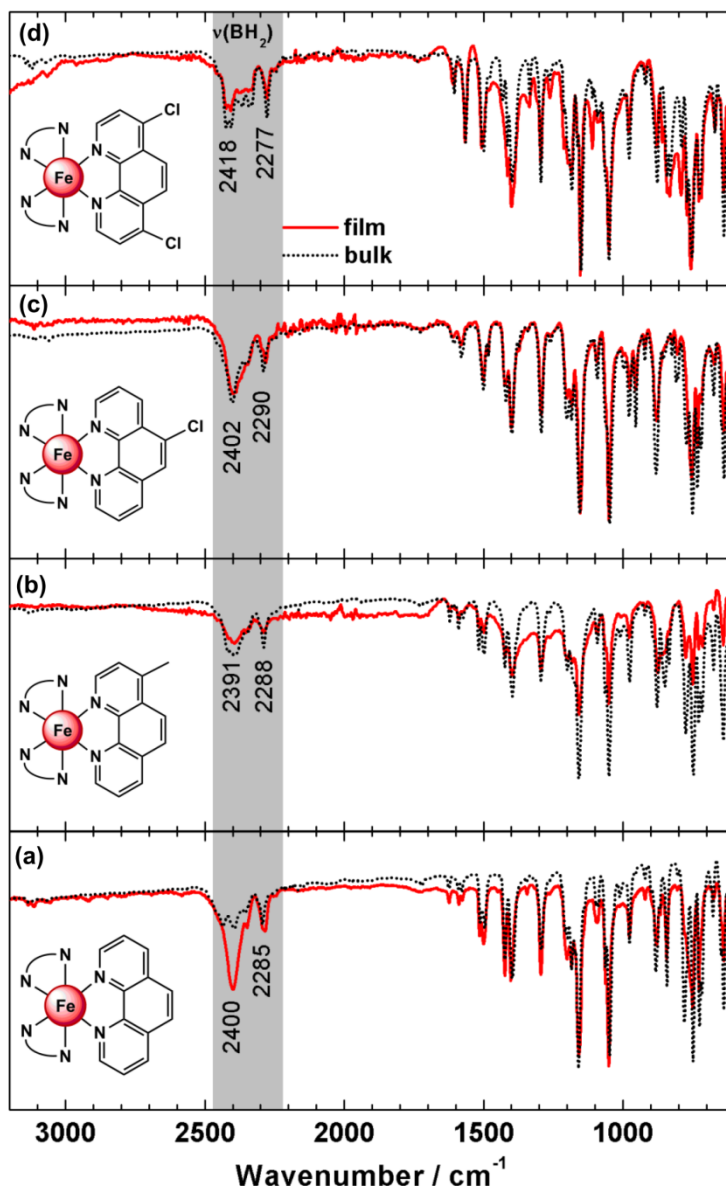


Figure S4. Infrared-spectra of **2** (a), **3** (b), **4** (c) and **5** (d) in bulk material (black dotted lines) and vacuum deposited material (red lines) at 300K.

S5. UV/vis of **2** in polystyrene

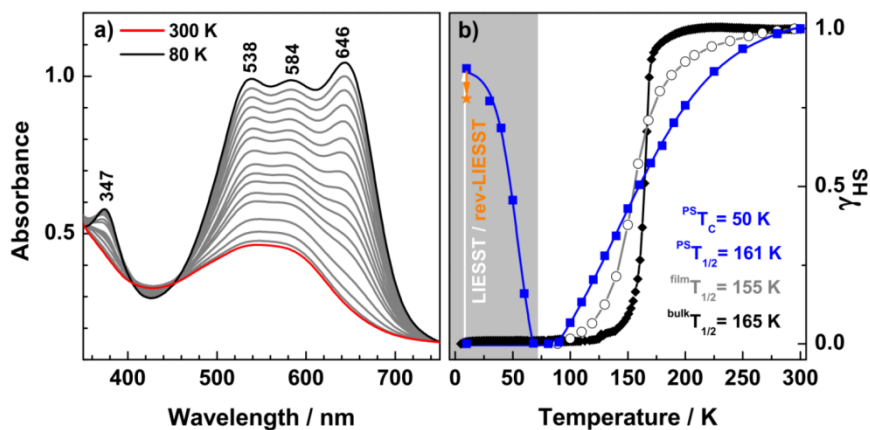


Figure S5.1. Temperature dependent UV/Vis absorption spectra of **2** embedded in polystyrene of 2% of weight (a). Amount of high-spin fraction γ_{HS} of **2** in polystyrene (blue dots), thin film on quartz disc (grey dots) and microcrystalline material (black dots)

The SCO-complex in polymer matrix was fabricated by dissolving polystyrene (Sigma Aldrich, average M_w 230,000) and the complex each in dry dichloromethane. A solution with 2 % of weight of **2** was injected in an O-ring and the solvent was removed by storage overnight.

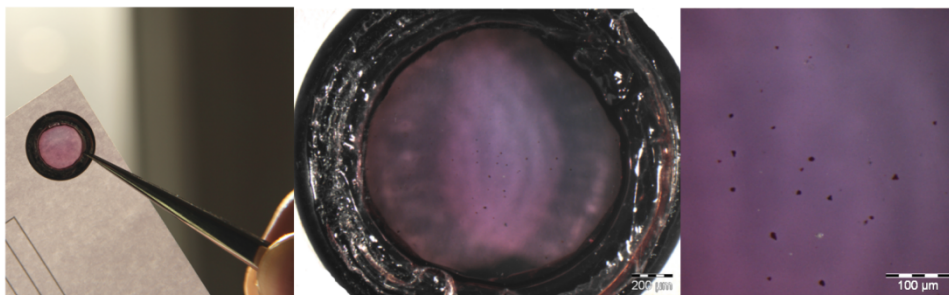


Figure S5.2. SCO-compound **2** embedded in polystyrene.

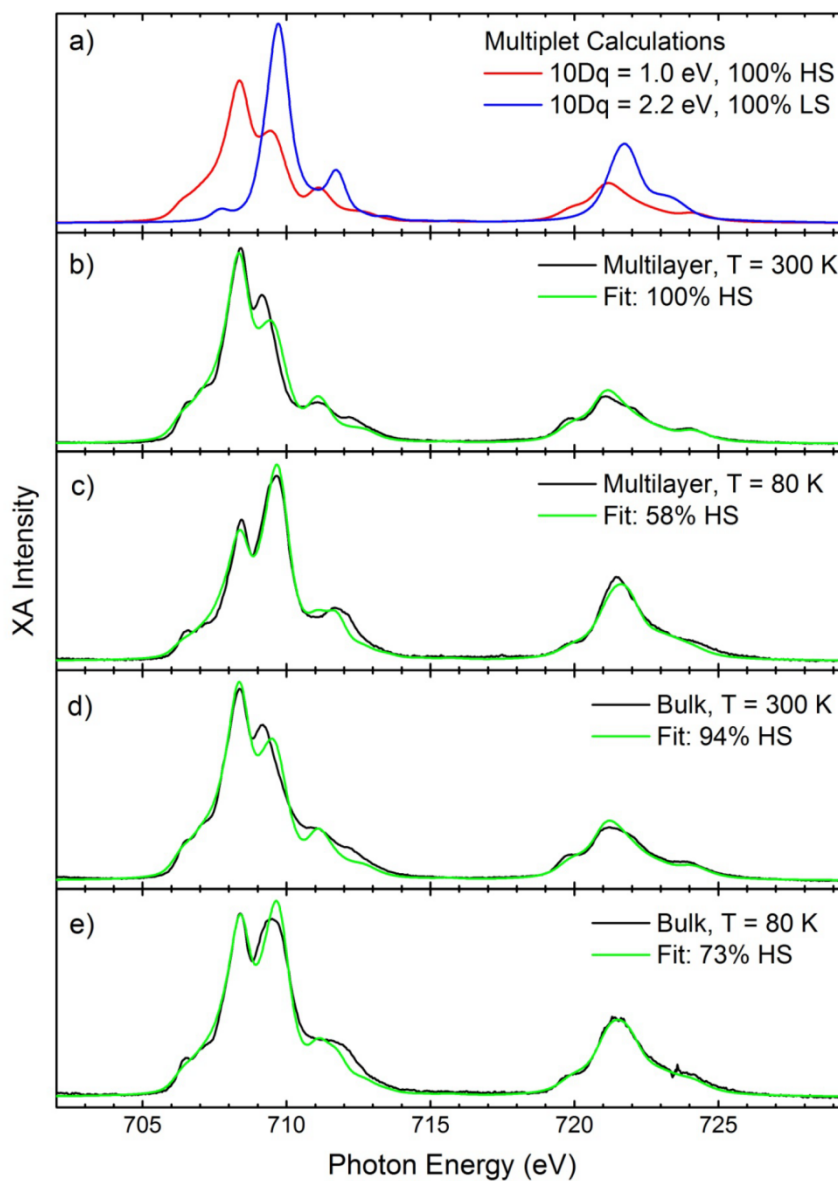
S6. XA-spectra of **6**

Figure S6.1. Calculated Fe $L_{2,3}$ XA spectra (a) for a crystal field splitting parameter $10Dq$ of 1.0 and 2.2 eV. Fit of a linear combination of the calculated spectra to the temperature dependent Fe $L_{2,3}$ XA spectra of 4 ML of **6** on HOPG (b and c) and the bulk powder sample pressed into indium foil (d and e).

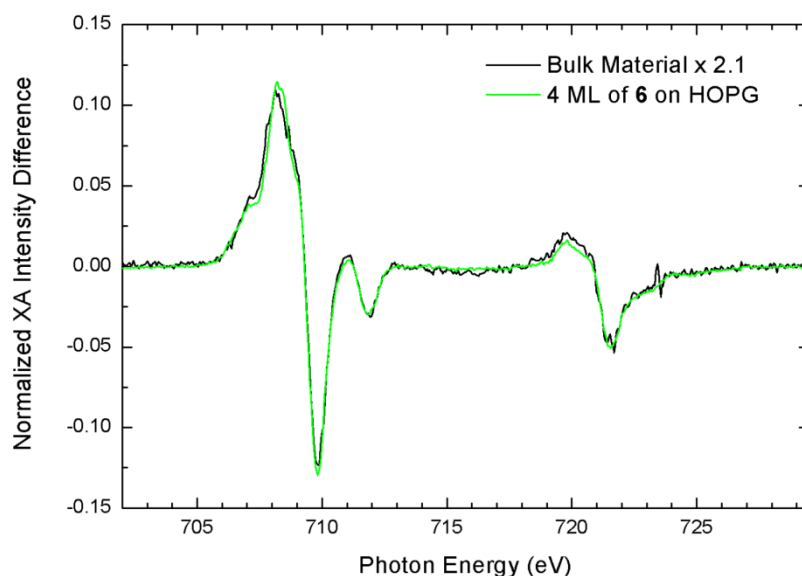


Figure S6.2. Fe $L_{2,3}$ XA difference spectra between the room-temperature and the 80 K measurement after normalization to the integrated XA intensity of 4 ML of **6** on HOPG and bulk powder sample pressed into indium foil (2.1 x enlarged).

Multiplet simulations without charge transfer were carried out in O_h symmetry with the multiplet program of Cowan and the CTM4XAS program¹ version 5.5. The spectra were calculated using the same parameters² as obtained for a thin film of **1**, i.e. a Slater reduction factor of $\kappa = 0.8$ and crystal field splitting parameters 10Dq of 1.0 and 2.2 eV for the HS and LS spectrum, respectively (Figure S5.1a). The HS fraction for each experimental XA spectrum was obtained by fitting a linear combination of the two calculated spectra (Figure S5.1b-e).

The relative amount of molecules that undergo SCO in the multilayer compared to the bulk material was determined independently from the XA difference spectra between the room-temperature and the 80 K measurement after normalization to the integrated XA intensity (Figure S5.2). Through this normalization the XA spectra become independent of the amount of molecules probed in the experiment and can be directly compared to each other. In the multilayer sample the amount of molecules that undergo SCO is higher by a factor of 2.1 compared to the bulk measurement.

[1] Stavitski, E.; de Groot, F. M., *Micron* 2010, **41**, 687 – 694.

[2] Warner, B.; Oberg, J. C.; Gill, T. G.; El Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Arrio, M.-A.; Sainctavit, P.; Mannini, M.; Poneti, G.; Sessoli, R.; Rosa, P, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013, **4**, 1546.

2.10 (Paper #6) RAMAN Spektroskopie an Eisen(II)-Komplexen

Um den großen RAMAN-Effekt (engl. Giant Raman features, GRFs) aus Kapitel 2.9 zu verstehen, wurden weiterführende spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden die isotypen Cobaltkomplexe $[\text{Co}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ und $[\text{Co}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ sowie ein neuer Eisen-SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(4,4'\text{-Dimethyl-2,2'}\text{-Bipyridin})]$ synthetisiert. Zunächst wurde die Schwingungsspektroskopie der Eisenkomplexe $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ mithilfe einer DFT-Frequenzanalyse uB3lyp/lanl2dz+6-311g ($f=0,975$) ausgewertet. Der RAMAN-Effekt wird im HS-Zustand der Eisenkomplexe beobachtet, in den Cobaltkomplexen nicht (Abb. 39).

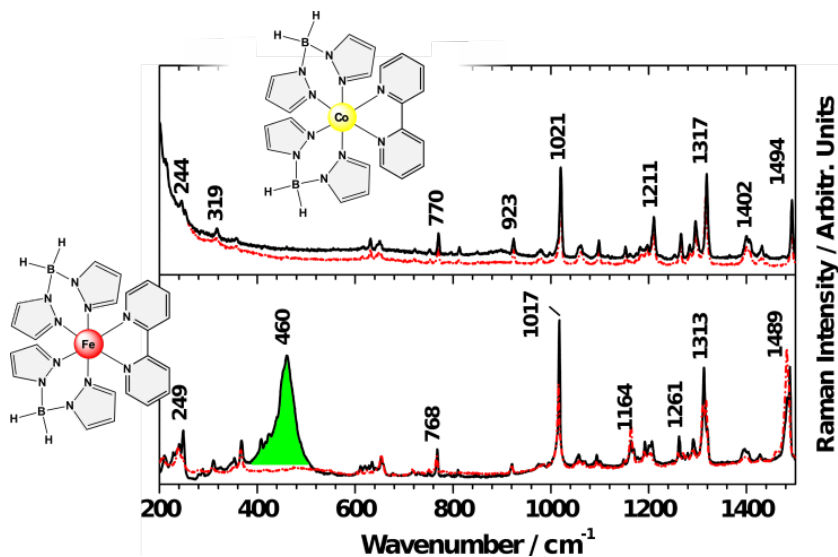


Abbildung 39: Resonanz-RAMAN Spektren bei 300 K (rote Linie) und 25 K (schwarze Linie) der Komplexe $[\text{M}(\text{bpz})_2(2,2'\text{-Bipyridin})]$ mit $\text{M} = \text{Co}$ oder Fe . Der große RAMAN-Effekt ist grün eingefärbt.

Aufgrund des LIESST-Effekts, durch die LASER-Belichtung im Resonanz-RAMAN, wird bei tiefen Temperaturen der $^1\text{A}_g \rightarrow ^5\text{T}_{2g}$ Übergang erzeugt. Wohingegen die HS-stabilisierte Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(4,7\text{-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin})]$ (vgl. Kapitel 2.9) bereits bei Temperaturen um 100 K eine signifikante Intensität des großen RAMAN-Effektes aufzeigt. Wir nehmen an, dass es sich um eine Eigenschaft des HS-Zustandes basierend auf π - π -Wechselwirkungen zwischen den SCO-Molekülen handelt. Der LASER der RAMAN-Spektroskopie führt zu einer kohärenten Zwei-Phononen-Anregung der Metall-Liganden-Streckschwingungen in den molekularen Dimeren. Meine Forschungen wurden im Rahmen der Forschungstätigkeit von Dr. Sascha Ossinger weitergeführt, mit weiterer Mössbauer-Spektroskopie ergänzt und 2019 in *Inorganic Chemistry* veröffentlicht.⁷⁰ Der Eigenanteil umfasst die erstmalige Synthese und Einkristallstrukturanalytik der isotypen Cobaltkomplexen, die Auswertungen der Schwingungsspektren mithilfe von DFT-Kalkulationen, Auswertung der temperaturabhängigen RAMAN-Spektroskopie und der Erstentwurf des Manuskriptes. Die Abfassung des Manuskriptes erfolgte durch Dr. Sascha Ossinger.⁷¹

⁷⁰ S. Ossinger, H. NAGGERT, E. Bill, C. Näther and F. Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 19, 12873-12887.

⁷¹ S. Ossinger, Dissertation, CAU Kiel, **2019**.

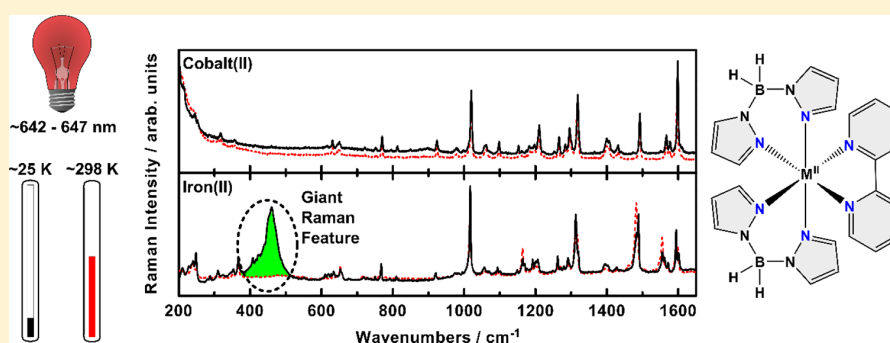
Electronic Structure, Vibrational Spectra, and Spin-Crossover Properties of Vacuum-Evaporable Iron(II) Bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate) Complexes with Diimine Coligands. Origin of Giant Raman Features

Sascha Ossinger,[†] Holger Naggert,[†] Eckhard Bill,[‡] Christian Näther,[†] and Felix Tuczek^{*,†}

[†]Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel, Germany

[‡]Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion, Stiftstrasse 34-36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Supporting Information



ABSTRACT: The vibrational properties of spin-crossover complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ (pz = pyrazole) containing L = 2,2'-bipyridine (bipy) and 1,10-phenanthroline (phen) ligands are investigated by temperature-dependent infrared and Raman spectroscopy. For comparison, the analogous cobalt(II) complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ (L = bipy and phen) and iron(II) compounds with L = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline coligands are studied. Highly intense, structured bands (giant Raman features, GRFs) are observed in the resonance Raman spectra of all Fe(II) complexes between 400 and 500 cm^{-1} at low temperatures in the HS state which, for the SCO complexes, is excited by the Raman laser. On the basis of magnetic field Mössbauer and saturation magnetization data electronic Raman effects are excluded to account for these features. Furthermore, detailed vibrational analysis also allows excluding a vibrational resonance Raman effect involving one of the modes of the individual complexes as a possible origin of the GRFs. Consequently, these features are attributed to coherent two-phonon excitation of metal–ligand stretching vibrations in molecular dimers coupled by π – π stacking interactions.

INTRODUCTION

Spin crossover (SCO) occurs in octahedral transition-metal complexes with electron configurations of $3d^4$ – $3d^7$.^{1–4} In iron(II) complexes, SCO between the high-spin ($^5\text{T}_{2g}$, $S = 2$) and the low-spin state ($^1\text{A}_{1g}$, $S = 0$) can be induced by temperature, pressure, light, and other stimuli.^{1,2} These compounds have potential applications in information storage, as temperature sensors, or as display elements.⁵ A well-known class of SCO complexes is comprised by $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ compounds with pz = pyrazole and L = 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen), or other diimine coligands.^{6–9} Importantly, these neutral complexes are suitable for physical vapor deposition (PVD) to generate thin films on a variety of substrates.^{10–16} The positive charge of iron(II) is compensated by two monoanionic $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ anions (Figure 1). Functionalization of the neutral coligand 1,10-phenanthroline with methyl or chloro groups leads to changes in the electronic structure and the cooperativity of the thermal spin transition.

In particular, dimethyl- and dichloro-substituted 1,10-phenanthroline ligands result in HS-locked complexes due to dimers coupled by strong π – π interactions with a relatively short π – π face distance.^{16–18} Finally, all complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ with L = phen, bipy, and methyl- or chloro-substituted 1,10-phenanthroline exhibit highly intense, structured bands (giant Raman Features, GRFs) which can be observed by resonance Raman spectroscopy between 400 and 500 cm^{-1} at low temperatures, regardless of whether the complexes are spin-crossover systems or—as in the case of **6**—locked in the HS state.¹⁷

Herein, we report on the electronic structure, vibrational spectra, and spin-crossover properties of iron(II) bis-(pyrazolyl)borate complexes with bipy (**1**), phen (**3**), Me_2 -bipy (**5**) and Me_2 -phen (**6**) coligands (Figure 1) to investigate

Received: June 18, 2019

Published: September 17, 2019

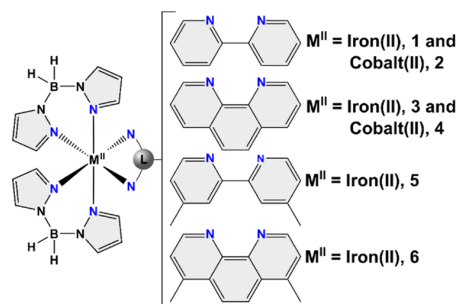


Figure 1. Molecular structure of the complexes $[M(H_2B(pz)_2)_2(L)]$ with metal centers iron (Fe) and cobalt (Co) as well as the ligands 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Me₂-bipy), and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (Me₂-phen) investigated in this work.

the possible origin of the GRFs. All of these complexes are studied by temperature-dependent infrared and resonance Raman spectroscopy to follow spin transition processes, induced by a change of temperature or irradiation with light.¹⁹ A vibrational analysis of compounds 1 and 3 is performed on the basis of density functional theory calculations (ub3lyp/lanl2dz+6-311g) to investigate the shifts of the metal–ligand stretching modes and, in particular, the frequency range of the GRF band. For comparison, the cobalt complexes $[Co(H_2B(pz)_2)_2(L)]$ with L = bipy (2) and phen (4) are also studied regarding their vibrational and magnetic properties with respect to a possible GRF band. In addition, the effect of the introduction of methyl groups into the bipy and phen coligands on the spectroscopic properties and the GRF is investigated. With respect to a possible assignment of these features to electronic Raman transitions the splitting of the 5T_2 ground state of compound 6 (which is locked in the high-spin state) is determined from variable-temperature, high magnetic field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and variable-temperature–variable-field magnetization data. The moderately strong zero-field splitting found from both methods reveals the presence of an energetically well isolated A ground state without a first-order orbital moment. Notably, this can arise only from a low-symmetry splitting of 5T_2 much greater than the strength of spin–orbit coupling.²⁰ In view of the one-electron spin–orbit coupling constant of 427 cm^{-1} found for Fe(II),²¹ this excludes the presence of a sufficiently low lying excited orbital state that could explain the GRF observed at 400–500 cm^{-1} . This band therefore has to be of vibrational origin, the enhancement being due to geometric distortions in Fe(II) $\rightarrow$ diimine MLCT states. However, no vibrations of the isolated complexes match the position of the GRFs. Therefore, a two-phonon excitation is proposed to account for these features.

EXPERIMENTAL SECTION

The synthesis and characterization of compounds 2, 4, and 5 are described in the Supporting Information. Compounds 1, 3, and 6 have already been used in previous investigations (see the Supporting Information).^{10,17}

X-ray Single-Crystal Structure Analysis. CCDC 1934763 (4 at 200 K), CCDC 1934761 (5 at 293 K), CCDC 1934762 (5 at 200 K), and CCDC 1934760 (5 at 140 K) contain supplementary crystallographic data for this paper (see the Supporting Information). These data can be obtained free of charge from the Cambridge

Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.^{22,23}

Vibrational Spectroscopy. FIR spectra were measured on an IFS v66/S instrument with a helium cryostat and CsI windows. For Raman spectroscopic measurements a Dilor XY-Raman spectrometer (Horiba) was used with an Ar⁺/Kr⁺ mixed gas laser (Spectra Physics GmbH) operating at 454, 488, 514, 568, 642, and 647 nm. The compounds were crimped in KBr or CsI.

SQUID Measurements. Variable-temperature–variable-field magnetization data were measured from powder samples of 6 in the temperature range 2–300 K by using a SQUID magnetometer with a field of 0.1 T (MPMS-7, Quantum Design, calibrated with a standard palladium reference sample, error <2%). Iso-field magnetization measurements were done at 1, 4, and 7 T in the range 2–260 K with the magnetization equidistantly sampled on a $1/T$ temperature scale. Sample holders of quartz with O-ring seals were used, and the SQUID response curves (raw data) have been corrected for holder and solvent contributions by subtracting the corresponding response curves obtained from separate measurements without sample material. The experimental magnetization data obtained from independent simulation of the corrected SQUID response curves were corrected for underlying diamagnetism by use of tabulated Pascal's constants²⁴ as well as for temperature-independent paramagnetism. Handling of the SQUID raw data as well as global spin-Hamiltonian simulations of the susceptibility and magnetization data were done with our package julX.SL (available from E.B. by mail to ebill@gwdg.de). The simulations were based on the spin-Hamiltonian operator for mononuclear with spin $S = 2$

$$\hat{H} = g\beta\hat{S} \cdot \vec{B} + D[\hat{S}_z^2 - 1/3S(S+1) + E/D(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)] \quad (1)$$

where g is the electronic g matrix, and D and E/D are the axial zero-field splitting and rhombicity, respectively.

Mössbauer Spectroscopy. Mössbauer spectra of 6 were recorded with self-assembled conventional spectrometers using standard transmission geometry and alternating constant acceleration of the γ source. The minimum experimental line width was 0.24 mm/s (full width at half-height). The sample temperature was maintained constant in Oxford Instruments Variox cryostats or in a cryogenic-free closed-cycle magnet from Cryogenic Ltd. The latter is a superconducting split-pair magnet system for fields up to 7 T. The field at the sample was perpendicular to the γ beam, and the temperature of the sample was varied in the range 1.7–160 K. The $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source (1.8 GBq) was positioned at room temperature inside the gap of the magnet system at a zero-field position, by using a re-entrant bore tube. Isomer shifts are quoted relative to iron metal at 300 K. Magnetic Mössbauer spectra were simulated with the program mx.SL (by E.B.) by diagonalization of the spin Hamiltonian for $S = 2$ (eq 1). The hyperfine interaction for ^{57}Fe was calculated by using the usual nuclear Hamiltonian.²⁵

DFT Calculations. Preoptimization of the structures was carried out using the program Avogadro (molecular mechanics with force field UFF).^{26,27} Geometry optimization and calculation of infrared and Raman spectra were performed on ub3lyp^{28–30}/LanL2DZ^{31–34} for iron and 6-311g^{35–43} for organic atoms. The output results were handled with the software packages Gabedit⁴⁴ and Chemcraft⁴⁵ using a frequency scaling factor⁴⁶ of 0.975 so that most of the identified stretching vibrational modes in the experimental and calculated spectra were in congruence. All operations were performed as implemented in the Gaussian09 software package.⁴⁷ The Cartesian coordinates of the optimized structures of 1 and 3 are collected in Tables S5 and S6 in the Supporting Information. For $[\text{Fe}(H_2B(pz)_2)_2(\text{Me}_2\text{-phen})]$ (6) HS state Mössbauer and orbital calculations, all calculations were carried out with the ORCA package.^{48,49} The geometry was optimized at the B3LYP^{28–30}/def2-SVP^{50,51} level with D3BJ,^{52,53} and the crystallographically determined structure from Naggert et al.¹⁷ was used as a starting point. The Cartesian coordinates of the optimized structure 6 are given in the Supporting Information. The Mössbauer parameters were calculated at the B3LYP^{28–30} level, which shows a good agreement between

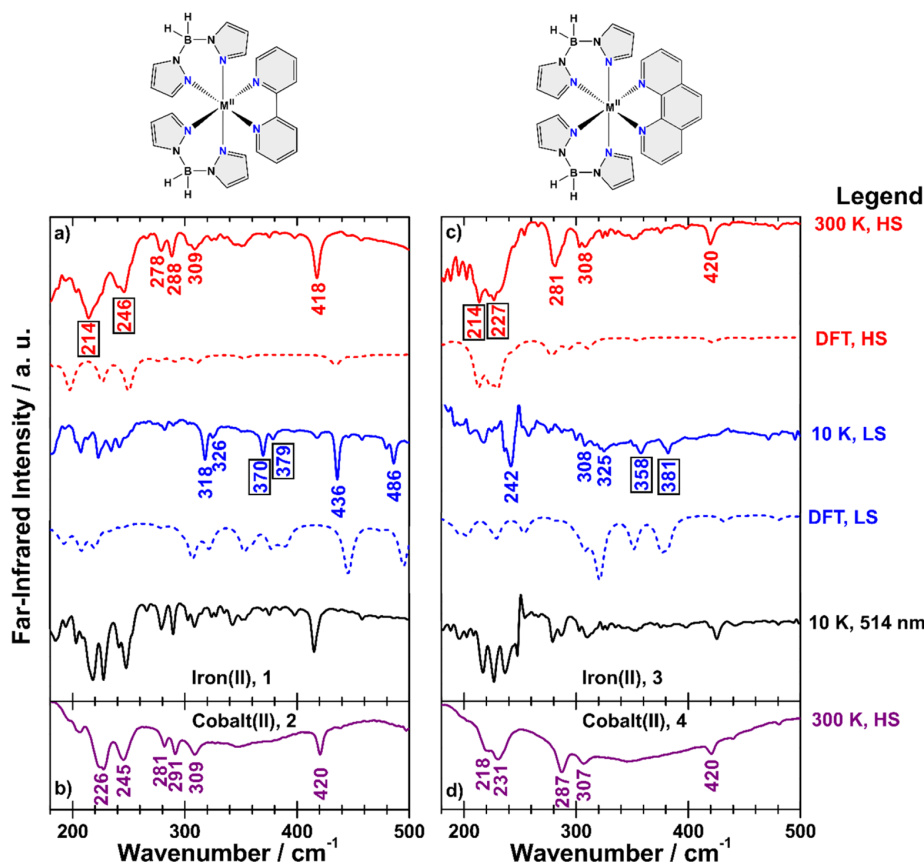


Figure 2. Far-infrared spectra of **1** (a), **2** (b), **3** (c), and **4** (d) crimped in RbI-pellets in respect to the high-spin state at 300 K (red lines), low-spin state at 10 K (blue lines), and meta-HS state by LIESST after irradiation with 514 nm at 10 K (black lines), the cobalt complexes (purple lines) at 300 K, and the calculated vibrational spectra for HS and LS states obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; using a frequency scaling factor of 0.975) calculations (dotted lines). The stretching modes are marked with black boxes.

experimental and calculated ΔE_Q values for SCO complexes;⁵⁴ for an accurate description of the electron density and the EFG at the ^{57}Fe nucleus we used the core-polarized CP(PPP)^{55–57} basis function for the iron atom. For the other atoms the def2-TZVP^{50,51} basis set was used. The isomer shift correlated with the calculated ρ was determined according to the equation⁵⁶

$$\delta = \alpha \cdot (\rho - C) + \beta \quad (\text{mm s}^{-1}) \quad (2)$$

For the parameters α , β , and C which are dependent on the employed density functional and basis set see Römelt et al.⁵⁷ The energy difference between the HS d_{xy} and d_{xz}/d_{yz} orbitals of **6** was calculated at the B3LYP^{28–30}/def2-QZVP^{50,51} level.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Complexes 1–6. For the investigation of the giant Raman features (GRFs), observed up to now in the well-known SCO complexes **1** and **3** as well as in HS-locked **6**,¹⁷ we synthesized the new iron(II) bis(pyrazolyl)-borate complex with $\text{Me}_2\text{-bipy}$ (**5**). This way, it is possible to compare the influence of the methyl substitution between phen and bipy with respect to the spin transition, the vibrational properties, and, more importantly, the GRF. In addition, for comparison with the corresponding iron complexes, we prepared “spin-crossover inactive” cobalt(II) bis(pyrazolyl)-borate complexes with bipy (**2**) and phen (**4**) coligands, for which no change of the electronic ground state occurs.

The crystal structures of **1**, **3** and **6**·0.5(toluene) have been reported before.^{6,8,17} Single crystals suitable for a structure determination were obtained for **4** and **5** (see [Tables S1 and S2](#) in the Supporting Information). $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**4**) crystallizes in the space group $C2/c$ with $Z = 4$ molecules in the unit cell, which are arranged into dimers by intermolecular π - π interactions between the coligands (see [Figure S1](#) in the Supporting Information). Not surprisingly, compound **4** is isotypic to **3**.^{6,8} The X-ray powder diffraction pattern of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ (**2**) is very similar to that of **1**,^{6,8} indicating that it is isotypic to the latter as well (see [Figure S3](#) in the Supporting Information). X-ray data of the new iron complex **5** were recorded at 293, 200, and 140 K (see the [Supporting Information](#)). The compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with $Z = 4$ molecules in the unit cell, and the molecules are also arranged into dimers (see [Figure S1](#) in the Supporting Information). The face-to-face distance is 3.753 Å at 293 K, 3.736 Å at 200 K, and 3.767 Å at 140 K; these values are significantly larger than the distance of 3.507 Å observed in the HS-locked compound **6**·0.5(toluene) at 293 K.¹⁷ The Fe–N bond distances of **5** are between 2.162 and 2.223 Å at 300 K and shorten to 2.151–2.204 Å at 200 K and 1.986–2.023 Å at 140 K. The coordination sphere can be considered as a compressed octahedron. Notably, the change of bond lengths from 293 to 140 K reflects SCO behavior.^{58,59}

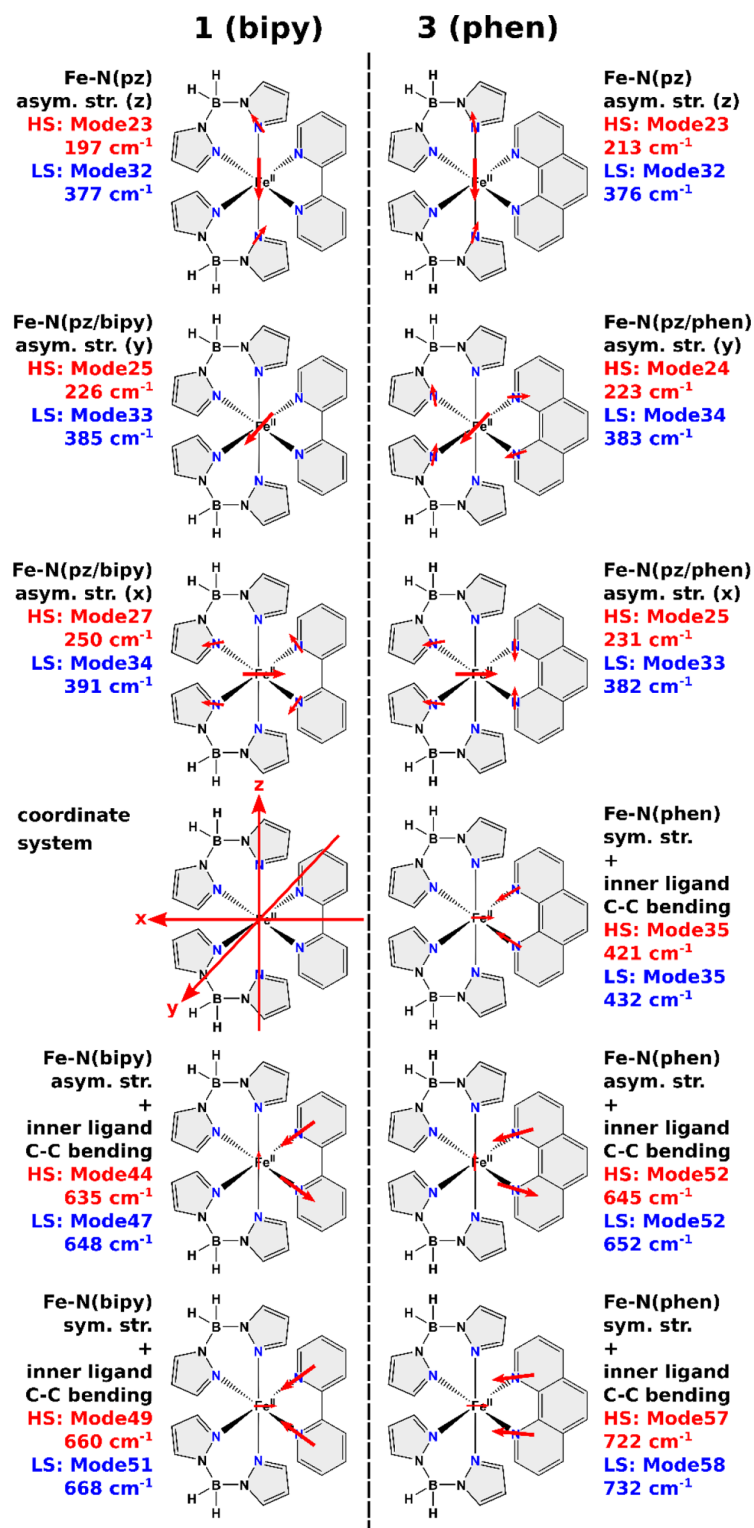


Figure 3. Selected and simplified metal–ligand stretching vibrations calculated for **1** (left) and **3** (right). The vibrational frequencies are obtained from DFT calculations (ub3lyp/lanl2dz+6-311g using a frequency scaling factor of 0.975). The vectors are scaled according to the strength of the vibrational mode. Abbreviations: asym. = asymmetrical, sym. = symmetrical, str. = stretches.

It should be noted that all complexes of the type $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ exhibit dimers coupled by π – π interactions in the crystal structure with different π – π face distances.

The magnetic properties of complexes **1**, **3**, and **6** have been reported before.^{6,10,17} Magnetic susceptibility measurements of microcrystalline powders of **2**, **4**, and **5** were performed to determine the spin state (see Figures S6 and S7 in the Supporting Information). The Co compounds **2** and **4** are in the HS state (see Figure S6 in the Supporting Information), whereas for the iron(II) compound **5** the $\chi_{\text{M}}T$ product amounts to $3.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 300 K and decreases to $0.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 2 K, corresponding to a thermal spin transition with $T_{1/2} = 164 \text{ K}$ (see Figures S7 and S8 in the Supporting Information).

To obtain further information on the spin states of **5**, Mössbauer spectra were recorded at 300 and 80 K (see Figure S7 in the Supporting Information). The 300 K spectra show a doublet with an isomer shift of $\delta = 0.96 \text{ mm s}^{-1}$ and a quadrupole splitting of $\Delta E_{\text{Q}} = 1.91 \text{ mm s}^{-1}$, indicative of high-spin iron(II). At 80 K the isomer shift decreases to $\delta = 0.49 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta E = 0.37 \text{ mm s}^{-1}$, typical for the low-spin state. Overall, the magnetic and Mössbauer spectroscopic data are in agreement with those of similar SCO compounds.^{6,10,16,17}

For the determination of the vibrational properties in the spectral range of the GRFs, complexes **1**–**6** are investigated in the following sections by means of temperature-dependent vibrational spectroscopy.

Infrared Spectroscopy. Far-infrared spectra were measured for **1**–**4** at 300 and 10 K in the range of 180 – 500 cm^{-1} . For vibrational analysis the spectra of the spin-crossover complexes **1** and **3** were compared with the vibrational modes for the high-spin and low-spin states obtained from DFT (Figure 2 and Tables S3 and S4 in the Supporting Information).

The 300 K spectra (red, HS) of **1** and **3** are characteristically different from those measured at 10 K (blue, LS). At 10 K light-induced excited spin state trapping (LIESST)^{60,61} was induced by irradiation with green light (514 nm). The resulting spectra (black) resemble those at room temperature: i.e., the species belong to the HS state. The vibrational spectra of the cobalt complexes **2** and **4** (pink) are shown in Figure 2b,d, respectively. They closely correspond to the spectra of the corresponding iron complexes in their HS states.

Vibrational analysis for complexes **1** and **3** was performed on the basis of density functional theory (ub3lyp/lanl2dz+6-311g). The best overall agreement between calculated and experimental spectra was obtained by using a scaling factor of 0.975 (see the Experimental Section). In the low-frequency region ($<500 \text{ cm}^{-1}$) the modes are highly mixed: i.e., the pyrazole groups from the borate ligands are involved in several modes which also contain other iron–ligand vibrations (Fe-phen/bipy), bending (bend.) modes of the “octahedral” complex, and local modes of the ligands. The assignments of Tables S3 and S4 in the Supporting Information thus only describe dominant contributions of the corresponding motions to the respective normal mode.

For the “octahedral” complexes **1**–**6** six metal–ligand symmetrical (sym.)/asymmetrical (asym.) stretching modes are expected. DFT vibrational analysis reveals three Fe–N stretching modes with dominant Fe motion in the x , y , and z directions for **1** and **3**. Figure 3 shows displacement vectors of these as well as other vibrations involving Fe–N stretching

motions, calculated for **1** (left) and **3** (right) by DFT (see the Supporting Information, full dynamic figures in form of gifs).

The high-spin Fe–N(pz) asym. stretches in the z and x/y directions are calculated at 197 and $250/226 \text{ cm}^{-1}$, respectively, for **1** (Figure 3 and Table S3 in the Supporting Information) as well as 213 and $231/223 \text{ cm}^{-1}$ for **3**, respectively (Figure 3 and Table S4 in the Supporting Information). In the low-spin state the calculated frequencies shift to 377 and $391/385 \text{ cm}^{-1}$ for **1** (Figure 3 and Table S3 in the Supporting Information) as well as 376 and $382/383 \text{ cm}^{-1}$ for **3**, respectively (Figure 3 and Table S4 in the Supporting Information). In comparison with the experimental IR spectra of **1** (Figure 2a, black boxes) the bands at 214 and 246 cm^{-1} in the HS state shifting to 370 and 379 cm^{-1} in the LS state are assigned to these vibrations. For **3** (Figure 2b, black boxes), the analogous modes are assigned to bands at 214 and 227 cm^{-1} (HS state) shifting to 358 and 381 cm^{-1} in the LS state. These results are comparable to those reported for other octahedral SCO complexes in the older^{62–65} and more recent literature.^{66–70} Similar shifts have also been observed for Fe(II) SCO complexes with tris(pyrazolylborate) ligands.^{71,72} Importantly, a vibrational mode of **3** shifting from 232 cm^{-1} (HS) to 390 cm^{-1} (LS) has been identified by Rat et al. through NIS experiments as an Fe–N stretching mode⁷³ and is contained in our assignments.

Further calculated and observed vibrations with Fe–N stretching contributions are collected in Tables S3 and S4 in the Supporting Information. In particular, modes containing Fe–N(bipy/phen) asym. and sym. stretches are calculated at 635 and 660 cm^{-1} , respectively, for high-spin **1** (Figure 3 and Table S3 in the Supporting Information) and at $421/645/722 \text{ cm}^{-1}$ for high-spin **3** (Figure 3 and Table S4 in the Supporting Information). In the calculated low-spin spectra these vibrations shift to 648 and 668 cm^{-1} , respectively, for **1** (see Table S3 in the Supporting Information and Figure 3) and $432/652/732 \text{ cm}^{-1}$ for **3** (see Table S4 in the Supporting Information and Figure 3). The 421 cm^{-1} mode shifting to 432 cm^{-1} corresponds to the band at 420 cm^{-1} observed for the HS state of **3** that shifts to 434 cm^{-1} ; a band observed at a similar position in **1** is associated with a bending motion of the bipy ligand (see below). Further assignments of these modes are possible on the basis of the Raman spectra (see below).

The remaining bands in the metal–ligand vibrational range are assigned to bending vibrations. In particular, the high-spin Fe–N(pz) asym. and sym. bending modes of **1**, calculated at 276 and 292 cm^{-1} , are attributed to the bands at 278 and 288 cm^{-1} . The other bands at 309 and 418 cm^{-1} in the HS-IR spectrum of **1** can be assigned to Fe–N(bipy) asym. and sym. out-of-plane bends calculated at 310 and 436 cm^{-1} (see Table S3 in the Supporting Information). The out-of-plane Fe–N(bipy) sym. bending mode shifts in the LS state to 436 and 486 cm^{-1} (calculated 446 and 495 cm^{-1} ; see Table S3 in the Supporting Information). For **3** the bands in the HS spectrum at 281 and 308 cm^{-1} can be assigned to the mixed out-of-plane bends calculated at 281 and 311 cm^{-1} (see Table S4 in the Supporting Information). For the LS state of **3** the band at 242 cm^{-1} is assigned to mixed bending in- and out-of-plane bending modes calculated at 229 , 244 , and 254 cm^{-1} (see Table S4 in the Supporting Information).

Resonance Raman Spectroscopy. Resonance Raman spectra were measured for **1** and **3** at various temperatures in the range of 100 – 1700 cm^{-1} with an excitation wavelength of 647 nm (Figure 4). Moliner et al. have already recorded the

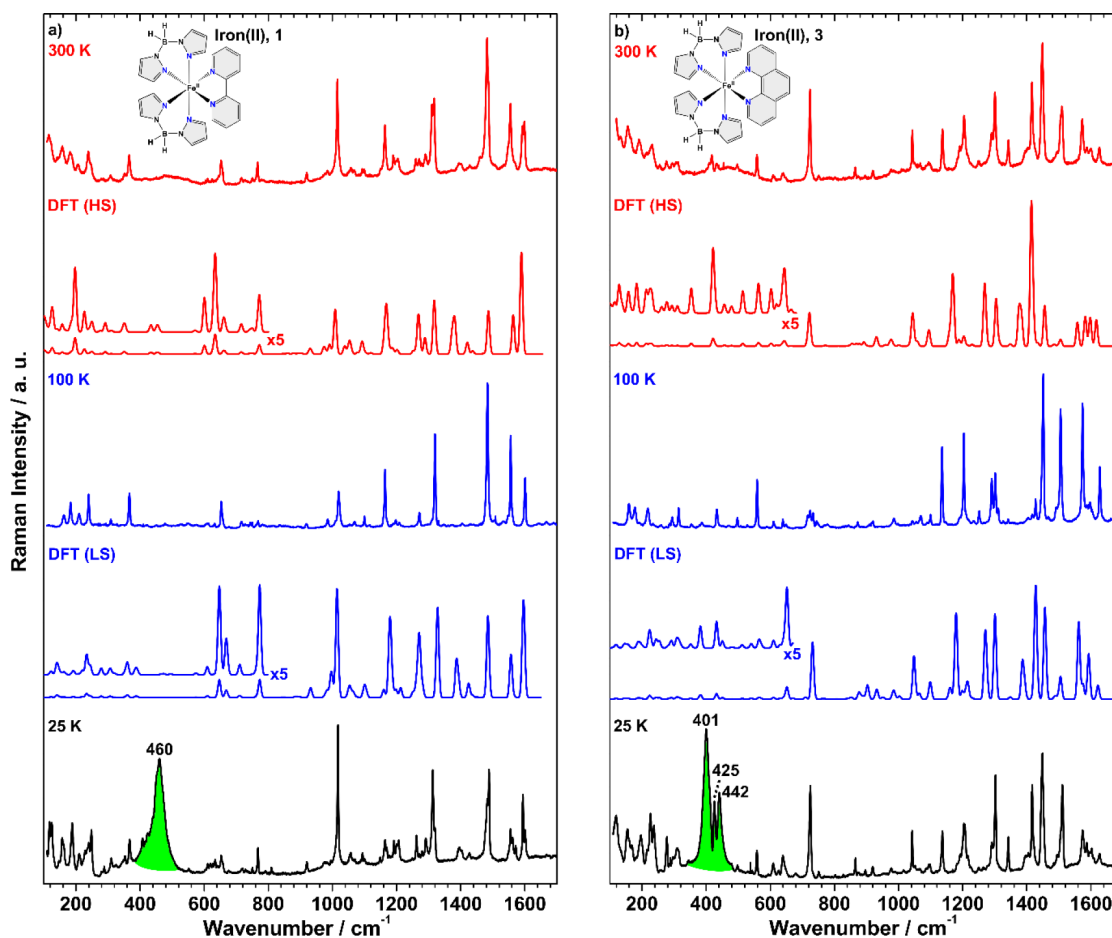


Figure 4. Temperature dependence of the resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) of **1** (a) and **3** (b) at 300 K (red), 100 K (blue), and 25 K (black) in comparison with spectra derived from DFT calculations (ub3lyp/lanl2dz+6-311g) using a frequency scaling factor of 0.975. The giant resonance enhancement effect is colored in green and appears in the photoexcited HS state. For resonance Raman spectra with all intense vibrational modes numbered see Figure S13 in the Supporting Information.

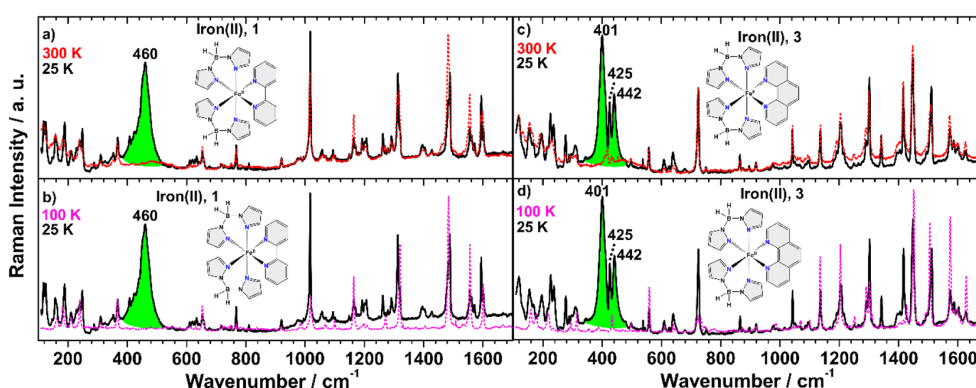


Figure 5. Overlay of the temperature-dependent resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) of **1** (left) and **3** (right) for a comparison between the 300 K (HS) spectra (dotted red lines) for **1** (a) and **3** (c) or the 100 K (LS) spectra (dotted magenta lines) for **1** (b) and **3** (d) and the 25 K (LIESST HS) spectra (black lines).

Raman spectra of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**3**) at 300 and 100 K in the range of $100\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ before applying an excitation wavelength of 785 nm .⁷ Recently, Rat et al. (along with the aforementioned NIS data) presented a Raman spectroscopic

investigation of **3** with a better resolution using metal isotope substitution.⁷³ Neither Moliner et al. nor Rat et al., however, provided detailed assignments of the metal–ligand bands.

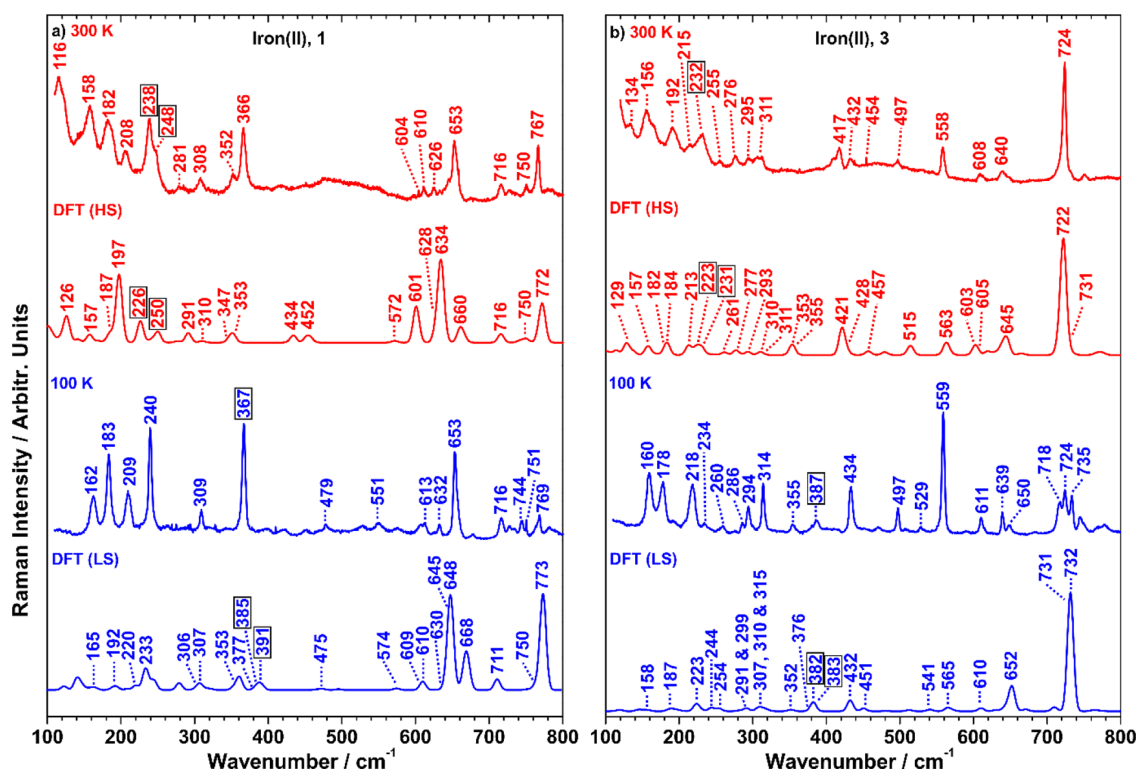


Figure 6. Enlargement from 100 to 800 cm^{-1} of the resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) of **1** (a) and **3** (b) at 300 K (red lines) and 100 K (blue lines) in comparison with the calculated vibration of the HS and LS states obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; using a frequency scaling factor of 0.975). The stretching modes are marked with black boxes.

The experimental spectra along with their DFT-derived counterparts are shown for the high-spin and low-spin states of **1** and **3** in Figure 4. At 25 K, the Raman spectra match the high-spin spectra recorded at 300 K, indicating a LIESST effect generated by the Raman laser (Figure 5, top).⁸⁵ At 100 K, on the other hand, clear differences are observed below 400 cm^{-1} with respect to the 25 K (high-spin) spectra, reflecting population of the low-spin state at 100 K (Figure 5, bottom). In the photoexcited HS state of the iron(II) complexes **1** and **3** giant Raman Features (GRFs) appear (Figures 4 and 5, marked in green). These features are investigated in more detail below.

In the low-frequency region (100–800 cm^{-1} , Figure 6), the observed spectra have been analyzed in terms of $[\text{FeN}_6]$ core vibrations above (cf. Infrared Spectroscopy). Like their IR-active counterparts, the Raman-active Fe–N modes shift in the course of the spin transition. Furthermore, small spectral changes between HS and LS are expected for the higher frequency modes (>800 cm^{-1}) corresponding to intraligand (coligands and $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ -ligand) vibrations. These modes do not involve major movements of the coordinated nitrogen atoms and therefore have been neglected by Moliner et al.⁷ However, they may exhibit intensity changes upon SCO. Complex **3**, for example, exhibits intense peaks at ca. 1040, 1350, and 1420 cm^{-1} in the HS state which are not observable or less intense in the LS state. The calculated frequencies (cf. DFT and experimental spectra of **3** in Figure 4, right) indicate that the observed peaks should also be present in the LS state. With regard to the DFT prediction, it is not entirely clear why these peaks disappear in the experiment at 100 K, the low-spin state.

Observed and calculated frequencies for the Raman spectra of **1** and **3** are shown in Tables S3 and S4 in the Supporting Information. Regarding the Fe–N stretching modes, the frequency shifts between the HS and the LS state correspond to the changes observed in the FIR spectra (see Tables S3 and S4 in the Supporting Information). Similar shifts have been reported in a Raman spectroscopic investigation of $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.⁷⁴ The high-spin Fe–N(pz) asym. stretching mode in the z direction is calculated at 197 cm^{-1} for **1** and 213 cm^{-1} for **3** (Figure 6 and Tables S3 and S4 in the Supporting Information). In the theoretical low-spin spectrum this mode shifts to 377 cm^{-1} for **1** and 376 cm^{-1} for **3**, allowing assignment of the experimental peaks at 208 cm^{-1} for the HS state of **1** and 215 cm^{-1} for the HS state of **3** to these vibrations; the corresponding LS peaks are located at 367 cm^{-1} for **1** and 387 cm^{-1} for **3**.

The high-spin Fe–N(pz/bipy and pz/phen) asym. stretches in the x and y directions are calculated at 250 (x) and 226 cm^{-1} (y) for **1** and at 231 (x) and 223 cm^{-1} (y) for **3**, respectively. In the theoretical low-spin spectrum these modes shift to 391 (x)/385 (y) cm^{-1} for **1** and to 382 (x)/383 (y) cm^{-1} for **3** (Figure 6, black boxes). This allows assigning these modes to the peaks at 248 (x)/238 (y) cm^{-1} in the HS spectrum of **1** and to the peak at 232 cm^{-1} (x and/or y) in the HS spectrum of **3**. In the LS state, these modes might be observed at 367 cm^{-1} (x and/or y) for **1** and 387 cm^{-1} (x and/or y) for **3**. It appears that at this position the Fe–N(pz) asym. stretch in the z axis direction is located for **1** and **3** as well (see Tables S3 and S4 in the Supporting Information and see above). On the basis of the calculated Raman intensities (see below), however, we assume that these peaks only correspond

to the Fe–N(pz/bipy and pz/phen) (x and y) asym. stretches in the LS states of **1** and **3**.

Higher-frequency modes containing Fe–N(bipy/phen) asym. and sym. stretches are calculated at 635 and 660 cm^{-1} , respectively, for HS **1** and at 421 (sym.), 645 (asym.), and 722 cm^{-1} (sym.) for HS **3**. As pointed out above, these modes have large contributions of inner-ligand bending motions. In the LS state they are predicted to shift to 648 and 668 cm^{-1} for **1** (Figure 3, left) and to 432 (sym.), 652 (asym.), and 732 cm^{-1} (sym.) for **3** (Figure 3, right). This allows assigning these modes to the peaks observed at 653 cm^{-1} in the HS state of **1** and at the same position in the LS state of **1** (see below). On the basis of the calculated intensities the observed peaks appear to correspond to the asym. mode (or the two modes do not split in the experimental spectrum). For **3** the mentioned vibrations are assigned to the experimentally observed peaks at 417 (sym.), 640 (asym.), and 724 cm^{-1} (sym.) for the HS and 434 (sym.), 650 (asym.), and 735 cm^{-1} (sym.) for the LS state.

Figure 7 shows the intensity changes in the Fe–N(bipy) asym. stretching mode of **1** at 653 cm^{-1} (see Figure 3 left LS

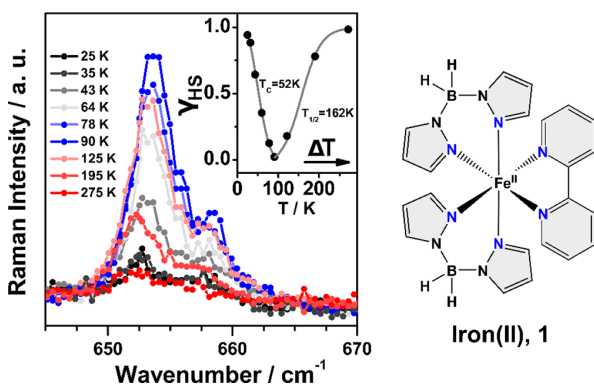


Figure 7. Temperature-dependent resonance Raman spectra of the Fe–N(bipy) asym. str. mode of **1** in a KBr matrix. The inset shows the high-spin fraction γ_{HS} vs temperature T with a Boltzmann fit and the corresponding T_c and $T_{1/2}$ values.

state mode 47, calculated at 648 cm^{-1}). Starting from 25 K the intensity increases to a maximum at around 90 K for **1**. Warming to 275 K decreases the bands to the same intensity as in the 25 K spectrum. From the temperature-dependent intensity the relative high-spin fraction γ_{HS} can be derived as a function of temperature by applying the formula⁷⁵

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \frac{I_{\text{max}}}{\Delta I} \left(1 - \frac{I(T)}{I_{\text{max}}} \right) \quad (3)$$

Here, the intensity I is taken from the vibrational band at 653 cm^{-1} , I_{max} is taken from the 90 K spectrum for the low-spin state, and $\Delta I = I_{\text{max}} - I_{275\text{ K}}$. The results of this treatment are shown in the inset of Figure 7. The thermal SCO is around $T_{1/2} = 162$ K, and the critical LIESST temperature is around $T_{c,\text{LIESST}} = 52$ K. These values are comparable to $T_{1/2}$ and $T_{c,\text{LIESST}}$ values determined by magnetic susceptibility and optical absorption spectroscopy.^{7,10}

As a further signature of the spin change, Rat et al. reported for complex **3** a high-intensity ligand mode observed at 725 cm^{-1} for the HS and at 736 cm^{-1} for the LS state. It exhibits a pronounced spin-state dependence which has been attributed to strong coupling with vibrational $[\text{FeN}_6]$ core modes.⁷³ DFT

analysis allows identifying this mode as an Fe–N(phen) sym. stretch admixed with inner-ligand C–C bending motion (Figure 3, right). In fact, the measured HS spectrum of **3** shows an intense peak at 725 cm^{-1} (Figure 6), whereas the LS spectrum exhibits a peak at 734 cm^{-1} and a few less intense peaks around 724 cm^{-1} , indicating a small residual HS fraction in the sample at 100 K. This is in accordance with the LS spectra of Rat et al.⁷³ and Moliner et al.,⁷ which show an intense peak at around ~ 734 cm^{-1} and a less intense peak at around 725 cm^{-1} .

Investigation of the Giant Raman Feature. As is evident from Figures 4 and 5, unusually broad and intense bands (herein denoted as giant Raman Features, GRFs) appear at ~ 460 and ~ 420 cm^{-1} (Figure 8b,d, black traces, bands colored in green) in the low-temperature Raman spectra of **1** and **3**, respectively. It has been shown earlier for compound **3** that the vibrational modes of the high-spin state are superimposed as negative peaks (dips) on the Gaussian shape of the GRF (Fano antiresonance).¹⁷

Remarkably, the GRFs are absent in the isotopic cobalt compounds **2** and **4** at low temperature (Figure 8a,c). Apart from the absence of the GRFs, the Co(II) spectra are very similar to those of their Fe(II) counterparts in their HS states (see above). However, the vibrational frequencies of **4** are reduced by ~ 20 cm^{-1} with respect to compound **3**. Thus, the prominent Fe–N(phen) symmetrical stretch shifts from 723 cm^{-1} in **3** to 701 cm^{-1} in **4**, and the mode at ~ 420 cm^{-1} in the HS state of **3** shifts to 396 cm^{-1} in **4** (Figure 8c,d). Moreover, the mode located at 903 cm^{-1} in **4** is absent in **3**, whereas the modes located at 640, 1096, and 1206 cm^{-1} in **3** are absent in **4**.

The pronounced temperature dependence of the GRF is shown for compounds **3** and **6** in Figure 9. Whereas in **3** the GRF is centered at ~ 420 cm^{-1} with dips appearing at 401, 425, and 442 cm^{-1} (Figure 9a), the GRF is shifted to ~ 460 cm^{-1} in **6** with a dip at its central position (see below). Apart from the GRF, the intensities of the peaks at 610, 640, and 723 cm^{-1} for **3** and 376, 558, 581, and 647 cm^{-1} for **6** increase upon lowering the temperature as well (albeit less strongly than for the GRF). On the other hand, the Fe–N(phen) symmetrical bending in-plane vibration at 557 cm^{-1} for **3** and the weak Fe–N(Me_2 -phen) symmetrical stretching vibration at 524 cm^{-1} for **6** are most intense at 130 K, showing that they belong to the LS state.

Plotting the GRF intensity (maxima at 401 cm^{-1} for **3**) versus the temperature shows a relation to the LIESST region below 80 K (Figure 10, shaded area). In the HS-locked compound **6** the GRF (maximum at 450 cm^{-1}) is already present at temperatures in the range of 100–250 K. These results suggest that the GRF is associated with the metastable HS (LIESST) state which becomes populated at low temperatures by the Raman laser.

The GRF in complex **5** with the coligand 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine is shown in Figure S14 in the Supporting Information. At 300 K, only vibrational modes are detectable at 540, 740, 919, 1014, 1092, 1197, 1258, 1287, 1307, and 1479 cm^{-1} (Figure S14a), whereas a GRF appears additionally at 25 K (Figure S14b, marked in green).

Table 1 collects approximate positions of the GRF maxima for all $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ complexes with diimine coligands investigated so far. It appears that the GRF center frequencies are globally higher for complexes with bipy (**1** and **5**) than with phen coligands (see below). Furthermore, functionalization of

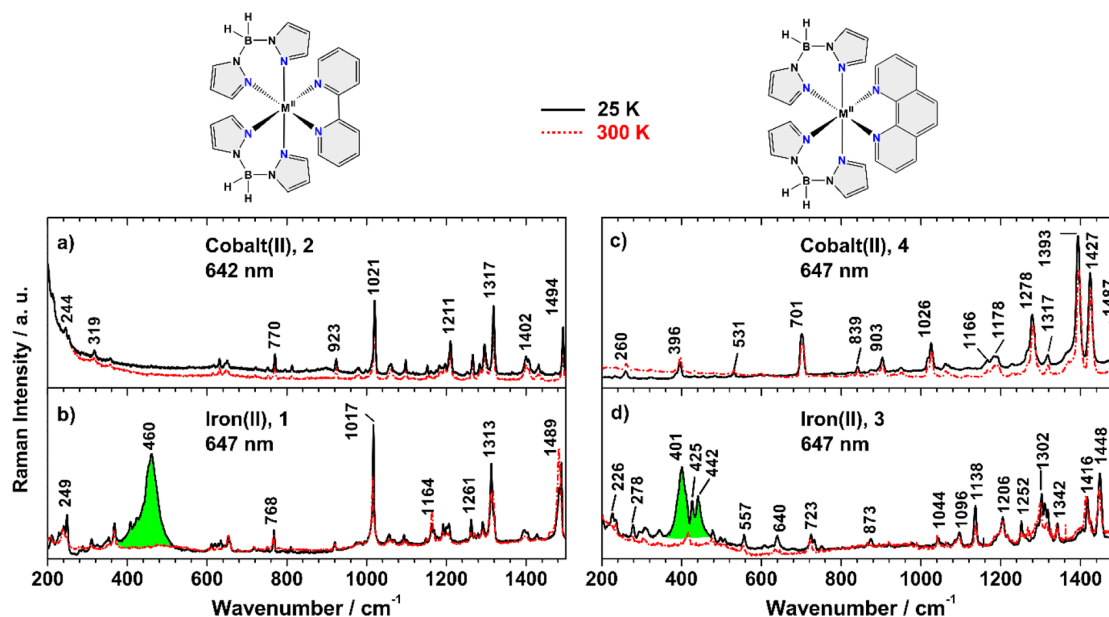


Figure 8. Resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647$ nm in (b) and (c) and 642 nm in (a)) of compounds 1 (b), 2 (a), 3 (d), and 4 (c) at 300 K (red dotted lines) and 25 K (black lines). The giant resonance enhancement effect bands are marked in green.

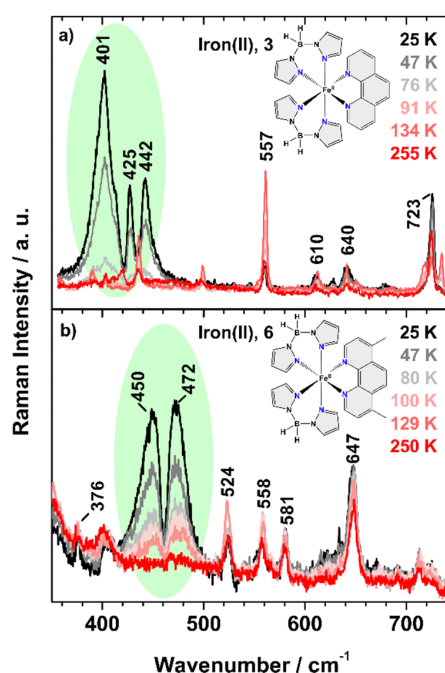


Figure 9. Temperature dependence of the resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647$ nm) of 3 (a) and 6 (b). The giant resonance enhancement effect bands are marked in green.

the coligand seems to increase the frequency of the GRF. Dimethylation, for example, leads to a shift of ~ 50 cm^{-1} in 5 and 6 in comparison to the parent compounds 1 and 3, respectively. Examination of the literature indicates that electronic Raman transitions (ERTs) have been observed for many iron compounds in a similar spectral range (Table 1).^{76–78} Their energies also depend on the nature of the

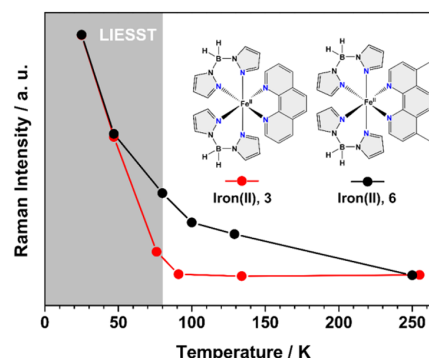


Figure 10. Intensity of the band at 401 cm^{-1} of 3 (a) and at 450 cm^{-1} of 6 (b).

Table 1. Giant Raman Features (GRFs) and Electronic Raman Transitions (ERTs) in Iron Compounds

compound	band, cm^{-1}
3	401 (GRF)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{S-Cl-phen})]^{17}$	427 (GRF)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-phen})]^{17}$	428 (GRF)
6	459 (GRF)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})]^{17}$	473 (GRF)
1	460 (GRF)
5	513 (GRF)
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{76}$	640 (ERT)
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}^{76}$	620/629 (ERT)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)^{77,78}$	393 (ERT)
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)^{77,78}$	414 (ERT)
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{py})(\text{CN})]^{77,78}$	545 (ERT)
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPP}(\text{py})(\text{NCS})]^{77,78}$	561/578 (ERT)

coligand. Going from the iron(III) complex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)$ to $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)$, for exam-

ple, leads to a shift of the electronic Raman transition by 21 cm^{-1} .^{76,77}

Low-Temperature Saturation Magnetization and Magnetic Mössbauer Data of 6. As numerous studies of iron complexes by resonance Raman spectroscopy had attributed GRFs around 500 cm^{-1} to electronic Raman transitions (ERTs; see above and Table 1), it appeared of interest to analyze the electronic ground state of the investigated $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{diimine})]$ complexes in more detail in order to experimentally evaluate this possibility. The $^5\text{T}_{2g}$ ground state of the investigated Fe(II) complexes in their HS configuration is split by a low-symmetry ligand field and spin-orbit coupling. Low-temperature high magnetic field ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and saturation magnetization measurements provide information about these interactions.^{20,25,79–81} We decided to apply these methods to $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Me}_2\text{-phen})]$ (**6**), as this complex is locked in the HS state (see above),¹⁷ which allows investigation of the $^5\text{T}_{2g}$ state and its magnetic properties at low temperatures without the need of populating a metastable HS state by light irradiation.

Temperature-dependent magnetic susceptibility data and iso-field saturation curves measured for **6** at 1, 4, and 7 T are shown in Figure 11. The $\chi_{\text{M}}T$ product of $3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at

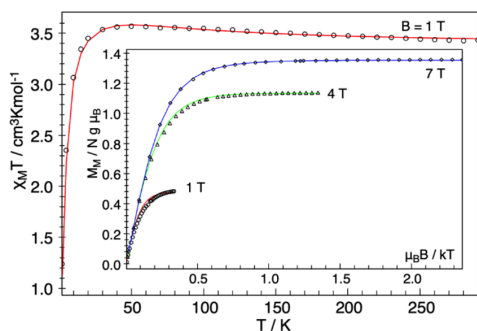


Figure 11. Variable-temperature and multifield magnetic data of a microcrystalline solid sample of **6**. The solid lines represent a global fit for $S = 2$ with parameters given in the text.

300 K is slightly higher than the spin-only value for $S = 2$ ($3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), revealing an average g value larger than 2.0 . The drop of $\chi_{\text{M}}(T) \rightarrow T$ below 30 K and nesting of the iso-field magnetization curves (Figure 11, inset) indicate the presence of an energetically well isolated orbital ground state with moderate zero-field splitting. Correspondingly, the magnetic data of **6** could be very well simulated within the usual spin Hamiltonian approach.²⁰ Global simulation and optimization revealed a moderately strong axial zero-field splitting parameter $D = 17.3(\text{S}) \text{ cm}^{-1}$, considerable rhombicity $E/D = 0.22$, and anisotropic g values of $g_x = 2.06$, $g_y = 2.43$, and $g_z = 1.82$. The distinct g anisotropy is the main origin of the “overshooting” found for the $\chi_{\text{M}}(T) \rightarrow T$ curve, with a maximum at ca. 30 K . However, some ferromagnetic intermolecular spin coupling is also significant. This was parametrized by using a mean-field approximation, yielding $2zJ = +2.9 \text{ cm}^{-1}$.

Applied-field Mössbauer spectra of **6** were collected in the presence of a field of 7 T at 160 , 50 , 20 , 10 , and 1.7 K (Figure 12). Their magnetic splitting is remarkably small and hardly exceeds the effect of the applied field for a hypothetical diamagnetic compound (see green dotted line, Figure 12,

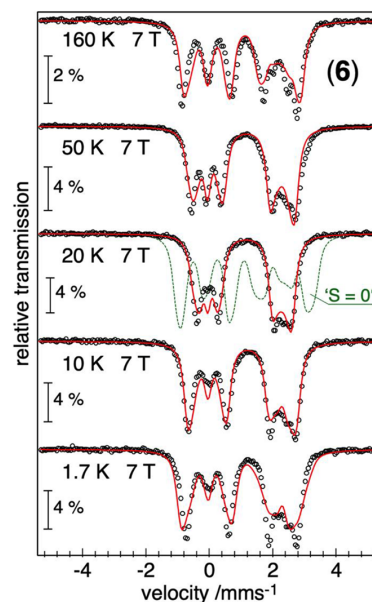


Figure 12. Magnetic Mössbauer spectra of compound **6** in 0.5 toluene from 160 K (top) to 1.7 K (bottom) with a magnetic field strength of 7 T . The red lines are the result of a global spin Hamiltonian simulation with parameters given in the text and Table 2. The green dotted line is a simulation for a hypothetical system with the same Mössbauer parameters, but with $S = 0$.

middle). This situation reveals the component(s) of the hyperfine coupling tensor along the direction of the spin expectation value(s) to be small.

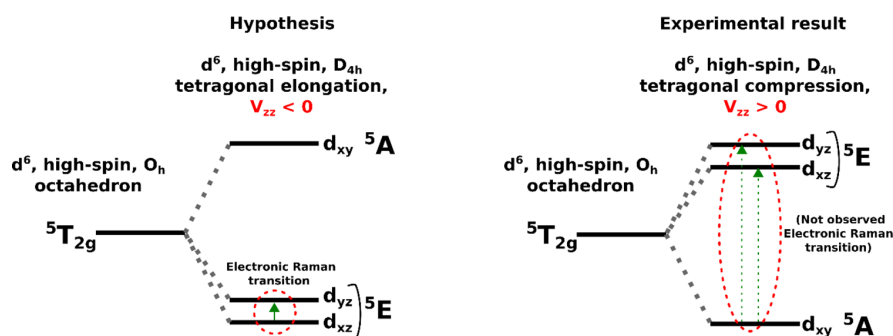
For the moderate rhombic perturbation of axial zero-field splitting, according to $E/D = 0.22$ and positive D as found from the magnetic data, the “easy direction” of magnetization for the low-lying $m_s = \pm 0$ sublevel is essentially still the xy plane, as expected for axial symmetry.²⁰ Accordingly the magnetic Mössbauer spectra could be reasonably well simulated with D , E/D , and g values as determined above and with an anisotropic A tensor with small x and y components, $A/g_N\beta_N = (-4.03, -5.47, -26.10) \text{ T}$. The values for the isomer shift of $\delta = 1.13 \text{ mm s}^{-1}$ obtained from the high-field spectra at 1.7 – 20 K and the (positive) quadrupole splitting of $\Delta E_Q = +2.42 \text{ mm s}^{-1}$ are similar to those previously reported for 80 K ($\delta = 1.15 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = +2.40 \text{ mm s}^{-1}$, Table 2). The asymmetry parameter $\eta = 0.42$ reflects the rhombic distortion of the coordination site, inferred already from zero-field splitting.^{25,82}

The experimental Mössbauer isomer shifts and quadrupole splittings summarized in Table 2 are compared with theoretical parameters obtained from DFT calculations (B3LYP/def2-TZVP/CP(PPP)).¹⁷ The calculated isomer shift $\delta = 0.89 \text{ mm s}^{-1}$ is not too different from the observed value, whereas the quadrupole splitting of $\Delta E_Q = +3.69 \text{ mm s}^{-1}$ is higher than the experimental value, but also of positive sign (Table 2).

The effect of a tetragonal distortion on the $^5\text{T}_{2g}$ state of Fe(II) is shown schematically in Figure 13.^{82,83} A tetragonal elongation leads to a ^5E state at lower energy than a ^5A state. The former is further split by a rhombic distortion imposed by the symmetry of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Me}_2\text{-phen})]$ complex, leading to two orbital components that correspond to two-

Table 2. Magnetic Mössbauer Fitting Parameters of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Me}_2\text{-phen})]\cdot 0.5(\text{toluene})$ (**6**) in Comparison to Experimental Data from Our Earlier Work¹⁷ and Parameters Calculated with DFT (B3LYP/def2-TZVP/CP(PPP))

	exptl: 1.7 K and magnetic field	exptl: 300 K ¹⁷	exptl: 80 K ¹⁷	DFT high-spin B3LYP/def2-TZVP/CP(PPP)
δ (mm s ⁻¹)	1.13	1.00	1.15	0.89
ΔE_Q (mm s ⁻¹)	+2.42	1.80	2.40	+3.69
η	0.42			0.27

**Figure 13.** Schematic energy level diagram for the iron(II) high-spin ground state $^5T_{2g}$ in an octahedral ligand field (O_h) with tetragonal distortion (D_{4h}): (left) diagram of the hypothesis with tetragonal elongation and $V_{zz} < 0$; (right) diagram compatible with the experimental results exhibiting tetragonal compression and $V_{zz} > 0$. A possible electronic Raman transition is indicated by a green arrow and a red dotted circle. The denomination of the axes refers to the EFG main axis system.**Table 3.** Comparison of the Calculated Fe–N(coligand) Vibrations (cm⁻¹) of the HS State of **1** (bipy) and **3** (phen) between ~350 and ~600 cm⁻¹ Obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; Using a Frequency Scaling Factor of 0.975)^a

mode 1 bipy	freq HS	Raman activity	mode 3 phen	freq HS	Raman activity
Fe–N(bipy) sym. bend. ip	347	3.565	intraligand BH ₂ vibrations	353	3.9338
intraligand BH ₂ vibrations	353	3.964	intraligand BH ₂ vibrations	355	2.8275
intraligand BH ₂ vibrations	353	2.169	Fe–N(phen) sym. str.	421	16.7346
Fe–N(bipy) asym. bend. oop	431	1.194	Fe–N(phen) asym. bend. oop	428	2.5285
Fe–N(bipy) sym. bend. oop	434	5.265	Fe–N(phen) sym. bend. oop	457	2.3188
Fe–N(bipy) asym. bend. ip	452	4.262	Fe–N(phen) asym. bend. ip	479	1.784
Fe–N(bipy) sym. bend. oop	457	3.5576	intraligand phen	512	1.3655
intraligand bipy	572	1.4831	Fe–N(phen) sym. bend. oop	515	4.7146
Fe–N(pz) asym. bend. ip and intraligand H ₂ B(pz) ₂ bend.	601	29.6306	Fe–N(phen) sym. bend. ip	563	6.9399
Fe–N(pz) sym. bend. ip and intraligand H ₂ B(pz) ₂ bend.	604	1.9065	intraligand phen	566	1.6089
			intraligand H ₂ B(pz) ₂ bend.	603	5.148
			intraligand H ₂ B(pz) ₂ bend.	605	1.4609

^aFrequencies given in *italics* are within the range of the observed GRFs (see text) but correspond to modes of different types and Raman activities in both complexes (see text).

electron population of the d_{xz} or d_{yz} orbital. A splitting of ~400 cm⁻¹ between these two orbital states is not unrealistic. Moreover, an electronic transition between these states is Raman-allowed. Such a transition thus could in fact account for the observed giant Raman feature (GRF) (Figure 13, left).^{25,82} However, this situation would correspond to a negative z component of the EFG ($V_{zz} < 0$),²⁵ which is in contrast with the Mössbauer data. Hence, a tetragonal compression is more likely (Figure 13, right). This leads to a positive V_{zz} as observed experimentally. Moreover, a (well-isolated) orbital singlet as the electronic ground state is compatible with the spin Hamiltonian parameters, which reflect an electronic ground state not exhibiting first-order spin–orbit coupling. In this situation, however, the energy of the electronic Raman transition is probably much higher than 400 cm⁻¹ (the DFT calculation gives an energy difference of ~4 eV between d_{xy} and d_{xz}/d_{yz}); i.e., the corresponding transitions would be in the visible region of the spectrum. Thus, an electronic Raman

effect can be excluded as a possible explanation for the observed giant Raman features.

Interpretation of GRFs: Dimer Coupling Hypothesis.

As an electronic Raman transition cannot account for the observation of giant Raman features (GRFs) in $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{diimine})]$ complexes, we once more screened the molecular vibrations of the investigated complexes in the spectral range of the observed GRFs (Table 3). If the latter features were due to one of these molecular vibrations (however, in a strongly broadened fashion), it should be of the same type in a corresponding pair of complexes with bipy and phen coligands: e.g., **1** and **3**. It was noted before that the GRF of **1** is about 40 cm⁻¹ higher in energy than in **3** (Figure 14).

Inspection of Table 3, on the other hand, shows that there is no vibration of **3** at a suitable energy which would shift by 40 cm⁻¹ to higher energy in **1** in order to account for the observed GRFs, in particular the frequency difference between them. Therefore, a vibrational Raman effect based on one of the

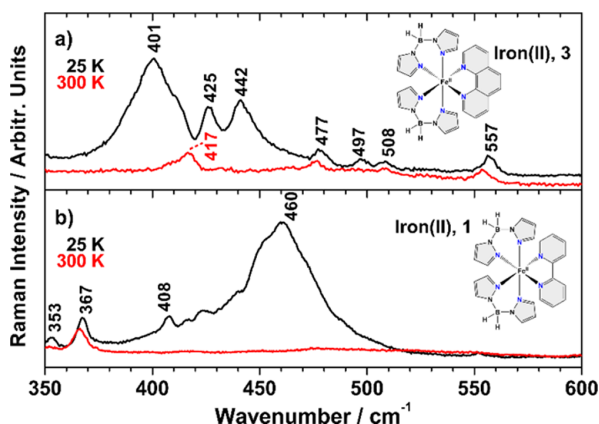


Figure 14. Resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) of compounds **1** (b) and **3** (a) between 350 and 600 cm^{-1} at 25 K meta-HS state (black lines) and 300 K HS state (red lines).

molecular vibrations of the isolated complexes **1** and **3** cannot account for these spectral features either.

As both an electronic Raman effect and a conventional vibrational resonance Raman effect can be excluded, an alternative explanation for the existence of GRFs must apply. An important hint in this regard is the observation that in the Raman spectra of vacuum-evaporated films of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{diimine})]$ complexes these features are absent.¹⁷ On the other hand, all known crystal structures of these complexes exhibit pronounced π - π interactions between the diimine coligands of neighboring complexes (see above).^{6,8,17,84} It is therefore probable that the observed GRFs are due to collective vibrations of pairs (or even larger assemblies) of these π - π stacked complexes.

A second important observation relevant to the interpretation of the GRFs is the fact that these features are absent in the cobalt complexes **2** and **4**, in which the MLCT transitions are shifted to the UV (cf. Figure 8 and Figure S6 in the Supporting Information). This suggests that the GRFs are due to resonant excitation into the metal $\rightarrow$ diimine MLCT states of the investigated Fe(II) complexes and that geometric distortions occurring in these excited states cause a strong resonance enhancement of associated vibrations. Notably, a Fe(II) $\rightarrow$ diimine MLCT transition generates (in zeroth order) an Fe(III) center bound to a diimine radical anion, which should drastically decrease the Fe-N(diimine) distance because of attractive Coulomb interactions. Moreover, due to the trans effect exerted by the strongly bound diimine radical anion, the two neutral, equatorially bound pyrazole ligands are pushed away from the iron center. Locally, i.e., at the level of the isolated complex, MLCT excitation thus should lead to a horizontal displacement along the asymmetric Fe-N(pz/diimine) stretch in the x direction, which is located at 246 cm^{-1} in **1** and 227 cm^{-1} in **3** (see Figure 3 and Tables S3 and S4 in the Supporting Information). Through the coupling of two neighboring complexes via π - π interactions between their diimine coligands, the excited-state distortion may be transmitted from one complex to another as the π - π interaction couples the motion of the two diimine ligands. In this way, the diimine coligand of the neighboring complex would move away from the iron center and, due to a reduced trans interaction, the pyrazole ligands of this complex would move toward the iron center (Figure 15).

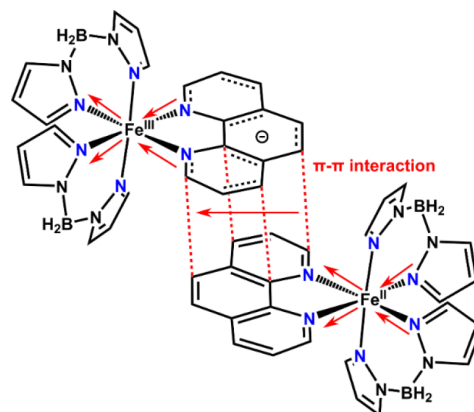


Figure 15. Geometry of a π - π coupled dimer of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**3**) based on crystal structure data.⁶ An MLCT transition generates an Fe(III) center bound to a diimine radical anion which leads to an excited-state distortion that is transmitted from one complex to a neighboring complex whereby the π - π interaction couples the motion of the two phenanthroline ligands.

Regarding the strength of the intradimer coupling, we note that an interplanar distance of $\sim 3.7 \text{ \AA}$ between the two arenes, as observed in **5** (see above), is in the usual range for π - π -bonded aromatic systems.⁸⁵ Charge transfer to the aromatic rings, as occurring in the MLCT excited state of the investigated Fe(II) complexes, may strengthen that interaction, going along with a contraction of the interplanar distance.⁸⁶ Thus, the intradimer coupling may be stronger in the MLCT than in the electronic ground state.

As a result of the described structural distortions, resonant excitation into the MLCT state of one subunit may lead to simultaneous (coherent) excitation of asymmetrical Fe-N(pz/diimine) stretches in *both* subunits of the π - π coupled dimer, corresponding to a two-phonon Raman transition. Notably, the center frequencies of the GRFs (460 cm^{-1} for **1**, 420 cm^{-1} for **3**) are below the doubled frequencies of the respective monomeric Fe-N(diimine)(x) vibrations (492 cm^{-1} for **1**, 454 cm^{-1} for **3**; see Tables S3 and S4 in the Supporting Information), but in both cases by approximately the same difference ($\sim 33 \text{ cm}^{-1}$). Thus, this shift might be due to vibrational coupling between the two (monomeric) Fe-N(pz/diimine) stretches, being of similar magnitude in both complexes.

While the described dimer coupling hypothesis accounts for most of the experimental observations, it is presently unclear as to why no GRF is observed in the LS states of the investigated Fe(II) complexes. These obviously exhibit MLCT transitions in the same spectral region as their HS congeners, being even more intense in comparison to those of the latter. Maybe, in the LS state, the Fe-N(diimine) bonds are too rigid to allow the extensive horizontal displacements in the corresponding MLCT states, which in turn seem to cause the observed giant resonance enhancement effects.

CONCLUSIONS

The vibrational spectra of the Fe(II) spin-crossover complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ (pz = pyrazole) with L = 2,2'-bipyridine (bipy) and 1,10-phenanthroline (phen) ligands have been analyzed. For comparison, analogous cobalt(II) complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ with L = bipy and phen as well as

iron(II) compounds with $L = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine and 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline have been synthesized and investigated, respectively. In the Fe(II) complexes, metal–ligand modes shift from $\sim 220\text{ cm}^{-1}$ in the high-spin state to $\sim 360\text{ cm}^{-1}$ in the low-spin state. In their resonance Raman spectra broad, structured, and highly intense bands (giant Raman features, GRFs) are observed in the range of approximately $410\text{--}513\text{ cm}^{-1}$ at low temperatures. These bands are prominently visible in the metastable high-spin states populated by the Raman laser but have little intensity in the corresponding high-spin states at room temperature. Importantly, the Raman spectra of isotopic cobalt complexes do not show these features.

As shown through a detailed vibrational analysis, the GRFs cannot be associated with one of the vibrational modes of the isolated complex. In order to evaluate an electronic Raman transition as a possible origin of these features, the low-symmetry split $^5T_{2g}$ ground state of the complex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4,7\text{-dimethyl-1,10-phenanthroline})$ (**6**), which is locked in the high-spin state, has been analyzed with the help of low-temperature high magnetic field Mössbauer spectroscopy and saturation magnetization measurements. These investigations evidenced that the electronic ground state of this type of complexes in the HS state is an orbital singlet exhibiting no first-order spin–orbit coupling. The giant resonance enhancement effect thus cannot be due to an electronic Raman transition either. Hence, the GRFs are attributed to the coherent excitation of two corresponding Fe–N vibrations in molecular dimers coupled by π – π interactions of the diimine coligands. These modes are associated with geometric distortions in Fe(II) $\rightarrow$ diimine MLCT states of the π – π coupled dimers being excited upon irradiation with the Raman laser. Further investigation of this intriguing effect are underway.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01813.

Synthesis procedures and characterization of **1–6**, crystallographic data and crystal structures of **4** and **5**, magnetic data of **2**, **4** and **5**, Mössbauer spectra of **5**, XRPD patterns of **1–6**, absorption spectra of **2** and **4**, vibrational spectra such as IR, FT-Raman and additional resonance Raman spectra of **1–5**, vibrational analysis of **1** and **3**, IR spectra of vacuum-deposited material of **2**, **4**, and **5** and Cartesian coordinates of the optimized structures of **1**, **3** and **6** (PDF)

Full dynamic figures of the corresponding metal–ligand stretching vibrations (ZIP)

Accession Codes

CCDC 1934760–1934763 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail for F.T.: ftuczek@ac.uni-kiel.de.

ORCID

Eckhard Bill: 0000-0001-9138-3964

Christian Näther: 0000-0001-8741-6508

Felix Tuczek: 0000-0001-7290-9553

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding this research through CRC 677 Kiel. U. Cornelissen, S. Pehlke, and J. Pick are acknowledged for Raman, infrared, and CHNS measurements, H. Brandenburg is acknowledged for Mössbauer spectroscopy and D. Meyer for ESI mass spectroscopic measurements, H. Lühmann and M. Rasmussen are acknowledged for PPMS measurements, and T. Neumann is acknowledged for XRPD and I. Jeß for X-ray single crystal measurements.

■ REFERENCES

- (1) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials*, 1st ed.; Wiley: Chichester, 2013.
- (2) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin state switching in iron coordination compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- (3) Hayami, S.; Holmes, S. M.; Halcrow, M. A. Spin-state switches in molecular materials chemistry. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7775–7778.
- (4) Senthil Kumar, K.; Ruben, M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205.
- (5) Kahn, O. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *279* (5347), 44–48.
- (6) Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Faus, J.; Solans, X. Spin Crossover in Novel Dihydrobis(1-pyrazolyl)borate $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ -Containing Iron-(II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ ($L = 1, 10\text{-Phenanthroline}$ and $2, 2'\text{-Bipyridine}$). *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (14), 3008–3013.
- (7) Moliner, N.; Salmon, L.; Capes, L.; Muñoz, M. C.; Létard, J.-F.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; McGarvey, J. J.; Dennis, A. C.; Castro, M.; et al. Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the $\{[\text{FeL}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]\}$ Spin-Crossover System ($L = \text{bpy}$, phen). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (16), 4276–4283.
- (8) Thompson, A. L.; Goeta, A. E.; Real, J. A.; Galet, A.; Carmen Munoz, M. Thermal and light induced polymorphism in iron(ii) spin crossover compounds. *Chem. Commun.* **2004**, No. 12, 1390–1391.
- (9) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Agusti, G.; Muñoz, M. C.; Levchenko, G.; Real, J. A. Pressure Effect Investigations on the Spin Crossover Systems $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ and $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (18), 3571–3573.
- (10) Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tuczek, F. First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (24), 6364–6366.
- (11) Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tuczek, F.; Berndt, R. Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (25), 6262–6266.
- (12) Gopakumar, T. G.; Bernien, M.; Naggert, H.; Matino, F.; Hermanns, C. F.; Bannwarth, A.; Mühlenberend, S.; Krüger, A.; Krüger, D.; Nickel, F.; et al. Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (46), 15702–15709.
- (13) Ludwig, E.; Naggert, H.; Kalläne, M.; Rohlf, S.; Kröger, E.; Bannwarth, A.; Quer, A.; Rosnagel, K.; Kipp, L.; Tuczek, F. Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure

and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (11), 3019–3023.

(14) Bernien, M.; Naggert, H.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Nickel, F.; Miguel, J.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Krüger, D.; Schierle, E.; et al. Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface. *ACS Nano* **2015**, *9* (9), 8960–8966.

(15) Kipgen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Naggert, H.; Britton, A. J.; Arruda, L. M.; Schierle, E.; Weschke, E.; Tuczek, F.; Kuch, W. Soft-x-ray-induced spin-state switching of an adsorbed Fe(II) spin-crossover complex. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29* (39), 394003.

(16) Ossinger, S.; Naggert, H.; Kipgen, L.; Jasper-Toennies, T.; Rai, A.; Rudnik, J.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Bernien, M.; Kuch, W.; et al. Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth versus Gold. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (2), 1210–1219.

(17) Naggert, H.; Rudnik, J.; Kipgen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Kuch, W.; Näther, C.; Tuczek, F. Vacuum-evaporable spin-crossover complexes: physicochemical properties in the crystalline bulk and in thin films deposited from the gas phase. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7870–7877.

(18) Rudnik, J.; Naggert, H.; Schwarzer, S.; Tuczek, F.; Parchmann, I. "Künstliches Blut" - Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes. *CHEMKON* **2014**, *21* (2), 85–88.

(19) Wolny, J. A.; Diller, R.; Schünemann, V. Vibrational Spectroscopy of Mono- and Polynuclear Spin-Crossover Systems. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (16), 2635–2648.

(20) Atanasov, M.; Aravena, D.; Suturina, E.; Bill, E.; Maganas, D.; Neese, F. First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 177–214.

(21) Bendix, J.; Brorson, M.; Schaffer, C. E. Accurate empirical spin-orbit coupling parameters. ζ and for gaseous ndq transition metal ions. The parametrical multiplet term model. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (13), 2838–2849.

(22) Groom, C. R.; Allen, F. H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (3), 662–671.

(23) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72* (2), 171–179.

(24) O'Connor, C. J. Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *203–283*.

(25) Güttlich, P.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Springer: Berlin Heidelberg, 2011.

(26) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.* **2012**, *4* (1), 17.

(27) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (25), 10024–10035.

(28) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.

(29) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37* (2), 785–789.

(30) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623–11627.

(31) Dunning Thom H, J.; Hay, P. J. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. In *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F., III, Ed.; Springer: 1977; Modern Theoretical Chemistry Vol. 3, pp 1–27.

(32) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 270–283.

(33) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 299–310.

(34) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 284–298.

(35) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11–18$. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639–5648.

(36) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650–654.

(37) Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107* (13), 5016–5021.

(38) Wachters, A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52* (3), 1033–1036.

(39) Hay, P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3 d orbitals in transition-metal atoms. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (10), 4377–4384.

(40) Binning, R. C.; Curtiss, L. A. Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (10), 1206–1216.

(41) McGrath, M. P.; Radom, L. Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (1), 511–516.

(42) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (14), 6104–6113.

(43) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (2), 1062–1065.

(44) Allouche, A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (1), 174–182.

(45) Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations.

(46) Alecu, I. M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (9), 2872–2887.

(47) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C., et al. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

(48) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.

(49) Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8* (1), No. e1327.

(50) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.

(51) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065.

(52) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.

(53) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.

(54) Pápai, M.; Vankó, G. On Predicting Mössbauer Parameters of Iron-Containing Molecules with Density-Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (11), 5004–5020.

- (55) Neese, F. Prediction and interpretation of the ^{57}Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.
- (56) Sinnecker, S.; Slep, L. D.; Bill, E.; Neese, F. Performance of Nonrelativistic and Quasi-Relativistic Hybrid DFT for the Prediction of Electric and Magnetic Hyperfine Parameters in ^{57}Fe Mössbauer Spectra. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2245–2254.
- (57) Römelt, M.; Ye, S.; Neese, F. Calibration of Modern Density Functional Theory Methods for the Prediction of ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shifts: Meta-GGA and Double-Hybrid Functionals. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (3), 784–785.
- (58) Mikami, M.; Konno, M.; Saito, Y. 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 Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1980**, *36* (2), 275–287.
- (59) Wiehl, L.; Kiel, G.; Koehler, C. P.; Spiering, H.; Guetlich, P. Structure determination and investigation of the high-spin $\leftrightarrow$ low-spin transition of tris[2-(aminomethyl)pyridine]iron(2+) dibromide-monoethanol. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (10), 1565–1571.
- (60) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (14), 2174–2178.
- (61) Hauser, A. Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin $\rightarrow$ Low-Spin Relaxation. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155–198.
- (62) Takemoto, J. H.; Hutchinson, B. Effect of magnetic crossover on the low-frequency IR spectrum of $[\text{Fe}(1, 10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2]$. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8* (9), 769–772.
- (63) Takemoto, J. H.; Hutchinson, B. Low-frequency infrared spectra of complexes which exhibit magnetic crossover. I. Iron(II) complexes of 1, 10-phenanthroline and 2, 2'-bipyridine. *Inorg. Chem.* **1973**, *12* (3), 705–708.
- (64) Takemoto, J. H.; Streusand, B.; Hutchinson, B. Far-infrared spectra of some $\text{Fe}(1, 10\text{-phenanthroline})_2 \times 2$ complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1974**, *30* (3), 827–834.
- (65) Tuchagues, J.-P.; Bousseksou, A.; Molnár, G.; McGarvey, J.; Varret, F. The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon. *Topics in Current Chemistry* **2004**, *235*, 84–103.
- (66) Ronayne, K. L.; Paulsen, H.; Höfer, A.; Dennis, A. C.; Wolny, J. A.; Chumakov, A. I.; Schünemann, V.; Winkler, H.; Spiering, H.; Bousseksou, A.; et al. Vibrational spectrum of the spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ studied by IR and Raman spectroscopy, nuclear inelastic scattering and DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (40), 4685–4693.
- (67) Pálfi, V. K.; Guillon, T.; Paulsen, H.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Isotope effects on the vibrational spectra of the $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ spin-crossover complex studied by density functional calculations. *C. R. Chim.* **2005**, *8* (8), 1317–1325.
- (68) Baranović, G.; Babić, D. Vibrational study of the $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ spin-crossover complex by density-functional calculations. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60* (5), 1013–1025.
- (69) Brehm, G.; Reiher, M.; Schneider, S. Estimation of the Vibrational Contribution to the Entropy Change Associated with the Low- to High-Spin Transition in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ Complexes: Results Obtained by IR and Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (50), 12024–12034.
- (70) Suffren, Y.; Rollet, F.-G.; Levasseur-Grenon, O.; Reber, C. Ligand-centered vibrational modes as a probe of molecular and electronic structure: Raman spectroscopy of cis- $\text{Fe}(1, 10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2$ and trans- $\text{Fe}(\text{pyridine})_4(\text{NCS})_2$ at variable temperature and pressure. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1081–1089.
- (71) Hutchinson, B.; Hoffbauer, M.; Takemoto, J. Low-frequency i.r. spectral assignments for transition metal poly(1-pyrazolyl)borate complexes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1976**, *32* (12), 1785–1792.
- (72) Grandjean, F.; Long, G. J.; Hutchinson, B. B.; Ohlhausen, L.; Neill, P.; Holcomb, J. D. Study of the high-temperature spin-state crossover in the iron(II) pyrazolylborate complex $\text{Fe}[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (24), 4406–4414.
- (73) Rat, S.; Mikolasek, M.; Costá, J. S.; Chumakov, A. I.; Nicolazzi, W.; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Raman and nuclear inelastic scattering study of the lattice dynamics of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ spin crossover complex. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *653*, 131–136.
- (74) Bousseksou, A.; McGarvey, J. J.; Varret, F.; Real, J. A.; Tuchagues, J.-P.; Dennis, A. C.; Boillot, M. L. Raman spectroscopy of the high- and low-spin states of the spin crossover complex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$: an initial approach to estimation of vibrational contributions to the associated entropy change. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318* (4–5), 409–416.
- (75) Schenker, S.; Hauser, A.; Dyson, R. M. Intersystem Crossing Dynamics in the Iron(III) Spin-Crossover Compounds $[\text{Fe}(\text{acpa})_2]\text{-PF}_6$ and $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{tr})]\text{PF}_6$. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (16), 4676–4682.
- (76) Graf, L.; Schaack, G. Magnon-phonon coupling in anti-ferromagnetic $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Phys. B: Condens. Matter Quanta* **1976**, *24* (1), 83–89.
- (77) Figgis, B. N.; Lewis, J.; Mabbs, F. E.; Webb, G. A. The magnetic behaviour of cubic field 3 T 1g terms. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1411.
- (78) Galich, L.; Hückstädt, H.; Homborg, H. Vibrational and Electronic Resonance Raman Effects in Tetraphenylporphyrinato Complexes of High-spin and Low-spin Iron(III). *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *01* (03), 259–265.
- (79) Johnson, C. E. A Mössbauer effect study of the magnetic properties of $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Proc. Phys. Soc., London* **1966**, *88* (4), 943.
- (80) Bauer, T. O.; Schmitz, M.; Graf, M.; Kelm, H.; Krüger, H.-J.; Schünemann, V. Determination of electronic ground state properties of a dinuclear iron(II) spin crossover complex. *Hyperfine Interact.* **2016**, *237* (1), 78.
- (81) Bauer, T. O.; Schmitz, M.; Graf, M.; Kelm, H.; Krüger, H.-J.; Schünemann, V. High-field Mössbauer spectroscopy on dinuclear iron(II) spin crossover complexes. *Hyperfine Interact.* **2014**, *226* (1), 359–363.
- (82) Gütllich, P. Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research - Remarkable Achievements, Future Perspectives. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638* (1), 15–43.
- (83) Jahn, H. A.; Teller, E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1937**, *161* (905), 220–235.
- (84) Kulmaczewski, R.; Shepherd, H. J.; Cespedes, O.; Halcrow, M. A. A Homologous Series of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$ Spin-Crossover Complexes with Annelated Bipyridyl Co-Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (18), 9809–9817.
- (85) Piacenza, M.; Grimme, S. Van der Waals Interactions in Aromatic Systems: Structure and Energetics of Dimers and Trimers of Pyridine. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (8), 1554–1558.
- (86) Huang, J.; Kingsbury, S.; Kertesz, M. Crystal packing of TCNQ anion π -radicals governed by intermolecular covalent π - π bonding: DFT calculations and statistical analysis of crystal structures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (19), 2625–2635.

**Electronic Structure, Vibrational Spectra and Spincrossover Properties of
Vacuum-Evaporable Iron(II) Bis(pyrazolylborate) Complexes with Diimine
Coligands. Origin of Giant Raman Features**

Sascha Ossinger^a, Holger Naggert^a, Eckhard Bill^b, Christian Näther^a and Felix Tuczek^{a}*

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, Max-Eyth-Str.2,
24118 Kiel, Germany

^b Max-Planck-Institute of Chemical Energy Conversion, Stiftstrasse 34-36,
45470 Mühlheim an der Ruhr, Germany

*Email: ftuczek@ac.uni-kiel.de

Supporting Informations

Table of Content

Synthesis of compound 1-6	S2
Description of the physical measurements	S5
Crystal structure data and structure refinement for 4 and 5	S6
Crystal structure of 4 and 5	S9
Experimental XRPD pattern of 1-5	S10
Magnetic measurements and UV/Vis-spectra of 2 and 4	S12
Magnetic and Mössbauer spectroscopic measurements of 5	S12
IR and FT-Raman spectra of 1-5 and vacuum deposited material.	S13
Additional Tables and Spectra of the Vibrational analysis of 1, 3 and 5	S16
Cartesian coordinates of the optimized structure of 1, 3 and 6	S20
References.	S26

Synthesis

All reactions were carried out in dry solvents and under nitrogen-atmosphere using standard Schlenk techniques or in a M. Braun Labmaster 130 glovebox under argon, unless stated otherwise. 2,2'-bipyridine, 4,4'-dimethylen-2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, 4,7-dimethylen-1,10-phenanthroline, cobalt(II)chloride hexahydrate, cobalt(II)- and iron(II)perchlorate hexahydrate were purchased from commercial sources and used without further purification. **Warning:** Perchlorate salts of metal complexes are potentially explosive and perchlorates are considered toxic to humans. Solvents were purchased from commercial sources and purified by distilling over conventional drying agents. Potassium dihydrobis(pyrazolyl)borate $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ and the complexes **1-6** were prepared according to literature methods.¹⁻⁶ Compounds **1**, **3** and **6** were used from or synthesized like previously studies.^{2,7} The single crystals of **6** · 0.5 toluene for the magnetic Mössbauer measurements were grown by overlay a toluene solution of the complex with *n*-hexane and the XRPD pattern of the obtained crystals was compared with the calculated pattern in Figure S5.⁷ The IR and FT-Raman spectra at 300 K of **1-5** are shown in Figure S9-S11.

[Co(H₂B(pz)₂)₂(2,2'-bipyridine)] (2): To a solution of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (183 mg, 499 μmol) in methanol (2 mL) was added a solution of $\text{K}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)$ (186 mg, 1.00 mmol) in methanol (2 mL). The originated KClO_4 precipitate filtered off after 30 min of stirring, washed with methanol (2 x 3 mL) and a dark violet solution was obtained. A solution of 2,2'-bipyridine (78.2 mg, 501 μmol) in methanol (2 mL) was added dropwise to the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ solution. Immediately, a pale brown precipitate was formed, filtered off after 35 min of stirring, washed with methanol (2 mL), and dried under reduced pressure. Yield 46.5 mg (91.3 μmol , 18 % vs. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Elemental analysis calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CoN}_{10}$: C 51.91, H 4.75, N 27.52 %; found: C 51.43, H 5.14, N 27.28 %.

HRESI-MS (+) (CH₃CN/MeOH): m/z (%) = $[\text{H}_2\text{B}(\text{Hpz})_2]^+$ calcd. 149.0993, found 149.09909 (51); $[\text{bipy} + \text{H}]^+$ calcd. 157.07602, found 157.07575 (100); $[\text{M} - \text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]^+$ calcd. 362.0856, found 362.08467 (70); $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 510.17763, found 510.17685 (4), $[\text{M} - \text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 + \text{bipy}]^+$ calcd. 518.15435, found 518.15361 (32).

IR (ATR, 298 K): ν/cm^{-1} = 3136, 3116, 3076 (w, $\nu[\text{=C-H}]$), 2424, 2387, 2349 (m, $\nu_{\text{asym.}}[-\text{BH}_2]$), 2305, 2291 (m, $\nu_{\text{sym.}}[-\text{BH}_2]$), 1721 (w), 1596 (m), 1575 (w), 1564 (w), 1498 (m), 1472 (m), 1439 (m), 1430 (m), 1399 (m), 1314 (w), 1296 (m), 1249 (w), 1205 (m), 1181 (m), 1158 (s), 1113 (w), 1092 (m), 1066 (m), 1052 (s), 1018 (m), 978 (m), 921 (w), 899 (m), 879 (m), 852

S2

(w), 811 (w), 780 (s), 764 (s), 749 (s), 737 (s), 716 (s), 673 (m), 648 (m), 641 (s), 624 (m), 420 (m).

Raman (Bulk, 298 K): ν/cm^{-1} = 3135, 3115, 3083, 3072 (w, $\nu[\text{C-H}]$), 2388 (w, $\nu_{\text{asym.}}[-\text{BH}_2]$), 2294 (w, $\nu_{\text{sym.}}[-\text{BH}_2]$), 1597 (s), 1567 (w), 1492 (m), 1431 (w), 1400 (w), 1317 (s), 1296 (m), 1284 (w), 1265 (w), 1209 (m), 1197 (w), 1185 (w), 1154 (w), 1098 (w), 1062 (w), 1020 (s), 982 (w), 924 (w), 769 (w), 650 (w), 631 (w), 616 (w).

UV/Vis (KBr, 298 K): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 215, 250, 300, 312, 373 (br).

The bulk material showed no visibly color change with liquid nitrogen.

Noteworthy, the compound **2** is suitable for physical vapour deposition like compound **1** under ambient conditions ($p = 10^{-2}$ mbar, $T = 160$ °C and $t = 30$ s to get a violet “thin” film which showed an irreversible color change to yellow-brown at warming up of the quartz glass after the liquid nitrogen cooled deposition) as previously reported.^{2,7} The comparison of the IR spectra between bulk and thin film is shown in Figure S12. The experimental XRPD pattern in comparison with that calculated for the isostructural iron complex is shown in Figure S3.

[Co(H₂B(pz)₂)₂(1,10-phenanthroline)] (4): To a solution of CoCl₂·6 H₂O (478 mg, 2.00 mmol) in methanol (2 mL) was added a solution of K(H₂B(pz)₂) (745 mg, 4.00 mmol) in methanol (3 mL). The originated KClO₄ precipitate filtered off after 15 min of stirring, washed with methanol (3 x 4 mL) and a dark violet solution was obtained. A solution of 1,10-phenanthroline (360 mg, 2.00 mmol) in methanol (2 mL) was added dropwise to the [Co(H₂B(pz)₂)₂] solution. Immediately, a pale brown precipitate was formed, filtered off after 30 min of stirring, washed with methanol (2 mL), and dried under reduced pressure. Yield 161 mg (302 μmol , 15 % vs CoCl₂·6 H₂O).

Elemental analysis calculated for C₂₄H₂₄B₂CoN₁₀: C 54.07, H 4.54, N 26.28 %; found: C 53.65, H 4.56, N 26.03.

HRESI-MS (+) (CH₃CN/MeOH): m/z (%) = [H₂B(Hpz)₂]⁺ calcd. 149.0993, found 149.0991 (22); [phen + H]⁺ calcd. 181.07602, found 181.07577 (8); [M - H₂B(pz)₂]⁺ calcd. 386.0856, found 386.08469 (47); [M + H]⁺ calcd. 534.17763, found 534.17697 (2); calcd. [M - H₂B(pz)₂ + phen]⁺ 566.15435, found 566.15394 (100).

IR (ATR, 298 K): ν/cm^{-1} = 3134, 3116, 3061 (w, $\nu[\text{C-H}]$), 2440, 2396, 2358 (m, $\nu_{\text{asym.}}[-\text{BH}_2]$), 2294 (m, $\nu_{\text{sym.}}[-\text{BH}_2]$), 1718 (w), 1625 (w), 1578 (w), 1514 (m), 1496 (m), 1423 (m), 1398 (m), 1347 (w), 1321 (w), 1294 (m), 1266 (w), 1206 (m), 1187 (m), 1160 (s), 1099 (m), 1090 (m), 1065 (m), 1049 (s), 1011 (w), 978 (m), 957 (w), 921 (w), 897 (w), 882 (m), 868 (m), 842 (m),

804 (w), 780 (s), 747 (s), 726 (s), 715 (m), 678 (w), 649 (m), 638 (s), 622 (m), 482 (w), 441 (w), 421 (m), 397 (w).

Raman (Bulk, 298 K): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3134, 3113, 3089, 3072, 3059$ (m, $\nu[\text{=C-H}]$), 2471, 2401, 2353 (w, $\nu_{\text{asym.}}[\text{-BH}_2]$), 2293 (w, $\nu_{\text{sym.}}[\text{-BH}_2]$), 1624 (m), 1604 (m), 1590 (w), 1514 (w), 1495 (w), 1452 (m), 1420 (s), 1399 (m), 1346 (w), 1305 (m), 1293 (m), 1210 (m), 1194 (m), 1097 (w), 1045 (m), 979 (w), 922 (w), 868 (w), 727 (m), 642 (w), 558 (w), 421 (w).

UV/Vis (KBr, 298 K): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 226, 275, 297, 346$ (br).

The bulk material showed no visibly color change with liquid nitrogen.

Single crystals of solvate free compound **4** were obtained by resolving microcrystalline material in methanol and allowed to crystalize under diffusion of ethylacetat into the solution.

Noteworthy, the compound **4** is suitable for physical vapour deposition like compound **3** under ambient conditions ($p = 10^{-2}$ mbar, $T = 180$ °C and $t = 1$ min to get a violet “thin” film which showed an irreversible color change to yellow-brown at warming up of the quartz glass after the liquid nitrogen cooled deposition) as previously reported.^{2,7} The comparison of the IR spectra between bulk and thin film is shown in Figure S12. The experimental XRPD pattern as well as the calculated pattern for compound **4** and the isostructural iron complex obtained from single crystal data are shown in Figure S2.

[Fe(H₂B(pz)₂)₂(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)] (5): To a solution of Fe(ClO₄)₂·6 H₂O (726 mg, 2.00 mmol) in methanol (10 mL) was added a solution of K(H₂B(pz)₂) (744 mg, 4.00 mmol) in methanol (10 mL). The originated KClO₄ precipitate was removed by filtration and a slightly yellow solution was obtained. A solution of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (369 mg, 2.00 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise to the [Fe(H₂B(pz)₂)₂(MeOH)₂] solution. Immediately, a purple precipitate was formed, filtered off after 15 min of stirring, washed with methanol and dried under reduced pressure. Yield: 730 mg (1.36 mmol, 68 % vs. Fe(ClO₄)₂·6 H₂O).

Elemental analysis calculated for C₂₄H₂₈B₂FeN₁₀: C 53.98, H 5.28, N 26.23 %; found C 53.62, H 5.43, N 26.14 %.

HRESI-MS (+) (MeOH acid): m/z (%) = [M - H₂B(pz)₂]⁺ calcd. 387.11864, found 387.118 (33); [M + H]⁺ calcd. 535.21067, found 535.21045 (2); [M - H₂B(pz)₂ + dmbpy]⁺ calcd. 571.21869, found 571.21869 (100).

IR (ATR, 298 K): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3140, 3106, 3068$ (w, $\nu[\text{=C-H}]$), 2966, 2923 (w, $\nu[\text{-CH}_3]$), 2394, 2355 (m, $\nu_{\text{asym.}}[\text{-BH}_2]$), 2304, 2288 (m, $\nu_{\text{sym.}}[\text{-BH}_2]$), 1724 (w), 1612 (m), 1558 (w), 1499 (m), 1486 (w), 1428 (w), 1398 (m), 1296 (m), 1239 (w), 1204 (m), 1182 (m), 1157 (s), 1093 (w),

1062 (w), 1052 (s), 1014 (w), 975 (m), 920 (w), 878 (m), 841 (w), 824 (m), 756 (s), 719 (w), 673 (w), 639 (m), 625 (w), 542 (w), 517 (m), 481 (w), 455 (w), 425 (m), 396 (w), 384 (w).

Raman (Bulk, 298 K): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3138, 3069$ (m, $\nu[\text{C-H}]$), 2920 (m, $\nu[\text{-CH}_3]$), 2404 (w, $\nu_{\text{asym.}}[\text{-BH}_2]$), 2287 (w, $\nu_{\text{sym.}}[\text{-BH}_2]$), 1611 (s), 1556 (m), 1495 (s), 1398 (m), 1314 (s), 1294 (m), 1206 (m), 1016 (s), 742 (w), 547 (w).

UV/Vis (KBr, 298 K): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 202, 252, 298, 308, 346 - 450$ (br), $478 - 668$ (br).

The bulk material showed a color change to green-blue with liquid nitrogen.

Single crystals of solvate free compound **5** were obtained by resolving microcrystalline material in toluene and allowed to crystallize under diffusion of *n*-hexane into the solution.

Noteworthy, the compound **5** is suitable for physical vapour deposition like the parent compound **1** under ambient conditions ($p = 10^{-2}$ mbar, $T = 180$ °C and $t = 1$ min to get a violet “thin” film) as previously reported.^{2,7} The comparison of the IR spectra between bulk and thin film is shown in Figure S12. The experimental XRPD pattern as well as the calculated pattern obtained from single crystal structure is shown in Figure S4.

Description of the Physical Measurements

Elemental analyses were performed using a Euro Vector CHNS-O-element analyser (Euro EA 3000) and a vario MICRO cube CHNS element analyser from Elementar. Samples were burned in sealed tin containers by a stream of oxygen. High resolution ESI mass spectra were recorded on a ThermoFisher Orbitrap spectrometer. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha-P ATR-IR Spectrometer. For FT-Raman spectroscopy a Bruker IFS 66 with an FRA 106 unit and a 35 mW NdYAG-LASER (1064 nm) was used. Magnetic spin cross-over measurements of the DC magnetization ($M - DC$) of **5** were performed with a temperature circle from 300 K to 2 K to 300 K using a physical property measurement system (PPMS, Quantum Design) in the sweep mode and a magnetic field strength (E) of 1 T. Diamagnetic corrections ($\chi(\text{dia})$) were applied with the use of the tabulated Pascal's constants.⁸ The raw data were converted by the equation

$$\chi_M(\text{para}) = \frac{\frac{M - DC}{m} \cdot M}{E} - \chi(\text{dia}) \quad (1)$$

in the molar magnetic susceptibility (m is the weight of sample taken and M is the molar mass).

Mössbauer measurements of **5** were recorded with a self-assembled spectrometer using standard transmission geometry. The Mössbauer Drive System MR260A and the Mössbauer Velocity Transducer MVT-1000 from the Wissenschaftliche Elektronik GmbH were used. As source of radiation ^{57}Co within a rhodium matrix and a starting activity of 25 mCi was used. For the temperature control an ITC502 temperature controller with a continuous flow cryostat

S5

CF506 from Oxford Instruments were used. All shifts are indicated relative to iron. The spectra were fitted with the software “Environment for Fitting” and the line width of the signals were determined with the program “Peak Fit V4”.

XRPD experiments were performed with a Stoe Transmission Powder Diffraction System (STADI P) with Cu- K_{α} -radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) that is equipped with a position-sensitive detector (Mythen-K1).

Crystal structure data and structure refinement for **4** and **5**

X-ray single crystal structure analysis: The data were measured using an Imaging Plate Diffraction System from STOE (IPDS-1 for **4** and IPDS-2 for **5**) using K_{α} radiation and were corrected for absorption. The structures were solved with direct methods using SHELXS-97 and the structure refinements were performed with SHELXL-2014 for **4** and SHELXL-97 for **5**.^{9,10} All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry (Methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ (1.5 for methyl H atoms). In compound **4** the B-H H atoms were refined isotropic with varying coordinates. In compound **4** the H atoms of one of the methyl groups are disordered at room-temperature and at 200 K and were refined using a split model. Selected crystal data and details on the structure refinements are presented in Table S1 and S2 in the supplemental material. The output results were handled and exported graphically with the software packages Mercury^{11,12} and CYLview.¹³

CCDC 1934763 (**4** at 200 K), CCDC 1934761 (**5** at 293K), CCDC 1934762 (**5** at 200 K) and CCDC 1934760 (**5** at 140 K) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.^{14,15}

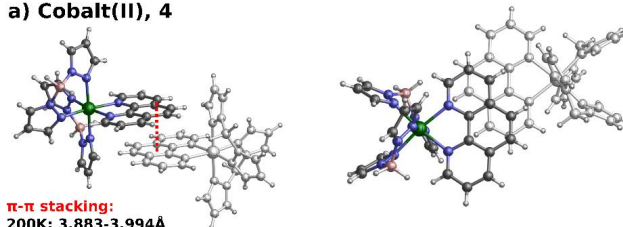
Table S1. Crystal data and structure refinement for 4 at 200 K

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ B ₂ CoN ₁₀
Formula weight	533.08
Crystal size, mm ³	0.14 x 0.10 x 0.07
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Temperature, K	200(2)
a, Å	17.4049(12)
b, Å	16.0001(8)
c, Å	10.5449(7)
α , deg	90
β , deg	121.680(7)
δ , deg	90
V, Å ³	2499.0(3)
Z	4
D _{calculated} , Mg/m ³	1.417
Parameters	177
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.722
F000	1100
2-Theta range, °	3.41 to 27.99
Reflections collected	10252
Independent reflections	3012
R(int)	0.0580
Observed reflections (I>2 σ (I))	2444
R1 I>2 σ (I)	0.0354
wR2 all data	0.0864
GooF	1.020
Residual electron density, e/Å ³	0.31/-0.34

Table S2. Crystal data and structure refinement for 5 at 293, 200 and 140 K			
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ FeN ₁₀	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ FeN ₁₀	C ₂₄ H ₂₈ B ₂ FeN ₁₀
Formula weight	534.03	534.03	534.03
Crystal size, mm ³	0.09 x 0.12 x 0.17	0.09 x 0.12 x 0.17	0.09 x 0.12 x 0.17
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Temperature, K	293	200	140
a, Å	11.0567(3)	11.0511(3)	11.0429(3)
b, Å	14.6472(3)	14.5687(2)	14.2729(3)
c, Å	16.6659(5)	16.4964(4)	16.1487(5)
α, deg	90	90	90
β, deg	90.378(3)	90.431(2)	91.126(2)
δ, deg	90	90	90
V, Å ³	2698.98(12)	2655.85(10)	2544.77(12)
Z	4	4	4
D _{calculated} , Mg/m ³	1.314	1.336	1.394
Parameters	336	336	337
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.592	0.601	0.628
F000	1112	1112	1112
2-Theta range, °	1.85 to 28.00	1.86 to 27.99	1.90 to 28.06
Reflections collected	41478	40861	39144
Independent reflections	6453	6326	6100
R(int)	0.0299	0.0280	0.0376
Observed reflections (I>2σ(I))	5635	5838	5568
R1 I>2σ(I)	0.0351	0.0318	0.0389
wR2 all data	0.0921	0.0853	0.1047
GooF	1.021	1.048	1.059
Residual electron density	0.20/-0.27	0.25/-0.30	0.34/-0.55

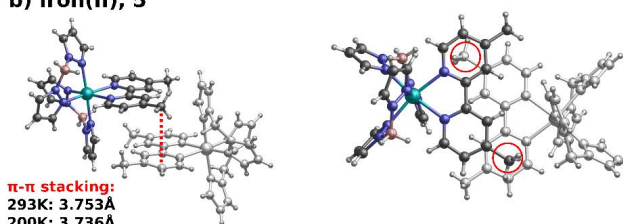
Crystal structures of 4 and 5

a) Cobalt(II), 4



π - π stacking:
200K: 3.883-3.994Å

b) Iron(II), 5



π - π stacking:
293K: 3.753Å
200K: 3.736Å
140K: 3.767Å

Fig. S1. 1D stacking motifs in **4** at the example of 200 K (a) and **5** at 293 K (b) in the side view and in the top view. Color code: C (grey), H (white), B (pink), N (blue), Fe (cyan) and Co (green). The red dotted lines and solid circles clarify π - π -interactions between the co-ligands.

Experimental XRPD Pattern of 1-5

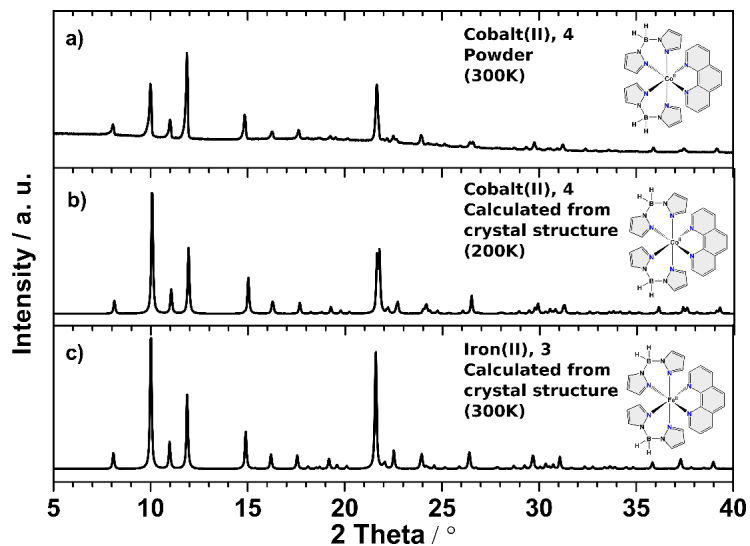


Fig. S2. Experimental XRPD pattern of compounds **4** (a) at 300 K as well as calculated pattern obtained from single crystal structure of **4** (b) (200 K) and **3** (c) (300 K) taken from Real *et al.*¹ The intensity of some reflections are influenced by texture.

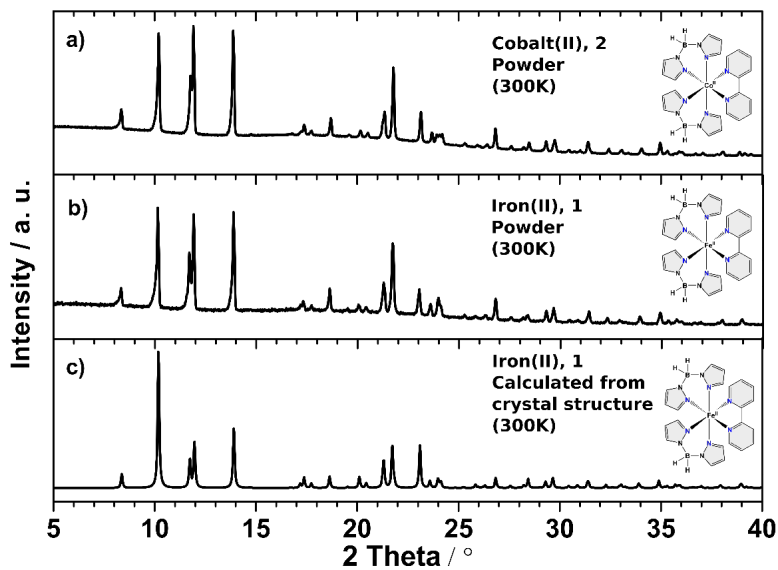


Fig. S3. Experimental XRPD pattern of compounds **2** (a) and **1** (b) at 300 K as well as calculated pattern obtained from single crystal structure of **1** (c) (300 K) taken from Real *et al.*¹ The intensity of some reflections are influenced by texture.

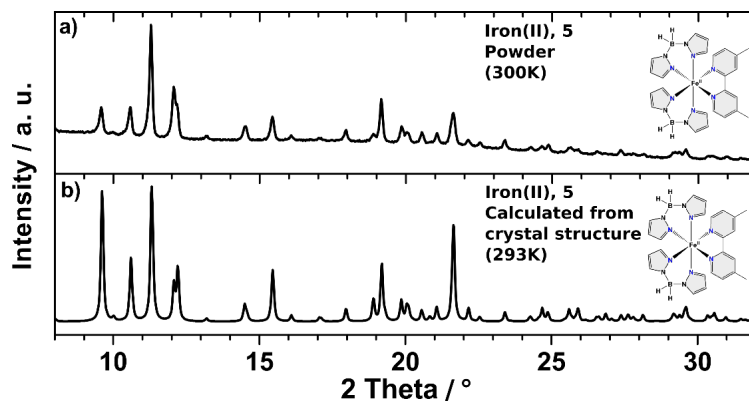


Fig. S4. Experimental X-ray powder pattern of compound **5** (a) at 300 K as well as calculated pattern from single crystal structure of **5** (b) (293 K). The intensities of some reflections are influenced by texture.

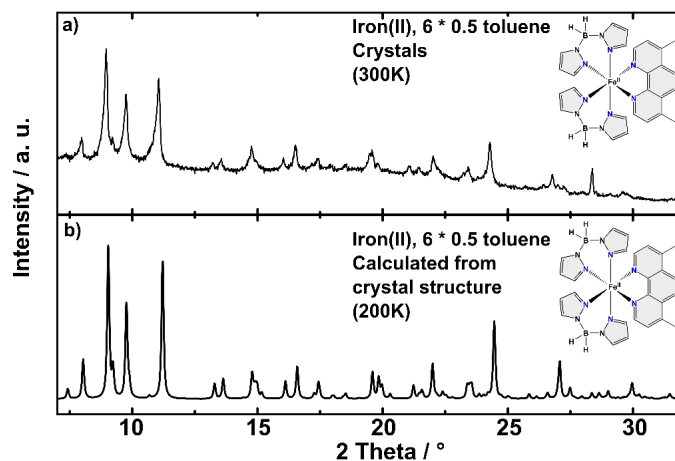


Fig. S5. Experimental X-ray powder pattern of compound **6** * 0.5 toluene as crystals (a) at 300 K as well as calculated pattern obtained from single crystal structure of **6** * 0.5 toluene (b) (200 K) taken from Naggert *et al.*⁷ The intensities of some reflections are influenced by texture.

Magnetic measurements and UV/Vis-spectra of 2 and 4

With respect to the cobalt compounds, the $\chi_M T$ product is $2.79 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for **2** and $2.59 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for **4** at 300 K, remaining almost constant above 80 K. Below 80 K $\chi_M T$ decreases gradually to $1.51 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for **2** and $1.49 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ for **4** at 2 K (Figure S6).

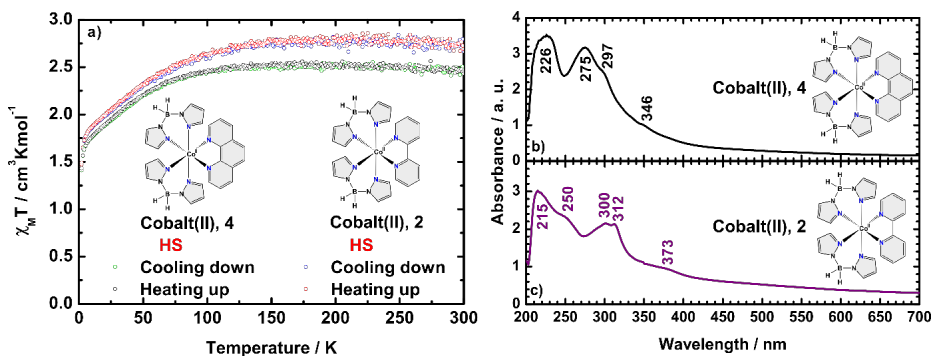


Fig. S6. Magnetic susceptibility (a) of **4** and **2** in the range of 300 K-2 K-300 K. UV/Vis-spectra of **4** (b) and **2** (c) crimped in KBr at 300 K.

Magnetic and Mössbauer spectroscopic measurements of 5

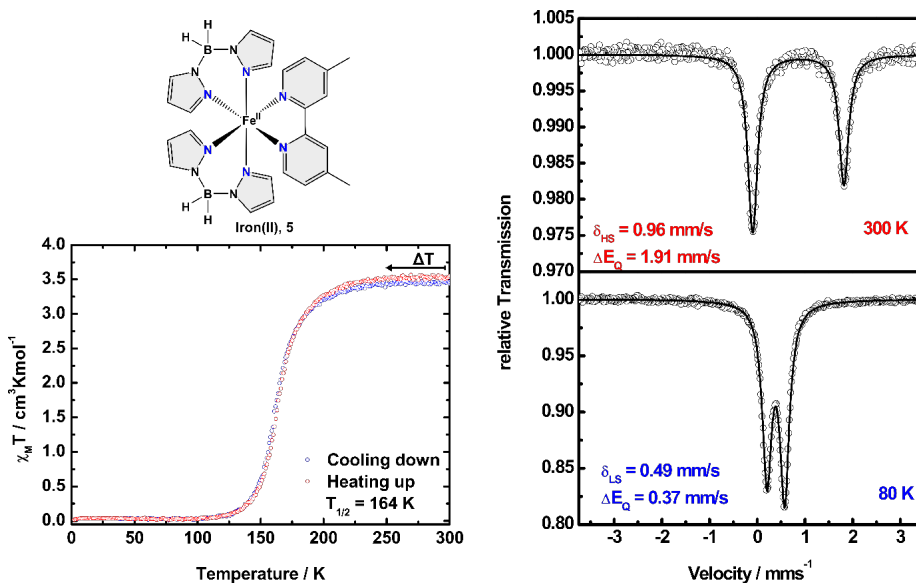


Fig. S7. Left: $\chi_M T$ vs T curves of crystalline **5** between 2 and 300 K showing an abrupt spin crossover. The curves resulting from cooling (blue symbols) and heating (red symbols) the sample almost coincide. Right: Mössbauer spectra of **5** at 298 (top) and 80 K (bottom) with resulting isomer shifts δ and quadrupole splitting ΔE_Q .

The data from Fig. S7 were converted to $\gamma_{HS}(T)$ according to the following equation:¹⁶

$$\gamma_{HS}(T) = \frac{\chi_M^T - \chi_M^{T(LS)}}{\chi_M^{T(HS)} - \chi_M^{T(LS)}} \quad (2)$$

Here $\chi_M^{T(LS)}$ is the value from $\chi_M(T \rightarrow 0 \text{ K})$ and $\chi_M^{T(HS)}$ is the value from $\chi_M(T = 300 \text{ K})$.

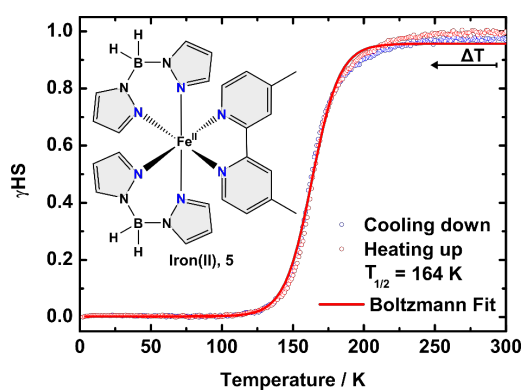


Fig. S8. $\gamma_{HS}(T)$ curve from compound **5** with cooling down from 300 K to 2 K (blue dots) and heating up to 300 K (red dots). The temperature-induced SCO is fitted by a Boltzmann equation (red line). $T_{1/2}$ was read off from the measured data at 50 % HS.

IR and FT-Raman spectra of 1-5 and vacuum deposited material

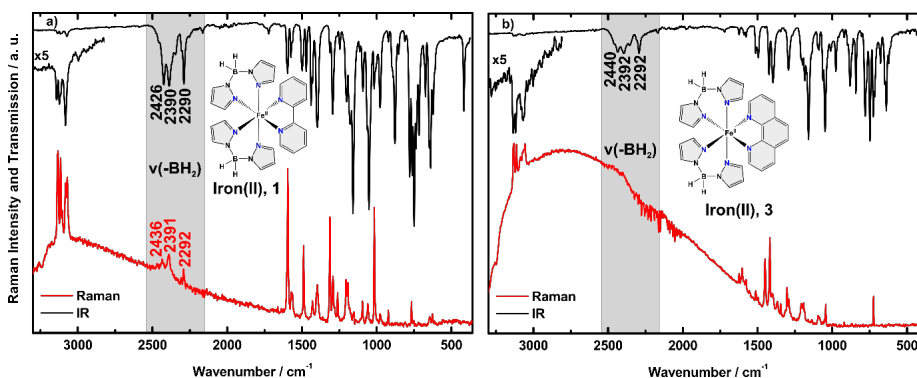


Fig. S9. Infrared- (black line) and FT-Raman (red line) spectra of iron compound **1** (a) and **3** (b) at 300 K.

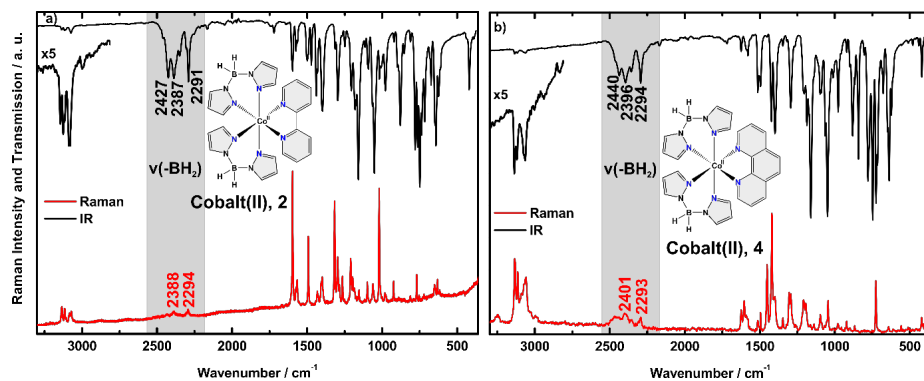


Fig. S10. Infrared- (black lines) and FT-Raman spectra (red lines) of cobalt compound **2** (a) and **4** (b) at 300 K.

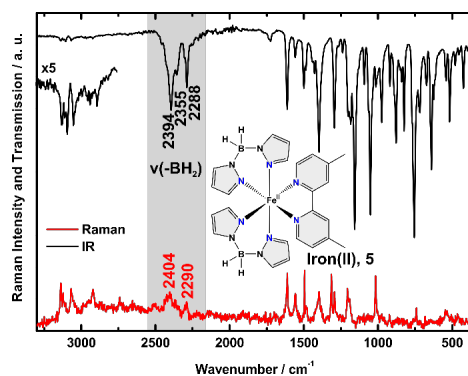


Fig. S11. Infrared- (black lines) and FT-Raman spectra (red lines) of iron compound **5** at 300 K.

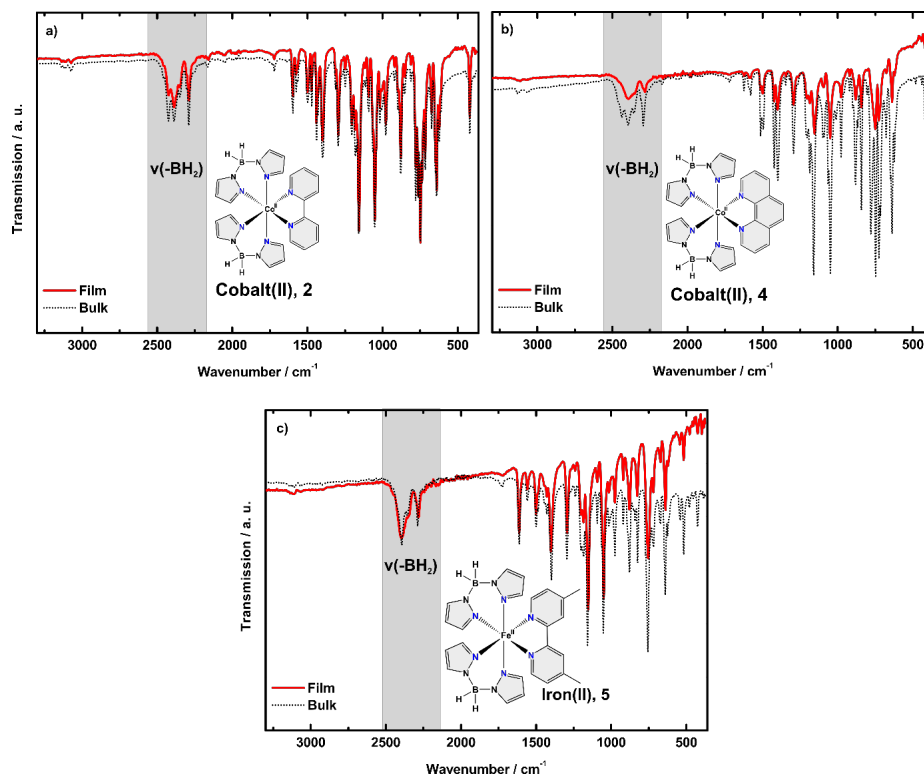


Fig. S12. Infrared-spectra of bulk material (black dotted line) and vacuum-deposited material (red lines) of cobalt compounds **2** (a), **4** (b) and iron compound **5** (c) at 300 K.

Additional Tables and Spectra of the Vibrational analysis of 1, 3 and 5

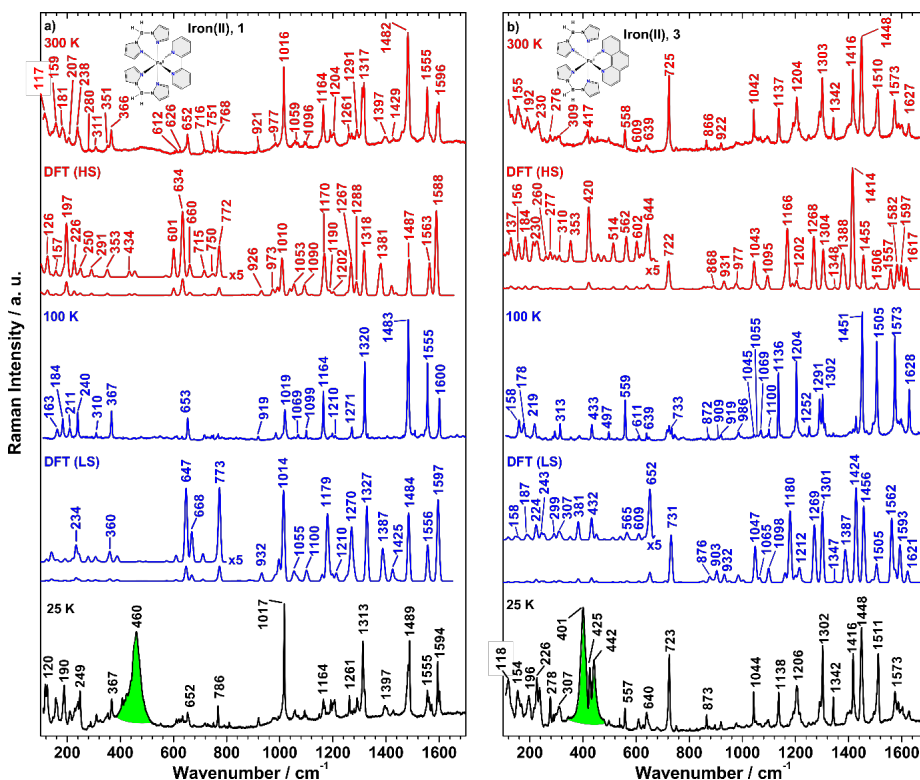


Fig. S13: Temperature dependence of the resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 647 \text{ nm}$) of **1** (a) and **3** (b) at 300 K (red lines), 100 K (blue lines) and 25 K (black lines) in comparison with the calculated vibration of the HS and LS-state obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; using a frequency scaling factor of 0.975). The giant resonance enhancement effect is marked in green.

Table S3. Selected Far-Infrared vibrational and Resonance-Raman frequencies [cm^{-1}] for the metal-ligand modes for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ (**1**). **Vibrations with Fe-N stretching motions are marked as bold.** The vibrational frequencies obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; using a frequency scaling factor of 0.975) are shown in square brackets. (Abbreviations: ip = in-plane; oop = out-of-plane; bend. = bending; str. = stretching).

Mode	Freq. HS IR	Freq. LS IR	Freq. HS Raman	Freq. LS Raman
Fe-N(pz/bipy) mixed bend.			116 [126]	
Fe-N(bipy) sym. bend. oop			158 [157]	
Fe-N(pz/bipy) mixed bend. & Intraligand bend.				162 [165]
Fe-N(pz) mixed bend.			182 [187]	
Fe-N(pz) sym. bend. ip (xy) & Fe-N(pz) asym. bend. oop (z)				183 [192]
Fe-N(pz) asym. str. (z)	214 [197]	370 [377]	208 [197]	[377]
Fe-N(pz) asym. bend. oop				209 [220]
Fe-N(bipy) sym. bend. oop & Fe-N(pz) asym. bend. (z)				240 [233]
Fe-N(pz/bipy) asym. str. (x & y)	246 [x 250 & y 226]	379 [x 391 & y 385]	248 [x 250] & 238 [y 226]	367 [x 391 & y 385]
Fe-N(pz) asym. bend.	278 [276]			
Fe-N(pz) sym. bend.	288 [292]			
Fe-N(pz) mixed bend. & Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.			281 [291]	
Fe-N(pz) mixed bend. & Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.	309 [310]	318 [306 & 307]	308 [310]	309 [306 & 307]
Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.		326 [322]		
Fe-N(bipy) sym. bend. ip			352 [347]	
Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.			366 [353]	[353]
Fe-N(bipy) sym. bend. oop	418 [435]	436 [446] & 486 [495]		
Fe-N(bipy) asym. bend. ip			[452]	479 [475]
Intraligand bipy bend.			[572]	551 [574]
Fe-N(pz) asym. bend. ip & Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend			604 & 610 [601]	613 [609 & 610]
Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.			626 [628]	632 [630 or 645]

Fe-N(bipy) asym. & sym. str.	[634 & 660]	[648 & 668]	653 [634 & 660]	653 [648 & 668]
Fe-N(pz) mixed bend.			716 [716]	716 [711]
Fe-N(bipy) sym. bend. oop			750 [750]	744 or 751 [750]
Fe-N(bipy) sym. bend. ip			767 [772]	769 [773]

Table S4. Selected Far-Infrared vibrational and Resonance-Raman frequencies [cm^{-1}] for the metal-ligand modes for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**3**). **Vibrations with Fe-N stretching motions are marked as bold.** The vibrational frequencies obtained from DFT (ub3lyp/lanl2dz+6-311g; using a frequency scaling factor of 0.975) are shown in square brackets. (Abbreviations: ip = in-plane; oop = out-of-plane; bend. = bending; str. = stretching).

Mode	Freq. HS IR	Freq. LS IR	Freq. HS Raman	Freq. LS Raman
Fe-N(pz) asym. bend. ip			134 [129]	
Fe-N(phen) sym. bend. oop			156 [157]	
Intraligand phen bend.				160 [158]
Fe-N(pz/phen) mixed bend.				178 [187]
Fe-N(pz) sym. bend. ip & Fe-N(pz/phen) mixed bend.			192 [184 & 182]	
Fe-N(pz) asym. str. (z)	214 [213]	358 [376]	215 [213]	[376]
Fe-N(pz/phen) mixed bend.				218 [223]
Fe-N(pz/phen) asym. str. (x & y)	227 [x 231 & y 223]	381 [x 382 & y 383]	232 [x 231 & y 223]	387 [x 382 & y 383]
Fe-N(pz) sym. ip & oop				234 [244]
Fe-N(pz/phen) mixed bend. ip & oop		242 [229, 244, 254]		
Fe-N(phen) asym. bend. oop			255 [261]	
Intraligand phen bend.				260 [254]
Fe-N(phen) sym. bend. ip			276 [277]	
Fe-N(phen) asym. ip & oop				286 [291]
Fe-N(pz) sym. bend. oop			295 [293]	294 [299]
Fe-N(pz/phen) mixed bend. oop	281 [281] & 308 [310 & 311]	308 [310 & 315 & 307]	311 [310 & 311]	314 [310 & 315 & 307]
Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.		325 [322]		
Intraligand $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ bend.			[353 & 355]	355 [352]

S18

Fe-N(phen) sym. str.	420 [421]	[432]	417 [421]	434 [432]
Fe-N(phen) asym. bend. oop			432 [428]	471 [451]
Fe-N(phen) sym. bend. oop			454 [457]	
Fe-N(phen) sym. bend. oop			497 [515]	497 (HS)
Fe-N(phen) sym. bend. oop				529 [541]
Fe-N(phen) sym. bend. ip			558 [563]	559 [565]
Intraligand H ₂ B(pz) ₂ bend.			608 [603 & 605]	611 [610]
Fe-N(phen) asym. str.	[645]	[652]	640 [645]	639 (HS) & 650 [652]
Fe-N(phen) asym. bend. ip			[731]	718 [731]
Fe-N(phen) sym. str.	[722]	[732]	724 [722]	724 (HS) & 735 [732]

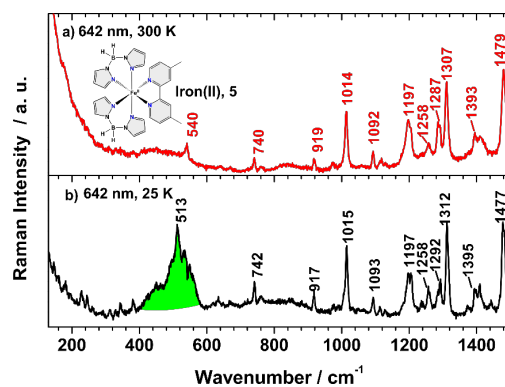


Fig. S14: Resonance Raman spectra ($\lambda_{\text{exc}}=642$ nm) of **5** at 300 K (a) and 25 K (b). The giant resonance enhancement effect band is marked in green.

Cartesian coordinates of the optimized structures of 1, 3 and 6

Cartesian coordinates of the optimized structure of 6 HS with Orca:

Fe	14.00966704674917	8.83756800647423	8.49377992922408
N	13.45741623893672	9.15714780759442	10.66171325453933
N	14.54374901687537	10.96989407709841	8.99543700703407
C	12.92679634251078	8.24073339280478	11.45253885569750
H	12.73808127101043	7.26351761739752	11.00317810638428
C	12.61115505632100	8.49668225561623	12.80041839862662
H	12.17032012939909	7.70042006450012	13.40333957196072
C	12.85002102997085	9.74687085975484	13.35233219547604
C	13.42880963452759	10.74127165076332	12.50606010410830
C	13.73840507807404	12.07218150366015	12.94566279162636
H	13.52457292431714	12.35371878200708	13.97730256075581
C	14.29559603247827	12.99140235490643	12.10031918027585
H	14.51795555406616	13.99327497854250	12.46931036538546
C	14.59365615725444	12.66840057791594	10.73395217449130
C	15.16901026498275	13.59597580212404	9.81274055602196
C	15.39554369217348	13.15433055019854	8.51729766977459
H	15.83337301840965	13.82257144407801	7.77325387664606
C	15.07163654105308	11.83543381137816	8.14739380666961
H	15.24977476824461	11.47218552444596	7.13323560462931
C	14.30010989205549	11.36165722788235	10.26607898552603
C	13.71241896996254	10.38716595578662	11.16195003661846
C	12.51067748271106	10.04600433162399	14.78572851436865
H	12.08511088863368	9.16420113875637	15.28399511142035
H	11.77718060447201	10.86596077421820	14.85774767187452
H	13.40283987461091	10.36089114823924	15.35126477844278
C	15.51626431959042	14.99704481242394	10.23202505037925
H	15.94274275931240	15.56593647209360	9.39451349533654
H	16.25113277283944	14.99639186429057	11.05390758996714
H	14.62707547309612	15.53817432433882	10.59486941546225
B	17.25222467386375	9.09076373527482	7.28059539942833
H	17.17004059419997	10.25040147189136	7.65679521142062
H	18.33227057177360	8.85072922192249	6.76707401232322
N	15.92499862455510	8.05378377658152	9.20027848970187
N	17.07639425882373	8.13646213337945	8.49860390517171
C	18.01286144937380	7.34230170496470	9.05525873813004
H	19.00869103205027	7.28042748082701	8.62286475171988
C	17.45645595727164	6.71438992437606	10.17006725556930
H	17.93486770368222	6.00934081578849	10.84524173753415
C	16.13940542647532	7.19683657329033	10.20944860878330
H	15.33667947592365	6.95363217587605	10.90223738028233
N	14.82321985438456	8.90365272586538	6.50312804306335
N	16.14417502628848	8.79586148224943	6.22598139259007
C	16.31023345391835	8.46438376127704	4.93049159209393
H	17.30961345257807	8.33940781654758	4.52015451735566
C	15.05383838512661	8.34676088757081	4.33452289681261
H	14.82898043472631	8.08890440615931	3.30275565827118
C	14.15363455001565	8.62826920001486	5.37208967893592

S20

H	13.06525227577630	8.63632688785670	5.36968789184179
B	10.78986324883424	7.54128556247005	8.59177727455450
H	10.85995305505997	7.79822194661213	9.78443491918312
H	9.72110464197329	7.03435437528610	8.29381244841679
N	12.08722860832408	9.57763944676919	7.75961070320857
N	10.94651856808337	8.85400937984473	7.76825956800887
C	9.99968127286196	9.47850107001073	7.03967958451512
H	9.00990844198864	9.04079838657200	6.93378391585198
C	10.53784834683565	10.66198942986328	6.53330986699113
H	10.04757094369876	11.40142357254950	5.90505852279135
C	11.85562902153460	10.66922872469686	7.01553555794498
H	12.64744661218975	11.39619211321449	6.84761430823295
N	13.23386098716416	6.83473309409865	8.34946319252454
N	11.91994181548371	6.54464961662492	8.19895788938504
C	11.78287078975343	5.28696182461669	7.73533479676091
H	10.79317414224977	4.87244093835461	7.55798736794938
C	13.05200170082193	4.73029247460980	7.57151153607589
H	13.30008710158675	3.73474682882591	7.21255173942603
C	13.92856286419143	5.75040922866934	7.96791280551869
H	15.01660780191856	5.76705669368328	7.98806018290762

Table S5. Cartesian coordinates of the optimized structure of **1** with Gaussian.

Energy = -1573.53580953 Basis UB3LYP 6-311G LANL2DZ Charge 0, Quintet Dipole Moment 6.6014 Debye Point Group C1						Energy = -1573.53554332 Basis UB3LYP 6-311G LANL2DZ Charge 0, Singlet Dipole Moment 6.5421 Debye Point Group C1				
#	Atom	NA	Bond [Å]	X	Y	Z	Bond [Å]	X	Y	Z
1	Fe			-0,179162	0,000025	-0,000014		-0,086957	0,000006	-0,000003
2	B	1	3,5415394	-0,997342	3,44432	-0,099587	3,4701355	-1,096314	3,318628	-0,098931
3	N	1	2,2584617	1,643887	0,903511	0,980218	1,9990747	1,431595	0,930301	0,908210
4	N	1	2,2238805	-0,2224	1,511459	-1,630763	2,0448436	-0,089076	1,384881	-1,504497
5	N	1	2,17895	-1,647169	1,220435	1,050404	2,0303454	-1,558711	1,004519	0,973237
6	N	4	1,3855106	-0,715861	2,798008	-1,486099	1,3836572	-0,650760	2,646987	-1,426351
7	N	5	1,3885004	-1,953417	2,535136	0,725278	1,3874596	-1,944068	2,313756	0,723352
8	C	3	1,3475439	1,548062	1,822355	1,961247	1,3523979	1,323283	1,885401	1,859542
9	C	8	1,3939955	2,673334	2,392111	2,55485	1,3920354	2,437651	2,486803	2,437696
10	C	9	1,394203	3,934284	1,998803	2,108626	1,3951236	3,711064	2,093653	2,025116
11	C	10	1,394629	4,03368	1,050048	1,091289	1,3930107	3,829338	1,103218	1,052733
12	C	3	1,3585186	2,86657	0,50877	0,538858	1,3668447	2,675705	0,529832	0,508111
13	C	4	1,3573706	-0,003509	1,340023	-2,959353	1,3574129	0,294378	1,221613	-2,796347
14	C	13	1,4019855	-0,344083	2,498623	-3,671546	1,4014217	-0,009409	2,363732	-3,549514
15	C	6	1,3578954	-0,794069	3,394849	-2,703286	1,3590637	-0,607917	3,239106	-2,648895
16	C	5	1,3577597	-2,661463	0,773872	1,834815	1,3556979	-2,514502	0,469901	1,772339
17	C	16	1,400958	-3,611643	1,784953	2,02861	1,4020391	-3,504896	1,421457	2,054074
18	C	7	1,3573316	-3,128936	2,878563	1,310566	1,3599113	-3,112188	2,568322	1,371465
19	H	2	1,2050829	-1,556627	4,495304	-0,286289	1,2050081	-1,794172	4,262317	-0,371859
20	H	2	1,2074409	0,043186	3,594566	0,494249	1,2088990	-0,121755	3,672340	0,522808
21	H	8	1,0776888	0,546579	2,095592	2,250706	1,0748728	0,321159	2,150234	2,144081
22	H	9	1,0796418	2,557951	3,128077	3,336302	1,0796363	2,302010	3,250500	3,188684
23	H	10	1,0810212	4,82878	2,424133	2,541729	1,0807946	4,594605	2,546456	2,452248
24	H	13	1,0742031	0,36762	0,402766	-3,330466	1,0718023	0,736309	0,302065	-3,124811
25	H	14	1,0746927	-0,281027	2,660142	-4,732159	1,0744944	0,170924	2,523233	-4,596690
26	H	16	1,0741172	-2,652662	-0,237101	2,19756	1,0724551	-2,452020	-0,556698	2,076231
27	H	17	1,0745286	-4,520287	1,728867	2,599427	1,0744580	-4,384915	1,288245	2,655972
28	H	18	1,0744099	-3,532876	3,865591	1,180317	1,0742473	-3,571953	3,536476	1,298656
29	C	12	1,4823494	2,866524	-0,509072	-0,538805	1,4682697	2,675684	-0,530058	-0,507984
30	N	29	1,3585179	1,643806	-0,903654	-0,980208	1,3668439	1,431560	-0,930421	-0,908143
31	N	1	2,2238937	-0,222559	-1,511412	1,630746	2,0448439	-0,089268	-1,384868	1,504492
32	N	31	1,3855096	-0,716111	-2,797924	1,486073	1,3836577	-0,651055	-2,646927	1,426319
33	B	32	1,5554301	-0,997647	-3,444205	0,099559	1,5529531	-1,096603	-3,318528	0,098877
34	N	33	1,5559886	-1,953639	-2,534931	-0,725305	1,5506788	-1,944235	-2,313583	-0,723443

S22

35	N	34	1,3884992	-1,64727	-1,220261	-1,050437	1,3874602	-1,558751	-1,004380	-0,973314
36	C	35	1,3577598	-2,661528	-0,773602	-1,83484	1,3556983	-2,514459	-0,469680	-1,772461
37	C	36	1,400958	-3,611806	-1,784593	-2,028624	1,4020376	-3,504924	-1,421148	-2,054236
38	C	34	1,3573313	-3,129196	-2,878247	-1,310581	1,3599111	-3,112349	-2,568046	-1,371607
39	H	38	1,07441	-3,53323	-3,865236	-1,180327	1,0742485	-3,572204	-3,536160	-1,298816
40	H	37	1,0745276	-4,520448	-1,728422	-2,599434	1,0744586	-4,384905	-1,287861	-2,656174
41	H	36	1,0741171	-2,652633	0,237369	-2,197588	1,0724548	-2,451872	0,556912	-2,076354
42	H	33	1,2050835	-1,557029	-4,495139	0,286256	1,2050078	-1,794551	-4,262160	0,371771
43	H	33	1,2074404	0,042867	-3,594544	-0,494277	1,2088981	-0,122045	-3,672317	-0,522818
44	C	32	1,3578969	-0,794376	-3,394763	2,703259	1,3590630	-0,608320	-3,239050	2,648864
45	C	44	1,3939997	-0,34433	-2,498573	3,671524	1,3912615	-0,009782	-2,363726	3,549513
46	C	31	1,3573691	-0,00366	-1,339998	2,959336	1,3574124	0,294137	-1,221632	2,796360
47	H	46	1,0742035	0,367535	-0,402769	3,330455	1,0718027	0,736131	-0,302122	3,124847
48	H	45	1,0746925	-0,281296	-2,660099	4,732137	1,0744946	0,170487	-2,523242	4,596698
49	C	30	1,3475437	1,547896	-1,822476	-1,961249	1,3523986	1,323213	-1,885512	-1,859481
50	C	49	1,3939959	2,673115	-2,392372	-2,554819	1,3920356	2,437558	-2,487011	-2,437579
51	C	50	1,394203	3,9341	-1,999235	-2,108543	1,3951243	3,710985	-2,093969	-2,024937
52	C	51	1,3946296	4,033584	-1,050497	-1,091198	1,3930110	3,829296	-1,103542	-1,052550
53	H	51	1,0810206	4,828556	-2,42467	-2,541624	1,0807935	4,594507	-2,546848	-2,452025
54	H	50	1,0796408	2,557663	-3,128313	-3,336283	1,0796355	2,301889	-3,250697	-3,188572
55	H	49	1,0776889	0,546387	-2,095579	-2,250745	1,0748732	0,321080	-2,150261	-2,144068
56	H	11	1,0789433	5,006103	0,743515	0,738373	1,0792183	4,806042	0,781203	0,725521
57	H	15	1,0743244	-1,156067	4,402315	-2,793523	1,0740801	-0,997453	4,230937	-2,783732
58	H	44	1,0743246	-1,156454	-4,402201	2,79349	1,0740799	-0,997946	-4,230848	2,783682
59	H	52	1,0789419	5,006033	-0,744093	-0,738246	1,0792177	4,806011	-0,781611	-0,725290

Table S6. Cartesian coordinates of the optimized structure of **3** with Gaussian.

Energy = -1649,76416480 Basis UB3LYP 6-311G LANL2DZ Charge 0, Quintet Dipole Moment 6.8502 Debye Point Group C1							Energy = -1649,76321834 Basis UB3LYP 6-311G LANL2DZ Charge 0, Singlet Dipole Moment 6.7513 Debye Point Group C1			
#	Atom	NA	Bond [Å]	X	Y	Z	Bond [Å]	X	Y	Z
1	Fe			7,339085	3,973517	2,262566		7,33909	3,880045	2,26256
2	B	1	3,5367421	8,830628	4,762686	-0,845658	3,4641222	8,77791	4,831457	-0,741563
3	N	1	2,2784995	6,81233	2,144735	1,009711	2,0145355	6,886128	2,360106	1,020399
4	N	1	2,2159203	9,437149	4,004442	1,550194	2,0418272	9,276819	3,878067	1,618929
5	N	1	2,1765368	6,878257	5,432504	0,714565	2,0251686	6,86757	5,33676	0,937057
6	N	4	1,3856163	9,831202	4,488853	0,313262	1,3836152	9,718154	4,406494	0,418771
7	N	5	1,3881087	7,707047	5,724189	-0,360085	1,387328	7,621739	5,693312	-0,171446
8	C	3	1,3363671	6,299021	2,174913	-0,223772	1,3408547	6,412625	2,403378	-0,233321
9	C	8	1,4084704	6,000536	0,998873	-0,939052	1,4074789	6,14185	1,235176	-0,970194
10	C	9	1,3817686	6,245047	-0,229842	-0,356164	1,3831936	6,360316	-0,007631	-0,403689
11	C	10	1,41515	6,791293	-0,290821	0,947886	1,4140986	6,851027	-0,087295	0,920143
12	C	3	1,36461	7,061661	0,939236	1,59858	1,3706333	7,097459	1,132448	1,59209
13	C	4	1,3571465	10,578733	3,796012	2,253891	1,3572144	10,390237	3,508674	2,301483
14	C	13	1,4019136	11,702451	4,134265	1,486946	1,4015399	11,542514	3,788383	1,554265
15	C	6	1,3578124	11,18572	4,572088	0,268458	1,3591495	11,07566	4,357209	0,373652
16	C	7	1,357464	7,309964	6,891785	-0,927318	1,3601436	7,135842	6,85356	-0,688862
17	C	16	1,3944467	6,210104	7,383151	-0,22493	1,3911416	6,054189	7,269138	0,080941
18	C	5	1,3575558	5,979295	6,446851	0,79154	1,3553942	5,92683	6,300888	1,087253
19	H	2	1,2075201	8,349116	3,720305	-1,219413	1,2092339	8,350655	3,847459	-1,299638
20	H	2	1,2051182	9,431218	5,315215	-1,732401	1,205045	9,411499	5,513233	-1,506991
21	H	8	1,0779803	6,134578	3,153098	-0,645855	1,0755387	6,249565	3,382932	-0,646442
22	H	10	1,0821684	6,025735	-1,147691	-0,885828	1,0819173	6,158931	-0,914183	-0,958804
23	H	13	1,0741324	10,532187	3,435075	3,264494	1,0718224	10,315654	3,092183	3,286255
24	H	14	1,0746804	12,736131	4,07758	1,775443	1,0744913	12,563975	3,61226	1,837337
25	H	15	1,0743221	11,680445	4,929213	-0,61578	1,0740973	11,602168	4,723056	-0,488108
26	H	16	1,0744028	7,829098	7,284502	-1,782078	1,0742609	7,592307	7,292718	-1,556512
27	H	17	1,0745275	5,665144	8,28915	-0,416747	1,0744658	5,454528	8,150089	-0,056204
28	H	18	1,0741489	5,239151	6,448599	1,569987	1,072545	5,236921	6,259188	1,907399
29	H	9	1,0798564	5,590568	1,072537	-1,93534	1,0798671	5,76887	1,327863	-1,979356
30	C	12	1,4388898	7,61647	0,939155	2,926206	1,4250423	7,580652	1,132365	2,932713
31	N	30	1,3646103	7,865801	2,144583	3,515221	1,3706328	7,792025	2,359951	3,504542
32	N	1	2,2159327	5,241008	4,004402	2,97494	2,0418276	5,401361	3,878012	2,906192
33	N	32	1,3856158	4,846969	4,488657	4,211937	1,3836152	4,960037	4,406296	4,106417
34	B	33	1,5553854	5,847552	4,762334	5,370884	1,5527478	5,90029	4,831106	5,266799
35	N	34	1,5565045	6,971145	5,72388	4,885421	1,5506637	7,056465	5,693022	4,696783

S24

36	N	35	1,3881092	7,799919	5,432324	3,810723	1,3873276	7,810625	5,336599	3,588233
37	C	36	1,3575564	8,698892	6,446671	3,733865	1,3553955	8,75137	6,300741	3,438146
38	C	37	1,4011206	8,468107	7,382843	4,750457	1,4022813	8,624021	7,268871	4,444575
39	C	35	1,3574644	7,36825	6,8914	5,452796	1,3601441	7,54237	6,853207	5,214334
40	H	39	1,0744025	6,849131	7,284014	6,307612	1,0742611	7,085911	7,292263	6,082039
41	H	38	1,0745272	9,01308	8,288811	4,942382	1,0744652	9,223686	8,149803	4,58182
42	H	37	1,0741495	9,439025	6,448509	2,955407	1,0725437	9,441272	6,259135	2,617991
43	H	34	1,2075198	6,32905	3,719902	5,744514	1,2092335	6,32754	3,847036	5,82475
44	H	34	1,2051172	5,246977	5,314768	6,257695	1,2050455	5,266711	5,512791	6,032317
45	C	33	1,3578142	3,492451	4,571914	4,256755	1,3591493	3,602531	4,357017	4,151536
46	C	45	1,3940622	2,975709	4,134264	3,038211	1,3911732	3,135666	3,788341	2,970855
47	C	32	1,3571447	4,09942	3,79609	2,271218	1,3572138	4,287937	3,508713	2,223598
48	H	47	1,0741331	4,145957	3,435287	1,260566	1,0718229	4,362511	3,092342	1,238774
49	H	46	1,0746811	1,942027	4,077638	2,749707	1,0744916	2,114202	3,612263	2,687765
50	H	45	1,0743221	2,997736	4,928934	5,141041	1,0740977	3,076029	4,722763	5,013343
51	C	31	1,3363676	8,379113	2,174608	4,748707	1,340855	8,265543	2,403067	4,758262
52	C	51	1,4084705	8,677599	0,99848	5,463842	1,4074788	8,536288	1,234773	5,495
53	C	52	1,3817679	8,433088	-0,230163	4,880804	1,3831938	8,317775	-0,007963	4,928357
54	C	53	1,4151494	7,88684	-0,290981	3,576748	1,4140992	7,827049	-0,087462	3,60452
55	H	53	1,082169	8,652402	-1,148078	5,410354	1,0819173	8,519136	-0,914584	5,483368
56	H	52	1,0798563	9,087569	1,072022	6,460138	1,0798672	8,909281	1,327333	6,504169
57	H	51	1,0779793	8,543557	3,15274	5,17091	1,0755371	8,428637	3,382568	5,171491
58	C	11	1,4373869	7,076889	-1,521925	1,632648	1,4382684	7,105443	-1,317464	1,620552
59	C	58	1,3640013	7,601246	-1,522002	2,891834	1,0821477	6,918152	-2,251412	1,107028
60	H	58	1,0822084	6,866179	-2,454891	1,126337	1,3657962	7,572591	-1,317543	2,903974
61	H	59	1,0822073	7,811959	-2,455029	3,398029	1,0821479	7,759852	-2,251555	3,417393

References:

- (1) Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Faus, J.; Solans, X. Spin Crossover in Novel Dihydrobis(1-pyrazolyl)borate [H₂B(pz)₂]-Containing Iron(II) Complexes. Synthesis, X-ray Structure, and Magnetic Properties of [FeL{H₂B(pz)₂}₂] (L = 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine). *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (14), 3008–3013.
- (2) Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tuczek, F. First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (24), 6364–6366.
- (3) Ossinger, S.; Naggert, H.; Kipgen, L.; Jasper-Toennies, T.; Rai, A.; Rudnik, J.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Bernien, M.; Kuch, W.; et al. Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth versus Gold. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (2), 1210–1219.
- (4) Trofimenko, S. Boron-pyrazole chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)-borates. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (13), 3170–3177.
- (5) Hill, A. F.; Malget, J. M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Dihydrobis(pyrazolyl)borate Alkylidyne Complexes of Tungsten. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004* (4), 818–828.
- (6) Abernethy, R. J.; Hill, A. F.; Smith, M. K.; Willis, A. C. Boron Functionalization of Bis(pyrazolyl)borate Ligands: Molecular Structures of [RuX(PPh₃)₂{(MeO)₂B(pz)₂}] (X = H, Cl; pz = pyrazol-1-yl). *Organometallics* **2009**, *28* (21), 6152–6159.
- (7) Naggert, H.; Rudnik, J.; Kipgen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Kuch, W.; Näther, C.; Tuczek, F. Vacuum-evaporable spin-crossover complexes: physicochemical properties in the crystalline bulk and in thin films deposited from the gas phase. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7870–7877.
- (8) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532.
- (9) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64* (1), 112–122.
- (10) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71* (1), 3–8.
- (11) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457.
- (12) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41* (2), 466–470.
- (13) CYLview, 1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009.
- (14) Groom, C. R.; Allen, F. H. The Cambridge Structural Database in Retrospect and Prospect. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (3), 662–671.
- (15) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, *72* (2), 171–179.
- (16) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin state switching in iron coordination compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.

2.11 SERS-Untersuchung zum großen RAMAN-Effekt

Im Rahmen der Forschung zum großen RAMAN-Effekt wurden physikalische Gasphasendeponierung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ auf einem nanostrukturierter Siliziumwafer mit Goldoberfläche durchgeführt. Die Nanostrukturierung erzeugt eine Oberflächenverstärkung des RAMAN-Signals, welches als *Surface Enhanced RAMAN Spectroscopy* (SERS) bekannt ist und einen Verstärkungsfaktor von 10^3 - 10^6 verglichen mit dem linearen RAMAN-Effekt beinhaltet.⁷² Hierzu wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Es-Souni vom *Institute for Materials & Surface Technology* der Fachhochschule Kiel goldstrukturierte Wafer erhalten. Das RAMAN-Spektrum auf diesem Substrat ist in Abbildung 40 aufgeführt und zeigt in Ansätzen einen markanten RAMAN-Effekt bei 457 cm^{-1} . Die Spektren von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{bipy}]$ in KBr, auf dem nanostrukturierten Gold und auf einem Gold-Titan-Glas-Substrat wurden auf die Intensität der Schwingungsmode bei 1484 cm^{-1} normiert. Auf dem SERS-Substrat ist dieser elektronische Übergang im vakuumdeponierten Film folglich beobachtbar, wohingegen auf einem unstrukturierten Gold-Titan-Glas (Au/Ti/Glas)-Substrat dieser ausbleibt.⁶⁹

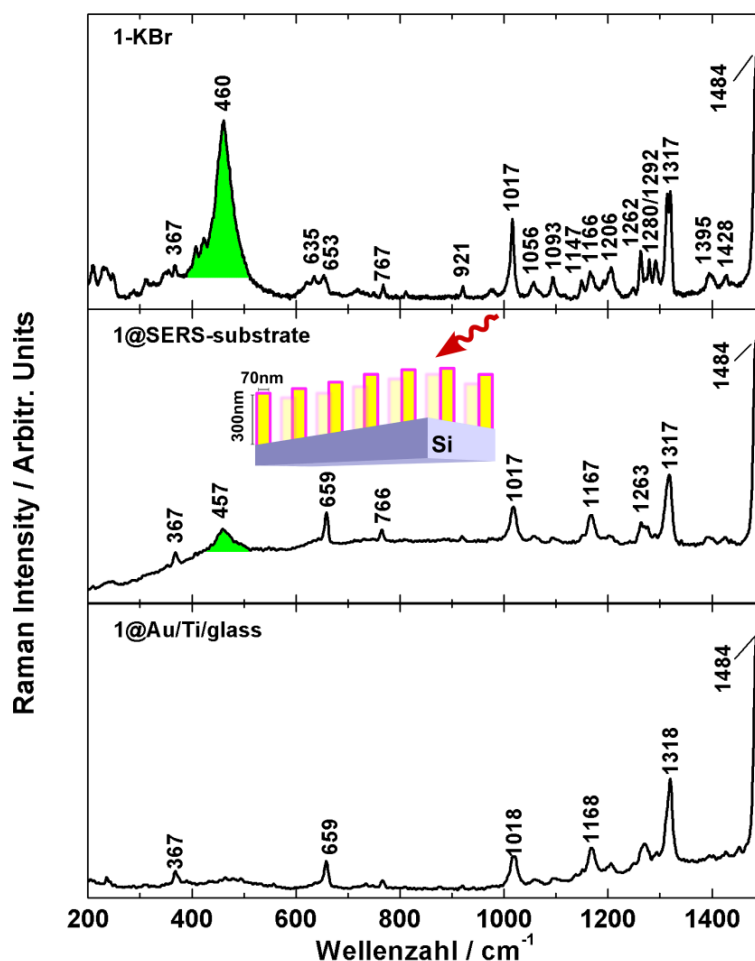


Abbildung 40: Resonanz-RAMAN-Spektroskopie von Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{Bipy}]$ verpresst in KBr, auf SERS-Substrat und auf einem Gold-Titan-Glas-Substrat bei 25 K. Der Giant RAMAN Peak ist grün eingefärbt.

⁷² G. Kartopu, M. Es-Souni, A. V. Sapelkin and D. Dunstan, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, **8**, 931–935.

2.12 (Paper #7) Methylfunktionalisierter Komplex in Kontakt mit Substraten

Im Folgenden wird der Einfluss von Methylgruppen des bidentanten Liganden 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolinliganden (phenme₄) auf den thermischen Spinzustand und die Integrität des Komplexes [Fe(bpz)₂(phenme₄)] im direkten Kontakt mit Gold untersucht. Die Arbeiten wurden durch Dr. Sascha Ossinger fortgeführt und 2017 im Journal of Physical Chemistry C veröffentlicht (siehe Seite 156ff).⁷³ Die erste Syntheseroute des Volumenmaterials erfolgte nach der bereits vorgestellten Route von REAL *et al.*³⁵ und führt zu einem Gemenge aus Zielkomplex, Methanol und dem homoleptischen Low-Spin Komplex [Fe(phenme₄)₃](ClO₄)₂ im Verhältnis 9:3:1. Kristallisationsansätze in Toluol unter Eindiffusion von *n*-Hexan führten lediglich zu mikrokristallinem Niederschlag. Die magnetische Suszeptibilitätsmessung des Volumenmaterials weist einen graduellen Spinübergang von 3.04 cm³Kmol⁻¹ bei 300 K zu 0.27 cm³Kmol⁻¹ bei 5 K mit einer Spinübergangstemperatur von T_{1/2} = 145 K auf (Abbildung 41, links). Die magnetischen Suszeptibilität wird um 0.5 cm³Kmol⁻¹ durch den Low-Spin Komplex [Fe(phenme₄)₃](ClO₄)₂ bei Raumtemperatur reduziert. Mittels van't Hoff'scher Gleichung können die thermodynamischen Parameter nach der folgenden Gleichung für einen graduellen Spinübergang bestimmt werden:⁷⁴

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

mit $K_{eq} = \frac{\gamma_{HS}}{\gamma_{LS}}$ als Gleichgewichtskonstante, γ_{HS} bzw. γ_{LS} als Anteil von HS bzw. LS, ΔH und ΔS als Enthalpie- und Entropiedifferenz zwischen dem HS- und LS-Zustand sowie R als universelle Gaskonstante. Die Umstellung nach dem Anteil von High-Spin γ_{HS} führt zu dem Ausdruck:

$$\gamma_{HS} = \left(e^{\Delta H/RT - \Delta S/R} + 1 \right)^{-1}$$

Aus dem Fit resultieren die thermodynamischen Parameter $\Delta H = 7.1$ kJ/mol und $\Delta S = 48.9$ J/mol. Weitere Informationen über den Spinzustand des Volumenmaterials liefert temperaturabhängige ⁵⁷Fe-Mössbauerspektroskopie. Bei 300 K kann ein Duplett mit einer Singulettverschiebung von $\delta = 1.10$ mm/s und Quadropolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.30$ mm/s einem Eisen(II) im High-Spin zugeordnet werden (Abbildung 41a). Des Weiteren ist ein intensitätsschwächeres Dublett für den Low-Spin Komplex [Fe(phenme₄)₃](ClO₄)₂ bei $\delta = 0.28$ mm/s und $\Delta E_Q = 0.36$ mm/s messbar.

⁷³ S. Ossinger, H. NAGGERT, L. Kippen, T. Jasper-Toennis, A. Rai, J. Rudnik, F. Nickel, L.M. Arruda, M. Bernien, W. Kuch, R. Berndt, F. Tuczec, *Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth vs. Gold* J. Phys. Chem. C. **2017**, 121(2), 1210-1219.

⁷⁴ K. Takahashi, Y. Hasegawa, R. Sakamoto, M. Nishikawa, S. Kume, E. Nishibori, H. Nishihara *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5188.

Bei 80 K liegt ausschließlich ein Duplett bei $\delta = 0.47$ mm/s und $\Delta E_Q = 0.40$ mm/s vor, welches die Aussage der magnetischen Suszeptibilitätsmessung untermauert, dass ausschließlich der Low-Spin Zustand vorliegt (Abbildung 41b).

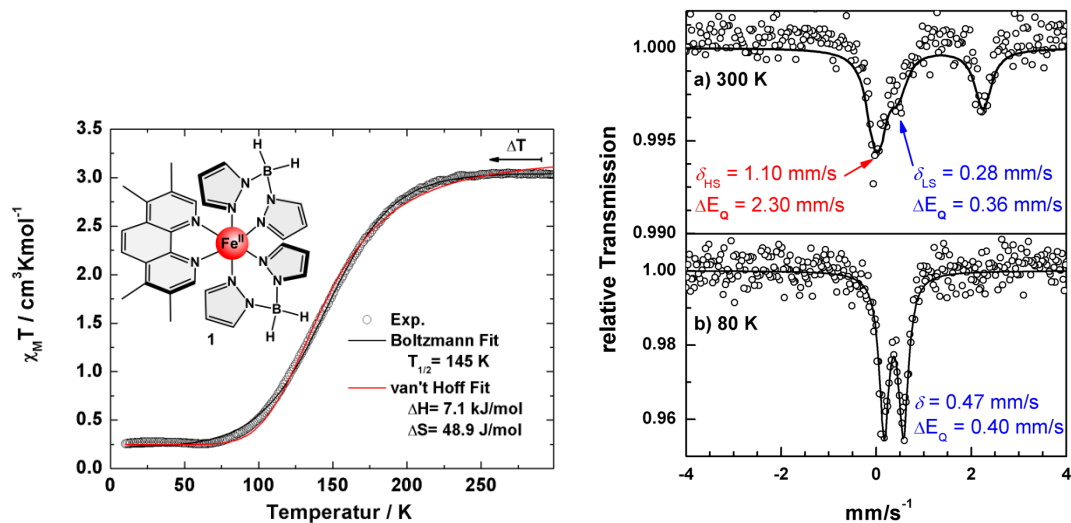


Abbildung 41: Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung (links) und ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie bei 300 K (a) und 80 K (b) von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ (rechts).

Das Volumenmaterial wurde unter Temperaturerwärmung bei $T = 175^\circ\text{C}$ und von Druckerniedrigung $p = 3 \cdot 10^{-2}$ mbar auf ein Glass-Substrat deponiert und der erhaltende Film mittels UV/Vis- und Schwingungsspektroskopie analysiert. Die charakteristischen BH-Valenzschwingungen liegen im Volumenmaterial wie bei vakuumdeponierten Filmen bei 2424 und 2325 cm^{-1} . Ebenfalls der Bereich unterhalb 1600 cm^{-1} weist eine Übereinstimmung auf und verdeutlicht eine zerstörungsfrei Gasphasendeponierung (Abbildung 42).

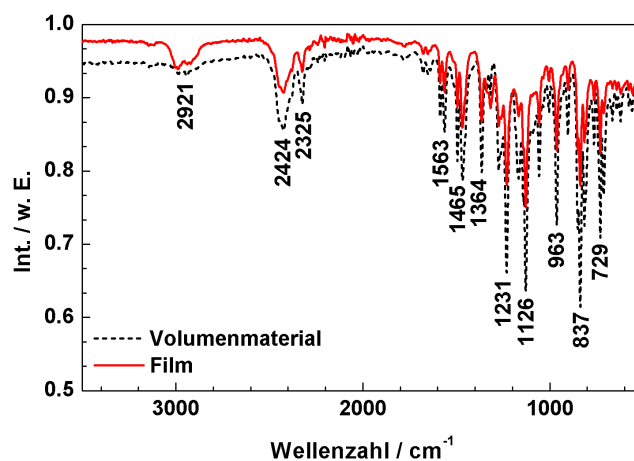


Abbildung 42: Infrarot-Schwingungsspektroskopie vom Volumenmaterial (schwarze Linie) und vakuumdeponierter Film (rote Linie) von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ bei 300 K.

Temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie wurde an einem gasphasendeponti­erten Film auf einem Quarzträger in Transmission­geometrie durch­ge­führt. Bei Raumtemperatur liegt die MLCT-Bande des High-Spin Zustandes um 540 nm, welche unter Temperaturerniedrigung auf 80 K bzw. 5 K an Intensität gewinnt und zwei Maxima bei 539 und 600 nm ausbildet (Abbildung 43).

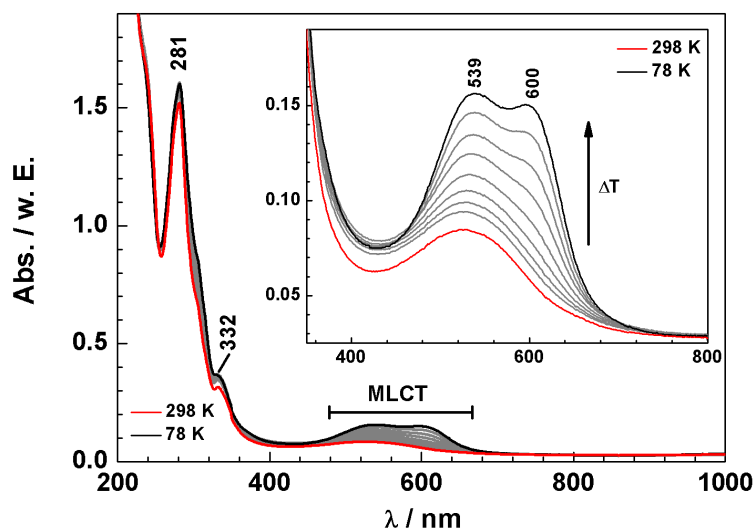


Abbildung 43: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie an einem vakuumdeponierten Film von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ auf einem Quarzträger zwischen 298 und 78 K.

Bei 5 K wurde zudem der LIESST-Effekt mittels Belichtung mit einer grünen LED für 5 min durchgeführt und der metastabile High-Spin Zustand zu 90 % populi­ert (Abbildung 44a). Durch Temperaturerhöhung auf 70 K relaxiert dieser in den Low-Spin Zustand zurück und eine kritische LIESST-Temperatur von $T_c = 54$ K wurde bestimmt. Der Spinübergang ist gradueller als im Volumenmaterial, die thermische Übergangstemperatur liegt bei $T_{1/2} = 150$ K und die thermodynamischen Parameter sind um den Faktor 2 geringer als im Volumenmaterial mit $\Delta H = 3.9$ kJ/mol und $\Delta S = 22.9$ J/mol (Abbildung 44b).

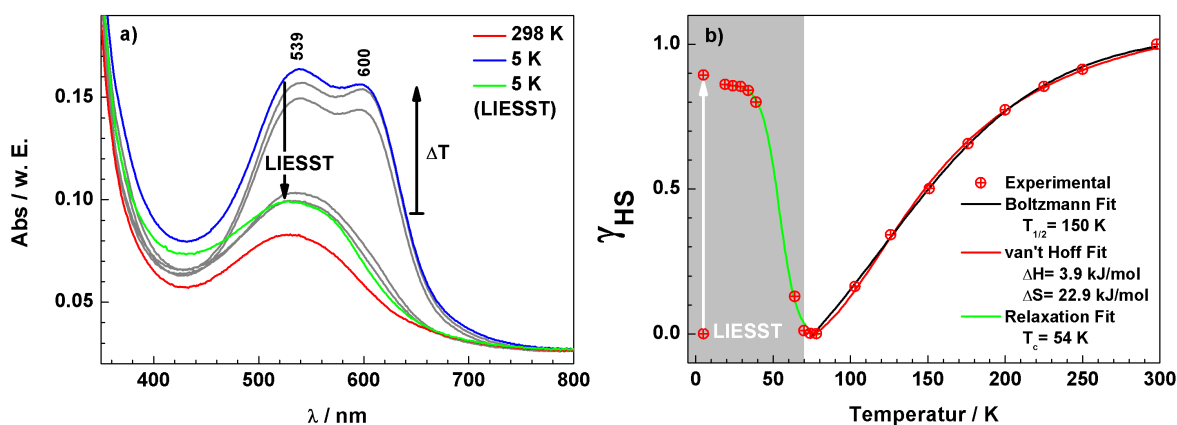


Abbildung 44: Temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie an einem vakuumdeponierten Film von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ auf einem Quarzträger zwischen 298 (rote Linie), 5 K (blaue Linie) und Belichtung mit 519 nm bei 5 K (grüne Linie) sowie der Anteil an High-Spin γ_{HS} vs. Temperatur.

Röntgenabsorptionsspektroskopie in Submonolagen auf Gold und Wismut

Um den temperaturabhängigen und lichtinduzierten Spinzustand sowie den Einfluss der Methylfunktionalisierung auf die Integrität des Komplexes in einer Submonolage zu studieren wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kuch XA-Spektroskopie an Eisen- $L_{2,3}$ und Stickstoff-K Kante durchgeführt. Die Gasphasendeponierung im Ultrahochvakuum bei 436 K führte zu einem Film mit den Schichtdicken 0.3 ML auf Bi(111) und 0.6 ML auf Au(111). Das Eisen- $L_{2,3}$ auf Bi(111) bei Raumtemperatur weist zwei Banden für den Übergang $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ bei 708.1 und 708.8 eV auf (Abbildung 45a, rote Linie). Die spektrale Struktur verändert sich unter Temperaturerniedrigung auf 60 K in dem die Resonanz bei 708.1 eV an Intensität verliert und eine neue Resonanz des Low-Spin Zustandes, der Übergang $2p_{3/2} \rightarrow e_g$, bei 709.2 eV ausgebildet wird (Abbildung 45a, blaue Linie). Bei 23 K wird aufgrund der Röntgenstrahlung der SOXIESST induziert und die spektrale Form ähnelt dem RT-Spektrum. Basierend auf Multiplett-Kalkulationen wird der Anteil an High-Spin auf 94(5) % bei RT, 65(5) % bei 60 K und 85(5) % bei 23 K quantifiziert.⁷⁵

Aus den N-K XA-Spektren erfolgen die Informationen, dass die π^* -Orbitale des Liganden bpz bei 400.6 und 401.4 eV keine Winkelabhängigkeit und folglich keine definierte Orientierung zeigen. Wohingegen die π^* -Orbitale des phenme₄ eine Winkelabhängigkeit besitzen und damit eine Vorzugsorientierung des Liganden von 47(5)° zur Substratoberfläche bestimmt werden kann (Abbildung 45b, blaue Linie).

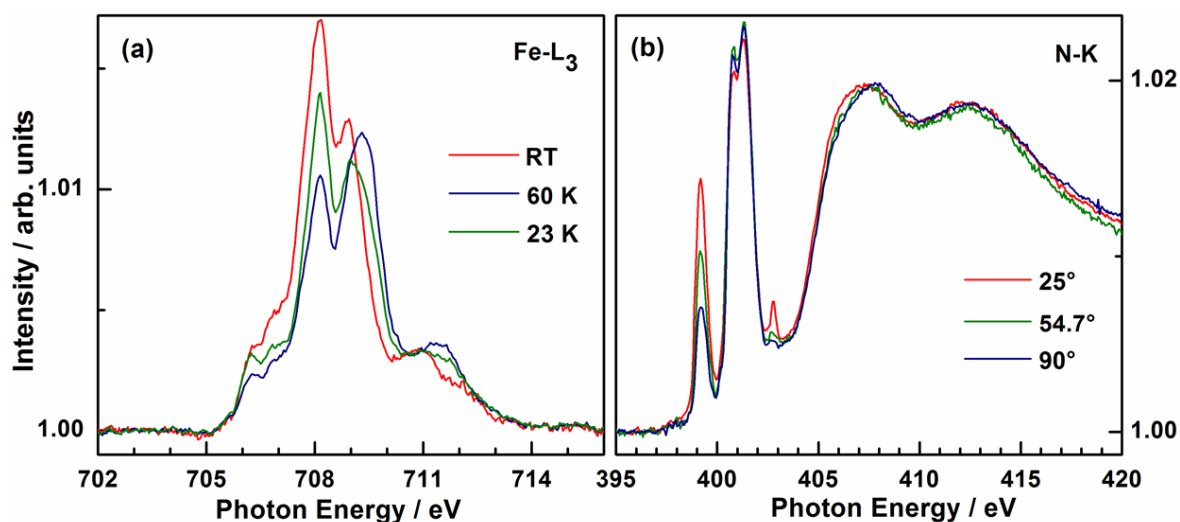


Abbildung 45: (a) Fe- $L_{2,3}$ Kanten XA-Spektren von 0.3 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ auf Bi(111) bei RT (rote Linie), bei 60 K (blaue Linie) und 23 K (grüne Linie). (b) Die N-K Kante unter variierenden Winkel zwischen der Oberfläche und elektrischem Feldvektor des eingestrahlt Röntgenlichtes: 25° (rote Linie), 54.7° (magischer Winkel, grüner Linie) und 90° (blaue Linie).

⁷⁵ E. Stavitski, F. M. de Groot, *Micron* **2010**, 41, 687.

Aus den temperaturabhängigen Eisen- $L_{2,3}$ Spektren können die thermodynamischen Parameter aus der Auftragung des Anteils an High-Spin γ_{HS} gegen die Temperatur bestimmt werden (Abbildung 47). Mit einem Versatz von 0.65 auf der Ordinatenachse und einem Vorfaktor von 0.35 folgen aus der Gleichung

$$\gamma_{HS}(T) = 0.65 + 0.35 \times \left(e^{\Delta H/RT - \Delta S/R} + 1 \right)^{-1}$$

für den Fit die Parameter $\Delta H = 3$ kJ/mol und $\Delta S = 24$ J/mol. Diese liegen in guter Übereinstimmung mit den thermodynamischen Parametern des vakuumdeponierten Films bestimmt aus den UV/Vis-Messungen.

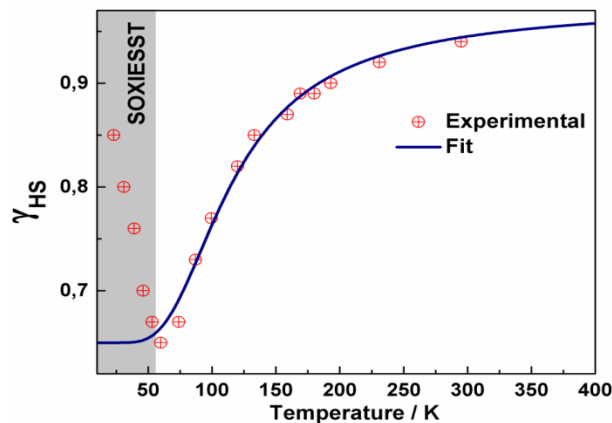


Abbildung 46: Anteil an High-Spin γ_{HS} gegen die Temperatur und der SOXIESST-Effekt (rote Kreise) sowie der Fit nach der van't Hoff'schen Gleichung (blaue Linie).

Um die Integrität des Komplexes im direkten Kontakt mit Au(111) zu studieren wurden Fe- $L_{2,3}$ Spektren bei RT und 40 K gemessen (Abbildung 47a). Lediglich eine breite Resonanz bei 708.3 eV ohne Multiplettstruktur ist beobachtbar, was darauf hinweist, dass kein intakter SCO-Komplex vorliegt, sondern das High-Spin Fragment $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$.⁵⁶ Ferner erfolgt aus dem winkelabhängigen N-K XA-Spektren die Information, dass phenme₄ flach auf dem Substrat Au(111) liegt (Abbildung 47b).

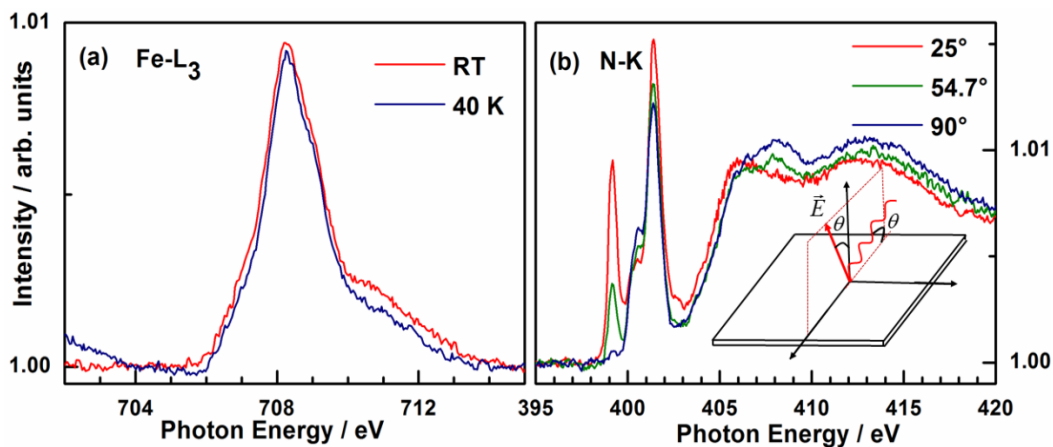


Abbildung 47: (a) Die Fe- $L_{2,3}$ Kante von 0.6 ML $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ auf Au(111) bei RT (rote Linie) und 40 K (blaue Linie) deutet auf High-Spin $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ hin und in (b) die winkelabhängige N-K Kante, dass phenme₄ flach auf dem Au(111) liegt.

STM-Messungen in Submonolagen auf Gold

Um die geometrische Struktur auf Au(111) zu studieren wurden hochaufgelöste STM-Messungen durchgeführt. Der Komplex wurde im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur auf das Goldsubstrat aufgedampft. In Abbildung 48a konnten zwei verschiedene Strukturen beobachtet werden, welche einem Dimer aus phenme₄ (gestrichelter weißer Kreis) und [Fe(bpz)₂] mit angelagerten phenme₄ zugeordnet werden können (weißer Kreis). Mittels molekularer Geometrie aus DFT-Kalkulation und DREIDING Kraftfeldmethode kann in Abbildung 48b+c aufgezeigt werden, dass der Abstand zwischen [Fe(bpz)₂] und phenme₄ bei 1.15 nm liegt und damit weit über einer möglichen Koordination. Die Anordnung von [Fe(bpz)₂] und phenme₄ ist beeinflusst von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen BH-N_{phen} von 0.26 und 0.32 nm sowie zwischen C_{pyrazol}H-N von 0.29 und 0.32 nm. Die Struktur im direkten Kontakt mit Gold kann weder elektronisch noch geometrisch von der STM-Spitze beeinflusst werden.

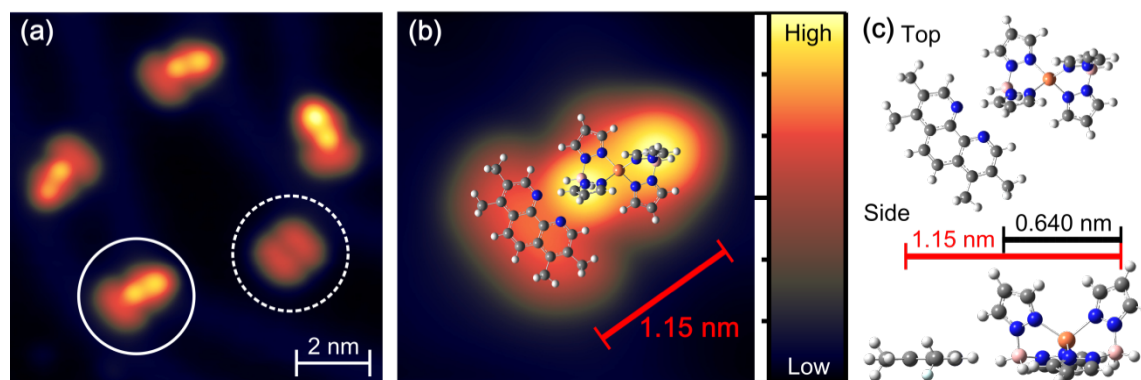


Abbildung 48: Konstantstrom STM Topographie von [Fe(bpz)₂(phenme₄)] auf a), b) Au(111) und c) kalkulierter Struktur von isoliertem [Fe(bpz)₂] und phenme₄. Der weiße Kreis verdeutlicht ein [Fe(bpz)₂] mit angelagertem phenme₄ und der gepunktete Kreis ein Dimer bestehend aus phenme₄.

Es ist folglich anzunehmen, dass bei der geometrischen Anordnung des Komplexes auf Gold signifikante Wechselwirkungen mit der Oberfläche den Komplex fragmentieren lassen und phenme₄ vorzugsweise flach auf dem Substrat liegt und beim [Fe(bpz)₂] zwei Pyrazole Richtung STM-Spitze zeigen (hellgelber Kontrast) sowie die anderen beiden Pyrazolringe flach zum Au(111) orientiert sind. Der Einfluss von van-der-Waals Kräften zwischen aromatischen Benzol und einer Metalloberfläche wurde von Tkatchenko *et al.* mittels DFT-Berechnungen studiert.^{76,77} In unserer Studie ist anzunehmen, dass die aromatischen Systeme Pyrazol und Phenanthrolin aus Gründen der Oberflächenenergie vorzugsweise flach zum Au(111) ausgerichtet werden und die oktaedrische Koordination nicht bevorzugt wird.

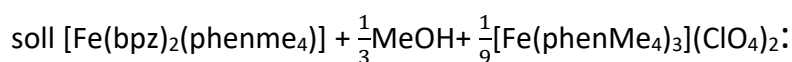
⁷⁶ Juan Carlos F Rodriguez-Reyes, Cassandra G F Siler, W. Liu, A. Tkatchenko, C. M. Friend, R. J. Madix, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 13333–13340.

⁷⁷ W. Liu, A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Accounts of chemical research*, 2014, **47**, 3369–3377.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$

Die Synthese wurde im Rahmen der Diplomarbeit von J. RUDNIK durchgeführt.⁶⁸ Zu einer methanolischen Lösung aus 726 mg (2 mmol) Eisen(II)perchlorat-hexahydrat wurde eine methanolische Lösung aus 744 mg (4 mmol) Kaliumbispyrazolylborat hinzugespritzt. Der sich bildende farblose Niederschlag aus Kaliumperchlorat wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend mit einer methanolischen Lösung aus 473 mg (2 mmol) 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin versetzt und es bildet sich unmittelbar ein Feststoff. Nach Abfiltrieren wurden 788 mg (1.34 mmol, 67%) eines dunkelvioletten Feststoffes erhalten.

CHNS: gefunden für Volumenmaterial: C: 57.23 %, H: 5.36 %, N: 21.62 %, Cl: 1.0 %



C: 57.45 %, H: 5.54 %, N: 21.23 %, Cl 1.1 %

Physikalische Gasphasendeponierungsparameter: T = 175 °C, p = $3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar

CHNS: gefunden für Film: C: 57.17 %, H: 5.86 %, N: 23.89 %, Cl: 0.0 %

soll $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phenme}_4)]$ C: 57.38 %, H: 5.50 %, N: 23.90 %, Cl 0.0 %

Aufgrund der Verunreinigung mit dem homoleptischen Nebenprodukt hat Sascha Ossinger in seiner Forschungsarbeit die Synthese optimiert und im *Journal of Physical Chemistry C* 2017 veröffentlicht.⁷² Der Eigenanteil an der Publikation umfasst den ersten Entwurf des Manuskriptes, die erstmalige Synthese des verunreinigten Volumenmaterials, die dazugehörigen Suszeptibilitätssmessung, Mössbauer- und UV/Vis-Spektroskopie sowie UV/Vis-Spektroskopie an dem gasphasendeponierten Film. Des Weiteren umfasst der Eigenanteil die Interpretation der STM-Daten mit Hilfe von DFT-Rechnungen. Die Weiterarbeit an dem Projekt, Erhebung zusätzlicher Daten und Finalisierung des Manuskripts erfolgten durch Dr. Sascha Ossinger.

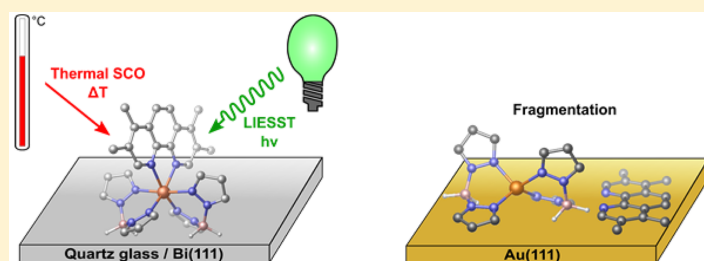
Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth versus Gold

Sascha Ossinger,[†] Holger Naggert,[†] Lalmithang Kipgen,[‡] Torben Jasper-Toennies,[§] Abhishek Rai,[§] Julian Rudnik,[†] Fabian Nickel,[‡] Lucas M. Arruda,[‡] Matthias Bernien,[‡] Wolfgang Kuch,^{*,‡} Richard Berndt,^{*,§} and Felix Tuczek^{*,†,§}

[†]Institut für Anorganische Chemie and [§]Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany

[‡]Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

Supporting Information



ABSTRACT: To investigate the ability for spin-state switching of spin-crossover (SCO) complexes adsorbed to solid substrates, the SCO complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (pz = pyrazole, phenme₄ = 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline) is prepared. The new complex is investigated by magnetic susceptibility measurements and Mössbauer spectroscopy in the solid state and by temperature-dependent UV/vis spectroscopy in a thin film deposited by physical vapor deposition (PVD) on quartz glass. Thermal- and light-induced SCO is observed in the bulk and the film on glass. Submonolayers of this complex obtained by PVD are studied by temperature-dependent near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) on Au(111) as well as Bi(111) and by scanning tunneling microscopy (STM) on Au(111). NEXAFS shows thermal- and light-induced spin-state switching of the complex on Bi(111), however, with a large temperature-independent high-spin fraction (~50%). On the other hand, combined evidence from NEXAFS and STM indicates that on Au(111) the complex dissociates into $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme₄. Similar observations are made with the parent complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$, which on Bi(111) stays intact and exhibits thermal-induced as well as light-induced SCO, but on Au(111) dissociates into $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phen.

INTRODUCTION

Spin-crossover (SCO) compounds of $3d^4$ – $3d^7$ transition metals can be switched between two spin states and are promising building blocks for applications in spintronics, sensors, and data storage.^{1–10} The preparation of high-quality molecular films of these compounds on a surface by physical vapor deposition (PVD) allows the control of thickness and morphology and can be fully integrated into thin-film-deposition techniques.^{11–16} A prominent class of vacuum-evaporable SCO complexes are the compounds $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ (pz = pyrazole, L = 2,2'-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen)).^{9,14,17–22} Their iron(II) centers are coordinated by two monoanionic $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands and a neutral coligand (phen or bipy). The transition from the paramagnetic ($S = 2$) high-spin (HS) state to the diamagnetic ($S = 0$) low-spin (LS) state can be induced by temperature, pressure, or light. Thermal- and light-induced spin-state switching in films of SCO complexes has been monitored by ultraviolet photoelectron spectroscopy, inverse photoemission,

and X-ray absorption spectroscopy (XAS) as well as scanning tunneling microscopy (STM).^{9,23–30} In the course of these investigations it became evident that in direct contact with a Au(111) surface the complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**1**) undergoes fragmentation to $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and 1,10-phenanthroline.³¹ Keeping the gold substrate at elevated temperatures, however, it was observed that ordered monolayers of intact molecules of **1** are formed which can be spin-switched by electron-induced excited spin-state trapping (ELIESST).⁹ Nevertheless, in less dense regions of these layers phenanthroline molecules from decomposed **1** were still visible.³¹

Replacing the gold substrate by highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), no decomposition of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**1**) was found and thermal-induced as well as

Received: October 29, 2016

Revised: December 20, 2016

Published: December 21, 2016

light-induced spin-state switching of a submonolayer of **1** was detected.³² This raises the question of whether the decomposition of this complex observed on Au(111) can also be suppressed by deposition on, e.g., bismuth. Possibly this substrate would also enable thermal- or light-induced spin crossover in mono- or submonolayers, which so far has not been achieved for monolayers of **1** and the related complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ on Au(111).³³ In fact, the lack of switching of molecules deposited on Au(111) has in some cases been remedied by deposition on Bi(111) or Bi(110).³⁴ Bismuth is a semimetal with a low density of states at the Fermi level, thus reducing van der Waals interactions with aromatic substrates in direct contact with the surface.³⁵ With regard to the complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**1**), this could also reduce the interaction between phenanthroline and the solid surface and thus prevent the decomposition of **1**.

A second possible strategy of reducing the interaction between complex **1** and a solid surface is the attachment of substituents to the ligand 1,10-phenanthroline. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ complexes with methylated 1,10-phenanthroline,^{36,37} annulated 2,2'-bipyridine,³⁸ diarylethene,^{39–41} or π -radical ligands⁴² have been reported. In order to evaluate this approach in the present context, we have prepared the new spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**) (Figure 1), in which phen is replaced by 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-

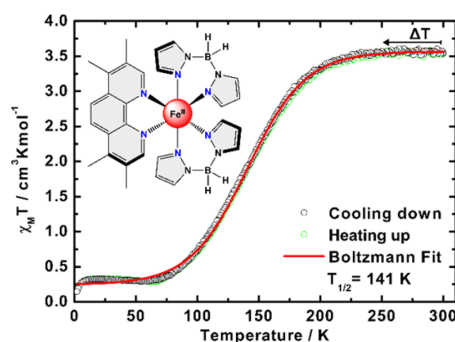


Figure 1. $\chi_M T$ vs T curves of crystalline **2** between 2 and 300 K. The curves resulting from cooling (black symbols) and heating (green symbols) the sample almost coincide. The temperature-induced SCO is fitted by a Boltzmann equation (red line) to obtain $T_{1/2}$. Inset: molecular structure of **2**.

phenanthroline (phenme₄). Herein, the spin-crossover behavior of **2** is first determined in the bulk by temperature-dependent susceptibility measurements and Mößbauer spectroscopy. Moreover, thin films of **2** are prepared by physical vapor deposition on glass and studied by optical absorption spectroscopy. Finally, submonolayers of **2** are deposited on the two substrates, Au(111) and Bi(111), and studied by temperature-dependent near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) as well as low-temperature STM. The results are compared to similar data obtained with the parent compound **1** deposited on Au(111) and Bi(111) and provide insight into the structural and electronic properties of submonolayers of this class of SCO complexes in direct contact with solid surfaces.

RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis and the physicochemical properties of the complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**1**) in the bulk as well as in thin films deposited on Au(111) and HOPG have been reported before.^{9,14,17,19–21,23,31,32} In analogy to the synthesis of **1**, a microcrystalline powder of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**) was obtained with methanol as solvent, starting from iron(II) triflate as precursor.^{17,36} To analyze the thermal spin crossover of **2** in the solid state, magnetic susceptibility measurements were performed (Figure 1).

The new complex shows a gradual spin transition with $\chi_M T$ values ranging from $3.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 300 K to $0.27 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 5 K; the spin transition temperature $T_{1/2}$ is 141 K. This behavior is similar to other analogues of **1**.³⁶

To obtain further information on the spin state of the iron center, Mößbauer spectra were recorded at 298 and 80 K (Figure 2). At 298 K compound **2** shows a doublet with $\delta_{\text{HS}} =$

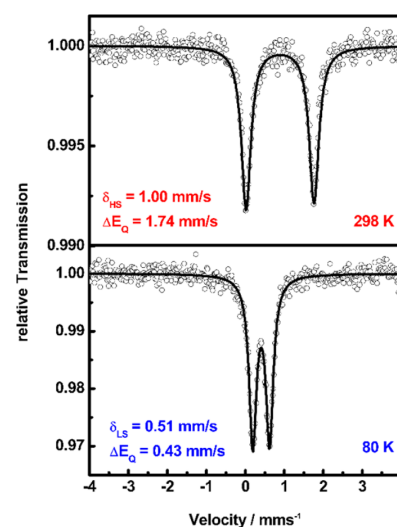


Figure 2. Mößbauer spectra of **2** at 298 (top) and 80 K (bottom).

1.00 mm/s and $\Delta E_Q = 1.74 \text{ mm/s}$, indicative of high-spin iron(II) centers.^{6,36} At 80 K one doublet at $\delta = 0.51 \text{ mm/s}$ and $\Delta E_Q = 0.43 \text{ mm/s}$ is observed, indicating a low-spin iron(II) species.^{6,36} Mößbauer spectra were also recorded at 141 and 151 K to determine the HS/LS ratio around the spin transition temperature; the results agree with the magnetic susceptibility measurements (see Supporting Information, Figures S1 and S2).

Compound **2** can be evaporated at $T = 175^\circ\text{C}$, $p = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, or at 163°C in an ultrahigh vacuum ($\sim 10^{-8} \text{ Pa}$). Differential thermoanalysis along with thermogravimetry (DTA/TG) shows that complex **2** is stable up to about 200°C , where decomposition starts to take place (see Supporting Information, Figure S3). The structural integrity of the complex in the vacuum-deposited films is, e.g., evident from the fact that infrared spectra of the film are found to be very similar to those recorded from microcrystalline material.³⁶ In particular, the symmetric and antisymmetric B–H vibrations are detected both in the bulk material and in the film at $\nu_{\text{asym}}(\text{B–H}) = 2389 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{B–H}) = 2285 \text{ cm}^{-1}$, which indicates the integrity of the coordination sphere (Figure 3). Furthermore, elemental analysis of evaporated material shows no major

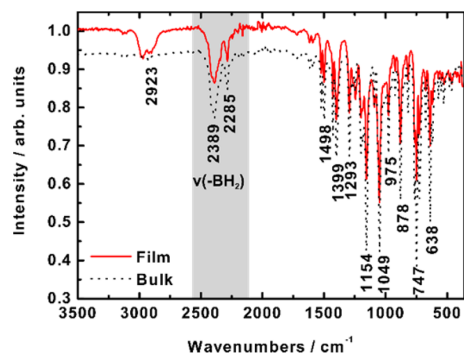


Figure 3. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of bulk material (black dotted line) and vacuum-deposited material (red line) of **2** at 298 K.

changes compared to the bulk material, and, most importantly, the thermal spin-crossover properties of the complex are retained.

For a film of compound **2**, the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) bands at 539 K evolve to a more intense double-band pattern centered at 539 and 600 nm at 78 K (Figure 4).

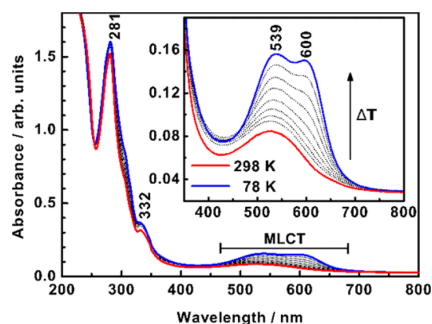


Figure 4. Temperature-dependent UV/vis spectra of a vacuum-deposited film of compound **2** on a quartz disk at 298 K (red line) and 78 K (blue line). Gray: intermediate temperatures.

Similar observations have been made for analogous complexes, indicating thermal spin crossover from HS to LS.^{21,36} Moreover, the vacuum-deposited film of **2** exhibits the light-induced excited spin-state trapping (LIESST) effect;^{43,44} i.e.,

at 5 K the low-spin state can be converted back to the high-spin state by irradiation at 519 nm for 5 min (Figure 5a). In Figure 5b, the high-spin fraction γ_{HS} derived from the intensity of the MLCT band is displayed versus the temperature.^{21,36} The thermal transition is more gradual than in the bulk (cf. Figure 1), presumably due to weaker cooperative interactions in the vacuum-deposited film. The thermal spin transition temperature $T_{1/2}$ is 148 K, slightly higher than in the bulk (see above), and the critical temperature for the HS-to-LS relaxation is $T_c = 54$ K.

XA Spectroscopy in Submonolayers. In order to investigate the physicochemical properties of the new complex **2** in direct contact with a solid surface, it was deposited on Bi(111) and Au(111) with coverages of 0.3 and 0.6 ML, respectively (ML = monolayer). The results are compared to 0.3 ML of the parent complex **1** on Bi(111). To probe the spin states, Fe L_3 edge XA spectra (Figure 6a,b) were recorded at the magic angle between the substrate normal and the electric field vector of the X-rays (at the magic angle, 54.7° , the X-ray absorption is independent of the polarization direction of the beam). On Bi(111), the room-temperature XA spectra at the Fe L_3 edge exhibit two main peaks at 708.1 and 708.8 eV and two broad satellite peaks centered at ~ 706.5 and ~ 710.9 eV, as shown in Figure 6a (red line). The spectral shape changes gradually as the temperature is decreased to 60 K, marked by a gradual decrease of the peak intensity at 708.1 eV, the emergence and subsequent intensity increase of a peak at 709.3 eV, and a slight energy shift (accompanied by a relative intensity increase) of the satellite peak from ~ 710.9 to ~ 711.5 eV. This is characteristic of SCO complexes undergoing a thermal spin transition.^{13,45} The observed Fe L_3 spectral shape at room temperature (RT) indicates a dominant HS state, and the emergence and gradual intensity increase of the peak at 709.3 eV with decreasing temperature reflect the conversion of the HS to the LS state. Details of the decomposition into HS and LS spectral components are shown in the Supporting Information. Upon further lowering the temperature from 60 K at a rate of 4 K/min, however, the LS species gradually switches back to the HS species, increasing with each successive measurement. This is due to soft X-ray induced excited spin state trapping (SOXIESST).⁴⁶ Similar Fe L_3 XA edge spectra are observed for 0.3 ML of the parent complex **1** on the same Bi(111) surface (Figure 6c). The spectrum at 300 K exhibits the characteristic HS shape with the main peaks at 708.1 and 708.8 eV. Upon lowering the temperature, the intensity of the

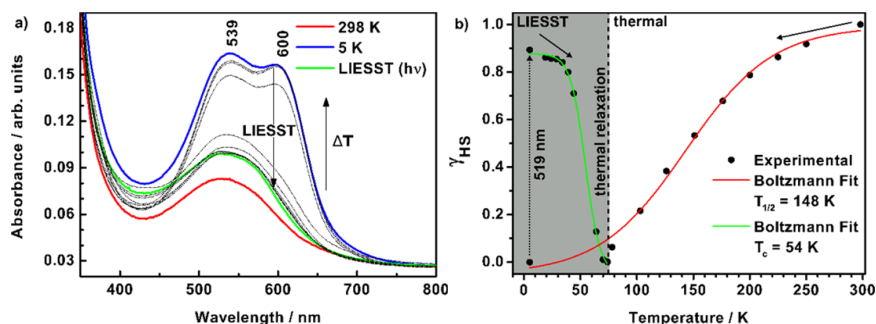


Figure 5. (a) Temperature-dependent UV/vis spectra of a vacuum-deposited film of compound **2** on a quartz disk at 298 K (red line) and 5 K (blue line), and LIESST at 5 K (green line). Gray traces show spectra taken during thermal relaxation of the LIESST state. (b) High-spin fraction γ_{HS} vs T along with Boltzmann fit (red line). The light-induced SCO at 5 K is shown by a dotted black arrow, and the thermal HS-to-LS relaxation is shown by a Boltzmann fit (green line).

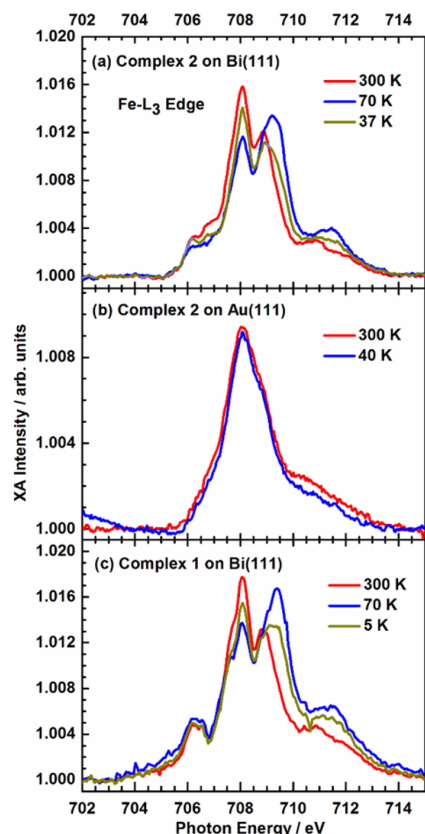


Figure 6. (a) Fe L_3 edge XA spectra of 0.3 ML of **2** on Bi(111) at 300 K (red line), at 70 K (blue line), and at 37 K (olive line), indicating the SCO behavior, and (b) Fe L_3 edge XA spectra of 0.6 ML of **2** on Au(111) at 300 K (red line) and at 40 K (blue line), indicating the loss of SCO behavior. (c) Fe L_3 edge XA spectra of 0.3 ML of **1** on Bi(111) at 300 K (red line), at 70 K (blue line), and at 5 K (olive line), indicating the SCO behavior. All spectra are recorded at the magic angle.

HS peaks is reduced and the intensity of the peak at 709.3 eV characteristic of the LS state increases. At 5 K, X-ray induced back switching from LS to HS occurs.

For 0.6 ML of **2** on Au(111), in contrast, the Fe L_3 edge XA spectrum exhibits no such change in the spectral shape with temperature. Figure 6b shows the Fe L_3 edge XA spectra at 300 K (red line) and at 40 K (blue line). Here, the spectra are

characterized from 300 K down to low temperature by a single peak at 708.1 eV without an apparent multiplet structure. This is an indication of the loss of SCO behavior, possibly due to fragmentation of the molecule. In fact, N K edge XA spectra and STM measurements show that $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**) dissociates into phenme₄ and the tetrahedral complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (see below). Similar results had been obtained earlier for 0.8 ML of complex **1** deposited on Au(111): the Fe L_3 edge XA spectrum is characterized by a single peak at 708.1 eV with no apparent multiplet structure, and the spectral shape is independent of temperature from 300 K down to 5 K.³¹ The loss of SCO behavior has been confirmed as being due to the dissociation of **1** into $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phen on Au(111), with SQUID, XAS, and STM measurements.³¹ The SQUID measurement of bulk material of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ shows that it is in HS state from 300 K down to 25 K, in agreement with its tetrahedral geometry.⁴⁷ For 1.3 ML of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ on Au(111), the Fe L_3 edge XA spectrum consists of a single peak at 708.1 eV at 300 K,³¹ similar to that of 0.6 ML of **2** on Au(111), while the distinguishing feature between 0.6 ML of **2** and 1.3 ML of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ on Au(111) in the N K edge XA spectrum can be seen in the presence or absence of the π^* resonance at 399.1 eV, respectively.

It can thus be concluded that the functionalization of the phenanthroline ligand with four methyl groups does not help to preserve the integrity of the complex on Au(111). On the other hand, both complexes **1** and **2** remain intact on Bi(111), as also indicated by the angle-dependent N K edge XA data (see below). Moreover, both exhibit qualitatively similar thermal SCO behavior, as can be inferred from the temperature-dependent Fe L_3 edge XA spectral shape (Figure 6a,c).

More quantitative information on this issue is obtained from a determination of the high-spin fraction γ_{HS} as a function of temperature. Owing to the similar temperature-dependent Fe L_3 edge XA spectra of **1** and **2**, and the data of **1** on HOPG,³² the latter can be used as a reference for the pure HS and LS spectra (**1** exhibits 91(5)% HS at 300 K and 100% LS at 6 K on this substrate). To determine the high-spin fractions γ_{HS} of **1** and **2** on Bi(111) at different temperatures, these reference spectra are linearly combined (see Supporting Information). For the parent complex **1** on Bi(111) (Figure 7a, red dots), the HS fraction at 300 K is estimated as 88(5)%, decreasing to 46(5)% at 71 K. At lower temperatures, the HS fraction increases gradually due to the SOXIESST effect, rising to about 60(5)% HS at 5 K (cf. Figure 6c, olive line). The increase in the

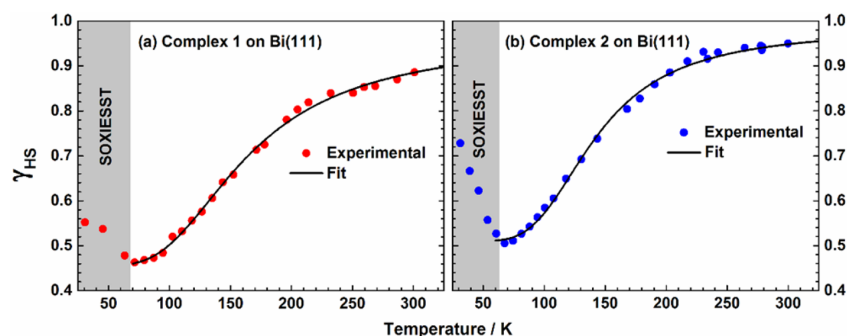


Figure 7. Temperature dependence of the high-spin fraction γ_{HS} of (a) 0.3 ML of **1** on Bi(111) (red dots) and (b) 0.3 ML of **2** on Bi(111) (blue dots). The black lines are the fits obtained from the van't Hoff equation [eq 1].

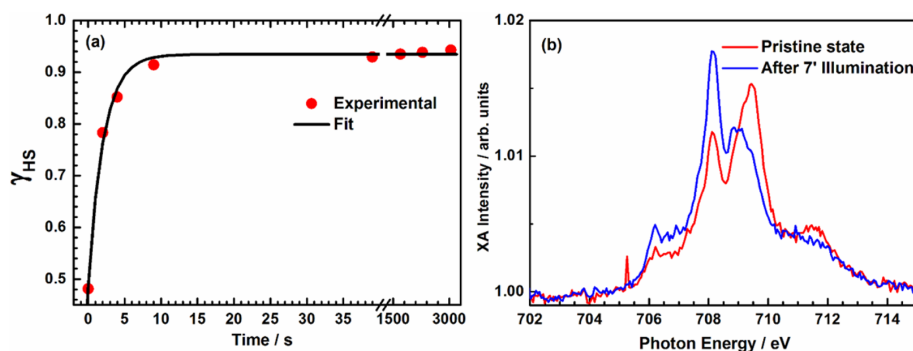


Figure 8. Light-induced (LIESST) switching of (a) 0.3 ML of **2** on Bi(111) at 17 K and (b) 0.3 ML of **1** on Bi(111) at 5 K: Fe L_3 edge XA spectrum before illumination (red line) and after 7 min of illumination (blue line).

HS fraction with increasing exposure time of the sample to the X-ray beam is in part due to the fact that the XA spectra are measured successively at the same spot during the cooling process. For complex **2**, on the other hand, the HS fraction at 300 K is estimated as 95(5)%, decreasing to 51(5)% at 68 K before the onset of SOXIESST (Figure 7b, blue dots).

The temperature dependence of the high-spin fractions (γ_{HS}) of **1** and **2** can be described with a modified van't Hoff equation, taking the partial nature of the spin switching process into account:

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = a + (1 - a)(e^{\Delta H/RT - \Delta S/R} + 1)^{-1} \quad (1)$$

Here, constant a corresponds to the fraction of molecules trapped in the HS state at all temperatures, ΔH and ΔS are enthalpy and entropy differences between HS and LS states, respectively, and R is the universal gas constant. From the fit of the experimental data between 300 and 70(60) K, respectively, ΔH is estimated as 4.6(1) and 5.1(1) kJ mol^{-1} , and ΔS as 26.3(6) and 34.6(8) $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, for **1** and **2**, respectively. The temperature-independent high-spin fraction a amounts to 46(5)% for **1** and 51(5)% for **2**.

Complex **2** exhibits pronounced X-ray and light-induced spin-state switching from the LS to the HS state, as shown for LIESST in Figure 8a (see Figure S2 of the Supporting Information for SOXIESST). Illumination at 17 K for <1 min with a wavelength of 520 nm under a photon flux of $2.5(5) \times 10^{17}$ photons/s/cm² increases the high-spin fraction of complex **2** from 48(5) to 94(5)%; upon further illumination the population remains constant. From an exponential fit, the time constant for the light-induced switching process under these conditions is estimated as 2.1(1) s. It should be noted that the spectra were recorded on a virgin position of the sample that had not been exposed to X-rays before in order to start with minimum SOXIESST. There is, however, a contribution to the switching process by X-rays, as is shown in the Supporting Information.

Although no time-dependent measurements have been performed for **1** under illumination, clear evidence for the LIESST effect is obtained for this molecule deposited on Bi(111) as well. Figure 8b shows XA spectra at the Fe L_3 edge for the pristine sample at 5 K (red line) and after 7 min illumination (blue line) with a wavelength of 520 nm under a photon flux of $4.0(8) \times 10^{16}$ photons/s/cm². At 5 K in the pristine state, γ_{HS} is determined as 48(5)%; after 7 min illumination, it increases to 80(5)%.

To obtain information on the adsorption geometries of **1** and **2** on Bi(111) and Au(111) and to estimate molecular orientations of these molecules and their possible decomposition products on the two surfaces, angle-dependent XA spectra at the N K edge were measured at 300 K. Three incidence angles between the electric field vector of the X-rays and the surface normal were employed, i.e., $\theta = 90^\circ$, 54.7° (magic angle), and 25° . The resulting spectra are presented in Figure 9, parts a and b, for complex **2** on Au(111) and Bi(111), respectively, and in Figure 9c for complex **1** on Bi(111). The

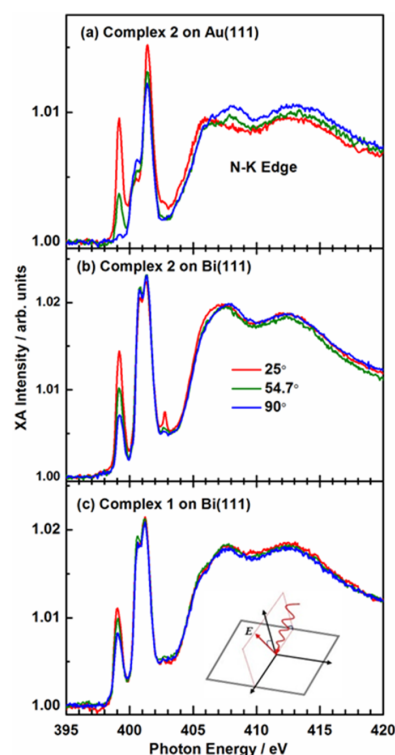


Figure 9. (a) N K edge XA spectra of 0.6 ML of **2** on Au(111), (b) N K edge XA spectra of 0.3 ML of **2** on Bi(111), and (c) N K edge XA spectra of 0.3 ML of **1** on Bi(111) taken at grazing (25°), magic (54.7°), and normal (90°) angles between the surface normal and the electric field vector of the incoming X-ray beam at 300 K.

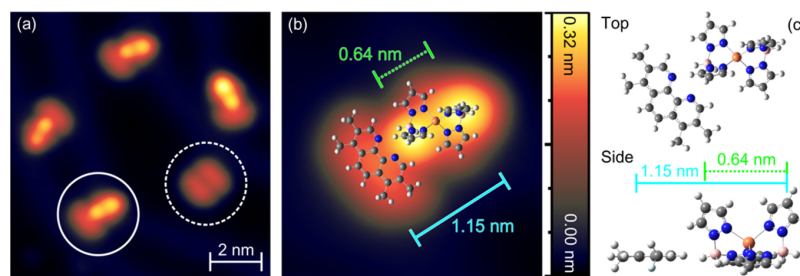


Figure 10. (a, b) Constant-current topographs of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ **2** prepared on Au(111) at ambient temperature. The overview image in (a) shows two typical patterns. The first pattern (example marked by solid circle) consists of two high protrusions and a shallow bean-shaped elevation at one end. It is attributed to tetrahedral $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ adjacent to a single phenme_4 . The second pattern (dashed circle) is comprised of two symmetrically arranged bean-shaped features. By analogy with earlier observations,³¹ we identify it as being due to phenme_4 dimers. (c) Top and side views of the calculated structure of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 interacting in the gas phase. Two characteristic dimensions are indicated. The calculated structure is superimposed onto the STM image in (b).

π^* resonance at 399.2 eV stems from the two N atoms of the phenme_4 ligand, and the shoulder at 400.6 eV and the peak at 401.4 eV are π^* resonances from N atoms of the $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands.³¹ From the XA intensity ratio between spectra taken at 25 and 90° incidence angles, the molecular orientation of the respective orbitals on the surface can be determined.⁴⁸ Accordingly, the phenme_4 ligands are found to lie flat on the Au(111) surface for complex **2** on Au(111) (Figure 9a), indicating a disintegration of this complex. From the peak intensity at 401.4 eV, the delocalized orbitals of the $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands are estimated to lie at $\sim 51(5)^\circ$ with respect to the substrate normal, which is close to the magic angle of 54.7° . This could also be due to a random orientation of the pyrazole units of the two $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands on the surface.

These findings, including the spectral shape of both the N K edge and Fe L_3 edge spectra, are similar to the results of previous studies obtained on 0.8 ML of complex **1** on Au(111).³¹ Thus, it can be concluded from XA spectroscopy that the addition of four methyl groups to the ligand 1,10-phenanthroline does not prevent fragmentation of **2** to phenme_4 and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ on the Au(111) surface; i.e., **2** behaves just like the parent molecule **1** on this substrate.

For complex **2** on Bi(111), in contrast, the delocalized π^* orbitals from the $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands with peaks at 400.6 and 401.4 eV show nearly no angle dependence of the intensity (Figure 9b), which indicates that the $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ ligands either lie at the magic angle with respect to the Bi(111) surface or are randomly oriented on the surface. On the other hand, the plane of the phenme_4 ligand lies $44(5)^\circ$ away from the surface. Since after breaking of the molecule into $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 the latter is expected to be adsorbed flat on the surface (see above), this is an indication of the integrity of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2](\text{phenme}_4)$ (**2**) on Bi(111) which may be ascribed to the weaker interaction between **2** and this surface as compared to Au(111).³¹ Similar results can be inferred from the angle-dependent XA spectra of **1** deposited on Bi(111) (Figure 9c). Here the angle of the phen ligand to the surface is $49(5)^\circ$, which indicates that complex **1** is intact on this surface as well.

STM Measurements in Submonolayers. For a microscopic investigation of the new complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**) on Au(111), STM measurements were performed under ultrahigh vacuum conditions at 4.5 K. Figure 10a displays a typical constant-current image of a surface prepared at ambient temperature. We observe two classes of objects. First, there is a pattern of two protrusions ($0.305 \pm$

0.01 nm apparent height) along with a more shallow bean-shaped elevation at one end. Second, we observe a symmetric pattern that is comprised of two bean-shaped features. The latter pattern appears familiar from earlier results from compound **1** on Au(111), where it was shown to be due to two 1,10-phenanthroline (phen) molecules arranged into a dimer.³¹ Thus, we identify the symmetric pattern found here as a dimer of two phenme_4 molecules. Phenme_4 appears approximately 0.4 nm longer than phen, which is consistent with the presence of its four methyl groups. The former structure is shown in more detail in Figure 10b. We attribute it to a single phenme_4 molecule adjacent to tetrahedral $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (see XA Spectroscopy in Submonolayers). In our model, the two topographic maxima correspond to protruding pyrazole groups of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$. The drastic height difference between the upper part of these groups and the rest of the molecule (calculated value by density functional theory (DFT), 0.38 nm) is expected to largely dominate the image contrast. Therefore, a geometric interpretation of the STM topograph is a useful approximation.

The gas-phase structures of the single $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 molecules as calculated with DFT are shown in Figure 10c. They are arranged to a bimolecular cluster which is overlaid onto the STM image in Figure 10b. We find good agreement of the separation between the maxima in the STM topograph of 0.63 ± 0.02 nm and the calculated distance of the pyrazole groups of 0.64 nm. To further test the model, we performed DREIDING force-field calculations that mimic the interaction between the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 molecules in the gas phase (Figure 10b,c). The calculated distance between phenme_4 and the more remote $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ group is 1.15 nm. It is consistent with the measured STM data of 1.17 ± 0.06 nm. According to the calculations, the observed arrangement of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 is stabilized by several hydrogen bonds, namely three B–H $\rightarrow$ N(phen) and two C(pyrazole)–H $\rightarrow$ N bonds. This may explain the experimental observation that most of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ and phenme_4 molecules arrange into bimolecular clusters with a specific geometry on Au(111). The separation of phenme_4 and the iron center of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (~ 0.86 nm) is significantly larger than expected for a coordinative bond. In fact, we did not observe structures that indicate the presence of the undistorted compound **2**.

Breaking of a coordinative bond by adsorption to gold may appear unusual. However, the STM data clearly show that $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2](\text{phenme}_4)$ (**2**) dissociates into $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$

(pz)₂]] and phenme₄ on Au(111) at ambient temperature. We assume that **2** is destabilized by dispersion interactions between the molecule and the substrate. Similar results are obtained for compound **1** on Au(111). For low coverage, the fragments of **1** form similar bimolecular clusters as the fragments of complex **2** (see Supporting Information, Figure S6). In ref 31, we showed an image which demonstrates the decomposition of **1** on Au(111) for higher coverage. Recent theoretical work indeed shows that dispersion interactions can influence the relative stability of molecules on metal surfaces.⁴⁹

We made various attempts to switch the molecules of **2** adsorbed to Au(111) in the STM, both by injecting electrons or holes at elevated energies and currents and by pushing molecules with the tip, but did not observe any indication of a spin transition. This negative result agrees with the observations from XA spectroscopy.

CONCLUSIONS

The complex [Fe(H₂B(pz)₂)(phen)] (**1**) is known to decay on Au(111) into the four-coordinate complex [Fe(H₂B(pz)₂)] and phen. To suppress this reaction, two approaches have been pursued in the present paper. The first one aims at reducing the molecule–substrate interaction by introducing a ligand which presumably is less weakly bound to the metal surface. The second approach involves using Bi(111) as a substrate because Bi is known to lower the strength of the dispersion interaction with aromatic molecules relative to gold. The new complex **2** is found to be suitable for vacuum deposition to obtain molecular layers. Combined evidence from NEXAFS and STM, however, indicates that in a submonolayer deposited on Au(111) at room temperature this molecule dissociates into a four-coordinate complex, [Fe(H₂B(pz)₂)]₂, and phenme₄. This finding is similar to the result of previous studies of the parent molecule [Fe(H₂B(pz)₂)(phen)] (**1**).³¹ Apparently the introduction of four methyl groups cannot suppress the decay of this type of SCO complexes on Au(111). In contrast, temperature-dependent NEXAFS measurements of a submonolayer of **2** deposited on Bi(111) indicate thermal-, light-, and X-ray-induced spin-state switching processes. Specifically, we find light-induced spin-state switching at 17 K. Below 60 K, excitation to the high-spin state is further mediated by the SOXIESST effect, which is in agreement with other examples reported.

Similar results are obtained for the parent complex [Fe(H₂B(pz)₂)(phen)] (**1**) deposited on Bi(111). These observations thus indicate that complexes **1** and **2** stay intact on Bi(111), rendering this substrate a useful alternative to Au(111) in cases where the strong van der Waals interactions mediated by the Au(111) surface lead to a disintegration of functional molecules. In contrast to the behavior of **1** on HOPG, however, where γ_{HS} can be switched between 0 and almost 100%,³² only about half of the molecules of **1** and **2** on Bi(111) undergo a spin transition whereas the others remain in the HS state. The suppression of the spin transition for the latter may be ascribed to differences in the adsorption geometry leading to a variation in the interaction with the Bi(111) surface. Alternatively, the differences in SCO behavior could be due to lateral interactions between the molecules in the two-dimensional layer which may mediate elastic forces similar to the behavior of SCO complexes observed in some bulk materials.⁵⁰ In fact, a mixture of HS and LS molecules was found for a submonolayer of [Fe((3,5-(CH₃)₂pz)₃BH)₂] on Au(111) in which at 4.6 K HS and LS molecules are both present and form an ordered superstructure.¹⁵ Since we do not

have any information about the morphology on Bi(111), we also cannot exclude the possibility that the molecules form clusters or multilayer islands, and that the nonswitching fraction is the molecules that are in direct contact with the surface. Understanding the exact conditions for spin-state switching of transition-metal complexes on solid surfaces and elucidating possible factors that influence or limit the switchability of these molecules on surfaces thus remain challenging problems in the area of spintronics.

EXPERIMENTAL SECTION

All reactions were carried out in dry solvents and under inert atmosphere. Functionalized 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, iron(II) triflate, and solvents were purchased commercially and used as supplied. Potassium dihydrobis-(pyrazolyl)borate K[H₂B(pz)₂] and complex **1** were prepared according to literature methods.^{17,51}

Synthesis of [Fe(H₂B(pz)₂)]₂(3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline) (2**).** To a solution of Fe(OTf)₂ (354 mg, 1 mmol) in methanol (5 mL) was added a solution of K(H₂B(pz)₂) (372 mg, 2 mmol) in methanol (5 mL); a slightly yellow solution was obtained. A solution of 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline (236 mg, 1 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise to the [Fe(H₂B(pz)₂)]₂ solution. Immediately, a purple precipitate was formed, filtered off after 1 h, washed with methanol (2 × 5 mL), and dried under reduced pressure. Yield: 429 mg (0.73 mmol, 73%). Elemental analysis calculated for **2**: C, 57.38%; H, 5.54%; N, 23.90%; found: C, 57.19%; H, 5.49%; N 23.87%. Elemental analysis after physical vapor deposition (*T* = 175 °C, *p* = 3 × 10^{−2} mbar) calculated for **2**: C, 57.38%; H, 5.54%; N, 23.90%; found: C, 57.17%; H, 5.86%; N, 23.89%.

XA Spectroscopy. The samples, i.e., 0.3 ML of **1** and **2** on Bi(111) and 0.6 ML of **2** on Au(111), were prepared by evaporating the molecular powder from a tantalum Knudsen cell at about 436 K onto the substrate held at RT. The evaporation rate and hence the amount of molecules deposited on the surface were monitored by a quartz microbalance. The molecular coverage was further estimated from the absolute Fe L₃ edge resonance intensity, using the procedure described elsewhere.³¹ One monolayer is defined as having an areal density of 0.82 Fe ion/nm², the same as in ref 31. The substrates were cleaned by the standard procedure of repeated sputtering with Ar⁺ ions, followed by annealing at 900 K for Au(111) and 300 K for Bi(111) substrates. The XAS measurements were carried out in situ at a base pressure of 5 × 10^{−10} mbar at the beamline UE56/2-PGM-2 for complex **2**, and for complex **1** at the beamline UE46-PGM1 of BESSY II with a base pressure of 5 × 10^{−11} mbar. The photon flux at the sample position was ≈10¹³ photons s^{−1} cm^{−2} with the energy resolution at ≈200 meV for the former, and the photon flux of ≈10¹¹ photons s^{−1} cm^{−2} and the energy resolution at ≈150 meV for the latter beamline. To probe the thermal SCO behavior and the stability of the molecule, Fe L₃ edge and N K edge XA spectra were recorded at the magic angle of 54.7° as well as at 25 and 90° between the surface normal and the electric field vector of the linearly polarized X-rays. The spectra at 25 and 90° were used for the determination of the molecular orientation. The mode of illuminations used to induce the LIESST effect has been described elsewhere.³¹ XA was measured by the total electron yield mode, where the sample drain current is recorded as a function of photon energy. The XA spectra were normalized with respect to a gold grid

upstream to the experiment and to the background signal from clean Au(111) and Bi(111) substrates.

Scanning Tunneling Measurements. STM measurements were performed with a homemade STM operated at 4.5 K and in ultrahigh vacuum with a base pressure of 10^{-9} Pa. Au(111) surfaces and chemically etched W tips were cleaned by repeated Ar^+ bombardment and annealing. The apexes of the tips were covered with Au by repeatedly indenting the tip into the Au(111) surface. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ molecules were deposited onto Au(111) at ambient temperature from a heated Ta crucible. The pressure during depositions was 10^{-8} Pa. To get submonolayer coverages, the deposition rate was calibrated with the help of a quartz balance and the deposition time was adjusted. The submonolayer coverages were verified by STM images. All images were acquired in the constant-current mode of the STM with the voltage applied to the sample.

DFT and DREIDING Force Field Calculations. DFT calculations were performed for isolated phenme_4 with B3LYP^{52–54}/6-311G^{55–62} and for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ with TPSSH⁶³/TZVP^{64,65} as implemented in the Gaussian 09 software package.⁶⁶ DREIDING force-field calculations were performed to model the interaction between phenme_4 and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ in the gas phase.⁶⁷ The DFT geometry of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ was kept frozen during the force-field relaxation, because the structure of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ is not well described by the DREIDING force fields due to the spin state of the molecule. Furthermore, to model the influence of the surface in the gas phase calculations, the orientation of phenme_4 relative to $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ was confined parallel to the plane shown in the top view of Figure 10c.

Other Measurements. Elemental analyses were performed using a Euro Vector CHNS-O-element analyzer (Euro EA 3000). Samples were burned in sealed tin containers by a stream of oxygen. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha-P ATR-IR spectrometer. Magnetic measurements were performed with a temperature circle from 300 K to 2 K to 300 K using a physical property measurement system (PPMS, Quantum Design) and a magnetic field strength of 1 T. Diamagnetic corrections were applied with the use of tabulated Pascal's constants. Mössbauer measurements were recorded with a self-assembled spectrometer using standard transmission geometry. UV/vis spectra were recorded with a Cary 5000 spectrometer in transmission geometry. For temperature dependence, a CryoVac cryostat with liquid nitrogen or helium cooling was used. The compound was evaporated as films on quartz disks at $T = 175^\circ\text{C}$, $p = 3 \times 10^{-2}$ mbar (thickness several 100 nm), under the same conditions as in refs 21 and 36. For illumination experiments, a 3× LED Luxeon Typ LXML-PM01-0080 ($\lambda = 519$ nm) from Sahlmann Photochemical Solutions was used.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10888.

Mössbauer spectra around the spin transition temperature compared to magnetic susceptibility measurements, DTA/TG measurements of 2, Fe L_3 absorption spectra of 0.4 ML of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (1) on HOPG, Fe L_3 absorption spectra of 0.3 ML of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (2) on Bi(111) at 300 K and at 70

K, X-ray-induced spin-state switching plot of 1 on Bi(111) at 5 K, and that of 2 on Bi(111) at 17 K, STM image of 1 for low coverage (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: kuch@physik.fu-berlin.de.

*E-mail: berndt@physik.uni-kiel.de.

*E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de.

ORCID

Felix Tuczek: 0000-0001-7290-9553

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding this research through SFB 677 (Kiel) and 658 (Berlin). S. Pehlke and J. Pick are acknowledged for infrared and CHNS measurements, H. Lühmann and M. Rasmussen are acknowledged for magnetic measurements, H. Brandenburg is acknowledged for Mössbauer spectroscopy, and C. Näther is acknowledged for DTA/TG measurements. We thank A. J. Britton, E. Weschke, E. Schierle, and B. Zada for help with the synchrotron radiation experiments, and the Helmholtz-Zentrum Berlin for the allocation of synchrotron radiation beamtime.

■ REFERENCES

- (1) Kahn, O.; Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* **1998**, 279, 44–48.
- (2) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials*, 1st ed.; Wiley: Chichester, U.K., 2013.
- (3) Hayami, S.; Holmes, S. M.; Halcrow, M. A. Spin-State Switches in Molecular Materials Chemistry. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7775–7778.
- (4) Gütllich, P. Spin Crossover – Quo Vadis? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 581–591.
- (5) Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W.; Terki, F.; Bousseksou, A. Emerging Properties and Applications of Spin Crossover Nanomaterials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1360–1366.
- (6) Gütllich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- (7) Auwärter, W.; Écija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. Porphyrins at Interfaces. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 105–120.
- (8) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; et al. Robust Spin Crossover and Memristance across a Single Molecule. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 938.
- (9) Gopakumar, T. G.; Marino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tuczek, F.; Berndt, R. Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 6262–6266.
- (10) Schäfer, B.; Rajnák, C.; Šalitroš, I.; Fuhr, O.; Klar, D.; Schmitz-Antoniak, C.; Weschke, E.; Wende, H.; Ruben, M. Room Temperature Switching of a Neutral Molecular Iron(II) Complex. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10986–10988.
- (11) Shi, S.; Schmerber, G.; Arabski, J.; Beaufrand, J.-B.; Kim, D. J.; Boukari, S.; Bowen, M.; Kemp, N. T.; Viart, N.; Rogez, G.; et al. Study of Molecular Spin-Crossover Complex $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 043303.
- (12) Mahfoud, T.; Molnár, G.; Cobo, S.; Salmon, L.; Thibault, C.; Vieu, C.; Demont, P.; Bousseksou, A. Electrical Properties and Non-Volatile Memory Effect of the $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ Spin Crossover Complex Integrated in a Microelectrode Device. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 053307.

- (13) Bernien, M.; Wiedemann, D.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Rolf, D.; Kroener, W.; Müller, P.; Grohmann, A.; Kuch, W. Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- (14) Lefter, C.; Rat, S.; Costa, J. S.; Manrique-Juárez, M. D.; Quintero, C. M.; Salmon, L.; Séguy, I.; Leichle, T.; Nicu, L.; Demont, P.; et al. Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7508–7514.
- (15) Bairagi, K.; Iasco, O.; Bellec, A.; Kartsev, A.; Li, D.; Lagoute, J.; Chacon, C.; Girard, Y.; Rousset, S.; Miserque, F.; et al. Molecular-Scale Dynamics of Light-Induced Spin Cross-over in a Two-Dimensional Layer. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12212.
- (16) Davesne, V.; Gruber, M.; Studniarek, M.; Doh, W. H.; Zafeirotas, S.; Joly, L.; Sirotti, F.; Silly, M. G.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; et al. Hysteresis and Change of Transition Temperature in Thin Films of $\text{Fe}[\text{Me}_2\text{Pyrz}]_2\text{BH}$, a New Sublimable Spin-Crossover Molecule. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 194702.
- (17) Real, J. A.; Muñoz, M. C.; Faus, J.; Solans, X. Spin Crossover in Novel Dihydrobis(1-Pyrazolyl)borate $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ -Containing Iron(II) Complexes. Synthesis, X-Ray Structure, and Magnetic Properties of $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)]$ (L = 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine). *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3008–3013.
- (18) Moliner, N.; Salmon, L.; Capes, L.; Muñoz, M. C.; Létard, J.-F.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; McGarvey, J. J.; Dennis, A. C.; Castro, M.; et al. Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States in the $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)]$ Spin-Crossover System (L = Bpy, Phen). *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4276–4283.
- (19) Thompson, A. L.; Goeta, A. E.; Real, J. A.; Galet, A.; Carmen Muñoz, M. Thermal and Light Induced Polymorphism in Iron(ii) Spin Crossover Compounds. *Chem. Commun.* **2004**, *12*, 1390–1391.
- (20) Galet, A.; Gaspar, A. B.; Agusti, G.; Muñoz, M. C.; Levchenko, G.; Real, J. A. Pressure Effect Investigations on the Spin Crossover Systems $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$ and $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3571–3573.
- (21) Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tuzcek, F. First Observation of Light-Induced Spin Change in Vacuum Deposited Thin Films of Iron Spin Crossover Complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366.
- (22) Palamarciuc, T.; Oberg, J. C.; El Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Létard, J.-F.; Rosa, P. Spin Crossover Materials Evaporated under Clean High Vacuum and Ultra-High Vacuum Conditions: From Thin Films to Single Molecules. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690–9695.
- (23) Ludwig, E.; Naggert, H.; Källäne, M.; Rohlf, S.; Kröger, E.; Bannwarth, A.; Quer, A.; Rossmagel, K.; Kipp, L.; Tuzcek, F. Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3019–3023.
- (24) Zhang, X.; Palamarciuc, T.; Rosa, P.; Létard, J.-F.; Doudin, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Dowben, P. A. Electronic Structure of a Spin Crossover Molecular Adsorbate. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23291–23296.
- (25) Pronschinske, A.; Bruce, R. C.; Lewis, G.; Chen, Y.; Calzolari, A.; Buongiorno-Nardelli, M.; Shultz, D. A.; You, W.; Dougherty, D. B. Iron(ii) Spin Crossover Films on Au(111): Scanning Probe Microscopy and Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10446–10452.
- (26) Pronschinske, A.; Chen, Y.; Lewis, G. F.; Shultz, D. A.; Calzolari, A.; Buongiorno Nardelli, M.; Dougherty, D. B. Modification of Molecular Spin Crossover in Ultrathin Films. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1429–1434.
- (27) Warner, B.; Oberg, J. C.; Gill, T. G.; El Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Arrio, M.-A.; Saintavit, P.; Mannini, M.; et al. Temperature- and Light-Induced Spin Crossover Observed by X-Ray Spectroscopy on Isolated Fe(II) Complexes on Gold. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- (28) Zhang, X.; Palamarciuc, T.; Létard, J.-F.; Rosa, P.; Lozada, E. V.; Torres, F.; Rosa, L. G.; Doudin, B.; Dowben, P. A. The Spin State of a Molecular Adsorbate Driven by the Ferroelectric Substrate Polarization. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2255–2257.
- (29) Zhang, X.; Mu, S.; Chastanet, G.; Daro, N.; Palamarciuc, T.; Rosa, P.; Létard, J.-F.; Liu, J.; Sterbinsky, G. E.; Arena, D. A.; et al. Complexities in the Molecular Spin Crossover Transition. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16293–16302.
- (30) Gentili, D.; Liscio, F.; Demitri, N.; Schafer, B.; Borgatti, F.; Torelli, P.; Gobaut, B.; Panaccione, G.; Rossi, G.; Degli Esposti, A.; et al. Surface Induces Different Crystal Structures in a Room Temperature Switchable Spin Crossover Compound. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 134–143.
- (31) Gopakumar, T. G.; Bernien, M.; Naggert, H.; Matino, F.; Hermanns, C. F.; Bannwarth, A.; Mühlenberend, S.; Krüger, A.; Krüger, D.; Nickel, F.; et al. Spin-Crossover Complex on Au(111): Structural and Electronic Differences Between Mono- and Multilayers. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 15702–15709.
- (32) Bernien, M.; Naggert, H.; Arruda, L. M.; Kippen, L.; Nickel, F.; Miguel, J.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Krüger, D.; Schierle, E.; et al. Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8960–8966.
- (33) Beniwal, S.; Zhang, X.; Mu, S.; Naim, A.; Rosa, P.; Chastanet, G.; Létard, J.-F.; Liu, J.; Sterbinsky, G. E.; Arena, D. A.; et al. Surface-Induced Spin State Locking of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Bipy})]$ Spin Crossover Complex. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 206002.
- (34) Bronner, C.; Priewisch, B.; Rück-Braun, K.; Tegeder, P. Photoisomerization of an Azobenzene on the Bi(111) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 27031–27038.
- (35) Schulze, G.; Franke, K. J.; Pascual, J. I. Induction of a Photostationary Ring-Opening—Ring-Closing State of Spiropyran Monolayers on the Semimetallic Bi(110) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 026102.
- (36) Naggert, H.; Rudnik, J.; Kippen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Kuch, W.; Näther, C.; Tuzcek, F. Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes: Physicochemical Properties in the Crystalline Bulk and in Thin Films Deposited from the Gas Phase. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
- (37) Rudnik, J.; Naggert, H.; Schwarzer, S.; Parchmann, I. “Künstliches Blut” – Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes. *CHEMKON* **2014**, *21*, 85–88.
- (38) Kulmaczewski, R.; Shepherd, H. J.; Cespedes, O.; Halcrow, M. A. A Homologous Series of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)_2(\text{L})]$ Spin-Crossover Complexes with Annelated Bipyridyl Co-Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9809–9817.
- (39) Nihei, M.; Suzuki, Y.; Kimura, N.; Kera, Y.; Oshio, H. Bidirectional Photomagnetic Conversions in a Spin-Crossover Complex with a Diarylethene Moiety. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 6946–6949.
- (40) Milek, M.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M. Spin Crossover Meets Diarylethenes: Efficient Photoswitching of Magnetic Properties in Solution at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- (41) Rösner, B.; Milek, M.; Witt, A.; Gobaut, B.; Torelli, P.; Fink, R. H.; Khusniyarov, M. M. Reversible Photoswitching of a Spin-Crossover Molecular Complex in the Solid State at Room Temperature. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12976–12980.
- (42) Katayama, K.; Hirotsu, M.; Kinoshita, I.; Teki, Y. Design, Synthesis, Magnetic Properties of a π -Radical Ligand with Photo-Excited High-Spin State and Its Fe(II) Complex. The First Stage of a New Strategy for LIESST Materials. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13465–13473.
- (43) Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- (44) Hauser, A. Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin→Low-Spin Relaxation. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Topics in Current Chemistry 234; Springer: Berlin, 2004; pp 155–198.

- (45) Cartier dit Moulin, C.; Rudolf, P.; Flank, A. M.; Chen, C. Te. Spin Transition Evidenced by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6196–6198.
- (46) Collision, D.; Garner, C. D.; McGrath, C. M.; Mosselmans, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J. M. W.; Sinn, E.; Young, N. A. Soft X-Ray Induced Excited Spin State Trapping and Soft X-Ray Photochemistry at the Iron L_{2,3} Edge in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] (Phen = 1,10-Phenanthroline). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *22*, 4371–4376.
- (47) Jesson, J. P.; Trofimenko, S.; Eaton, D. R. Spectra and Structure of Some Transition Metal poly(1-Pyrazolyl) Borates. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3148–3158.
- (48) Stöhr, J.; Outka, D. A. Determination of Molecular Orientations on Surfaces from the Angular Dependence of near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Spectra. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1987**, *36*, 7891–7905.
- (49) Rodriguez-Reyes, J. C. F.; Siler, C. G. F.; Liu, W.; Tkatchenko, A.; Friend, C. M.; Madix, R. J. Van Der Waals Interactions Determine Selectivity in Catalysis by Metallic Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13333–13340.
- (50) Hauser, A.; Spiering, H.; Schollmeyer, D.; Gütlisch, P.; Hinek, R. The [Fe(et₃)₆](BF₄)₂ Spin-Crossover System—Part One: High-Spin ⇌ Low-Spin Transition in Two Lattice Sites. *Chem. - Eur. J.* **1996**, *2*, 1427–1434.
- (51) Trofimenko, S. Boron-Pyrazole Chemistry. II. Poly(1-Pyrazolyl)-Borates. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.
- (52) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (53) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.
- (54) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- (55) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z = 11–18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (56) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- (57) Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 (G2) Theory to Molecules Containing Third-Row Atoms K and Ca. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016.
- (58) Wachters, A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.
- (59) Hay, P. J. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. The Representation of 3d Orbitals in Transition-metal Atoms. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377.
- (60) Binning, R. C.; Curtiss, L. A. Compact Contracted Basis Sets for Third-Row Atoms: Ga–Kr. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.
- (61) McGrath, M. P.; Radom, L. Extension of Gaussian-1 (G1) Theory to Bromine-containing Molecules. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511.
- (62) Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.; Davis, N. E.; Binning, R. C.; Radom, L. Extension of Gaussian-2 Theory to Molecules Containing Third-row Atoms Ga–Kr. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104.
- (63) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (64) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (65) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- (66) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (67) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897–8909.

Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth vs. Gold

Sascha Ossinger^a, Holger Naggert^a, Lalminthang Kipgen^b, Torben Jasper-Toennies^c, Abhishek Rai^c, Julian Rudnik^a, Fabian Nickel^b, Lucas M. Arruda^b, Matthias Bernien^b, Wolfgang Kuch^b, Richard Berndt^c, and Felix Tuczek^a.

Supporting Information

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts Universität zu Kiel, 24098 Kiel (Germany), E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

^b Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin (Germany) E-mail: kuch@physik.fu-berlin.de

^c Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel (Germany), E-mail: berndt@physik.uni-kiel.de

Möbbaauer spectroscopy

Möbbaauer spectra of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)$ (**2**) were recorded at 141 and 151 K (Figure S1) to investigate the HS/LS ratio around the spin transition temperature. At 141 K compound **2** shows two doublets, doublet 1 with $\delta_{\text{HS}} = 0.51$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.42$ mm/s, indicative of low-spin iron(II) centers, and doublet 2 with $\delta_{\text{HS}} = 1.09$ mm/s and $\Delta E_Q = 2.16$ mm/s, indicating a high-spin iron(II) species.^{S1,S2} The HS/LS ratio is obtained by the ratio of the area of the HS/LS doublets provided that the Debye-Waller factors are equal. At 141 K 49% of the complex are in the HS state. This result is almost identical to the 50% HS state at 141K from the magnetic susceptibility measurements from the powder of **2** (Figure S2). At 151 K two doublets are also observed for compound **2**, doublet 1 from the LS species with $\delta_{\text{HS}} = 0.51$ mm/s and $\Delta E_Q = 0.41$ mm/s and doublet 2 from the HS species with $\delta_{\text{HS}} = 1.08$ mm/s and $\Delta E_Q = 2.13$ mm/s.^{S1,S2} At this temperature 60% of the complex are in the HS state.

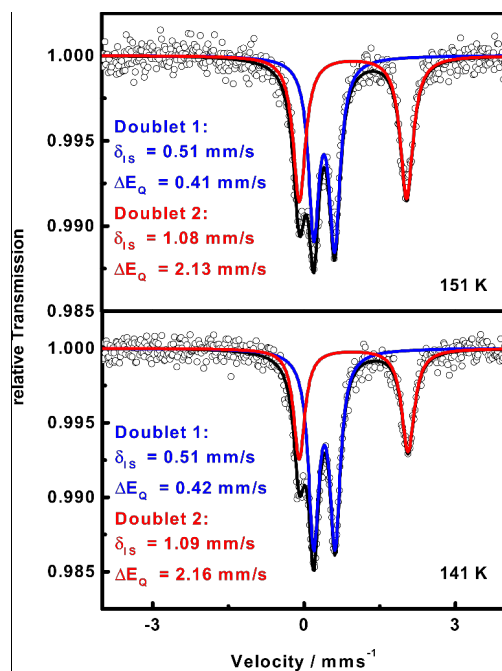


Fig. S1: Möbbaauer spectra of **2** at 141 K (bottom) and 151 K (top).

To compare these results with the magnetic susceptibility measurements, the data from Fig. 1 were converted to $\gamma_{HS}(T)$ according to the following equation:^{S1}

$$\gamma_{HS}(T) = \frac{\chi_M^T - \chi_M^{T(LS)}}{\chi_M^{T(HS)} - \chi_M^{T(LS)}} \quad (1)$$

Here $\chi_M^{T(LS)}$ is the value from $\chi_M(T \rightarrow 0 \text{ K})$ and $\chi_M^{T(HS)}$ is the value from $\chi_M(T = 300 \text{ K})$.

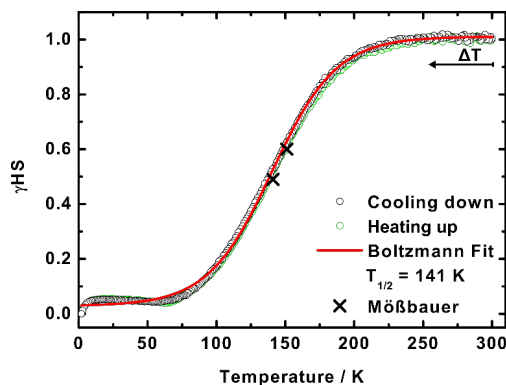


Fig. S2: $\gamma_{HS}(T)$ curve from compound **2** with cooling down from 300 K to 2 K (black dots) and heating up to 300 K (green dots). The temperature-induced SCO is fitted by a Boltzmann equation (red line) to obtain $T_{1/2}$. The black crosses show the $\gamma_{HS}(T)$ values obtained from Mößbauer spectroscopy around the spin transition temperature (Figure S1).

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG)

The DTA-TG data of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**) (Figure S3) shows that at about 200°C oxidation takes place, which leads to a small increase of the sample mass. Thermal decomposition starts slightly above this temperature.

DTA-TG measurements were performed in Al_2O_3 crucibles using a STA-409CD instrument from Netzsch (Exton, PA, USA). The measurements were performed under air atmosphere with a flow rate of 75ml/min and heating rate of 4 K/min. All measurements were corrected for buoyancy and current effects. The instrument was calibrated using standard reference materials. It is noted that the same measurement performed in nitrogen looks very similar.

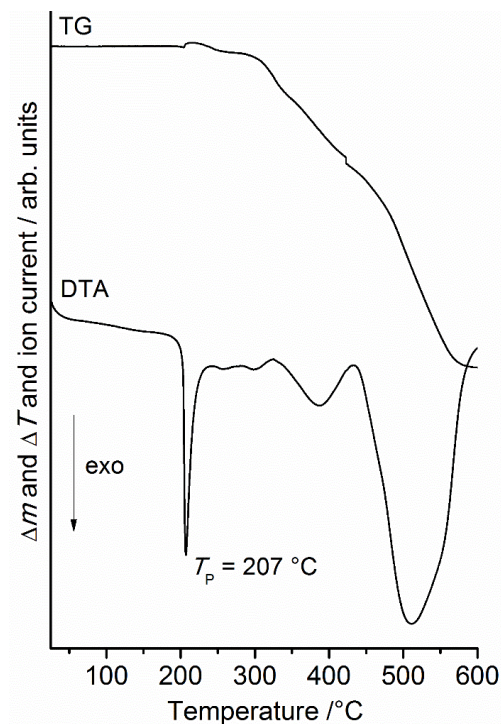


Fig. S3: TG and DTA curve for compound **2** measured in air at 4 K/min. It is noted that the same measurement performed in nitrogen looks very similar. At about 200°C oxidation takes place, which leads to a small increase of the sample mass. This is also observed in nitrogen, which always can contain a very small amount of oxygen.

XA Spectroscopy

It is well known that the shape of the Fe-L₃ absorption edge is a signature for the proportion of HS and LS fractions.^{S3} The Fe-L₃ absorption edge of 0.3 ML Fe(H₂B(pz)₂)₂(phenme₄) on Bi(111) is similar to that of the parent compound Fe(H₂B(pz)₂)₂phen (0.4 ML) on HOPG not just in the main peaks corresponding to HS and LS states, but also in the details of the multiplet structure.^{S3}

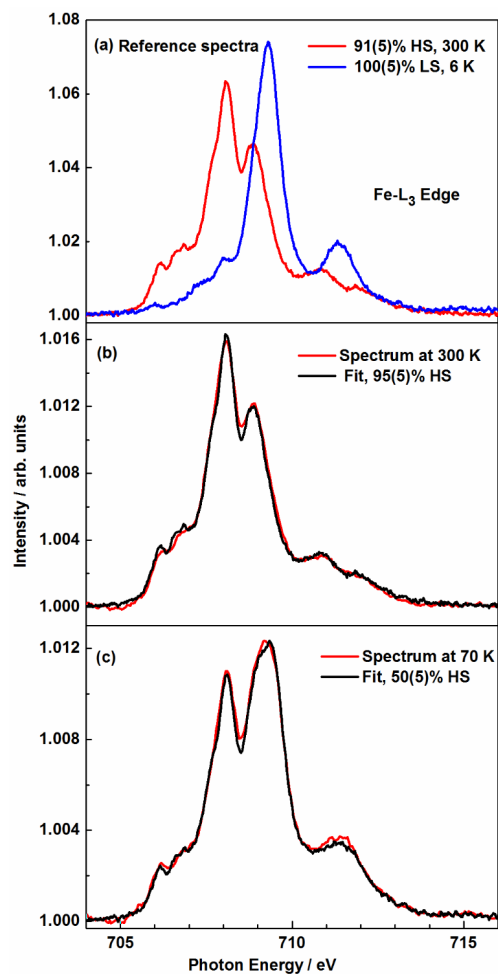


Fig. S4: (a) Fe-L₃ absorption spectra of 0.4 ML of Fe(H₂B(pz)₂)₂phen (**1**) on HOPG (from reference S4): 91(5)% HS at 300 K (red color) with the characteristic peaks at 708.1 and 708.8 eV, and 100(5)% LS at 6 K with the characteristic peak at 709.3 eV; (b) Fe-L₃ absorption spectrum of 0.3 ML of Fe(H₂B(pz)₂)₂(phenme₄) (**2**) on Bi(111) at 300 K (red color) fitted with a linear combination of the reference spectra of (a); (c) 0.3 ML of Fe(H₂B(pz)₂)₂(phenme₄) (**2**) on Bi(111) at 70 K together with the corresponding fit.

Since the parent compound undergoes a complete HS-to-LS transition on HOPG, its Fe- L_3 spectra (Fig. S4a) can be used to estimate the HS fractional change of 0.3 ML $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}$ (**1**) on Bi(111) and 0.3 ML $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)$ (**2**) on Bi(111) induced by temperature, x-rays, and light, by linearly combining the spectra at 300 K (91(5)% HS) and at 6 K (100(5)% LS). As an example, the fitting by this procedure for the spectra of **2** at 300 K and 60 K is shown in Fig. S4b and c, respectively.

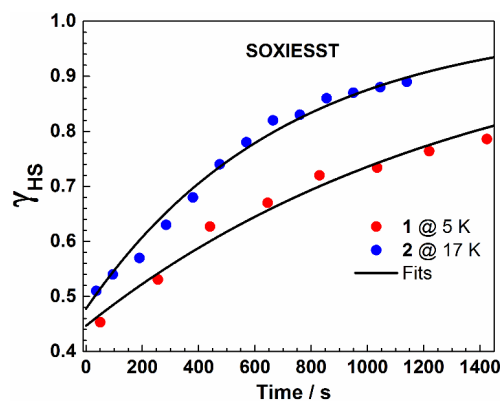


Fig. S5: X-ray-induced spin-state switching of 0.3 ML of **1** on Bi(111) at 5 K (red dots), and that of 0.3 ML of **2** on Bi(111) at 17 K (blue dots). The black lines are exponential fits.

Both the complexes **1** and **2** exhibit strong x-ray-induced spin-state switching at low temperatures (SOXIESST).^{S5} This is depicted in Fig. S5 (red dots for **1** and blue dots for **2**), where the Fe- L_3 spectra were recorded successively, and the time stamp for each spectrum is taken as the time at the main peak corresponding to the HS state (708.1 eV). For **1** at 5 K, the HS content increases from 45(5)% to 76(5)% after about 20 min of exposure, while for **2** at 17 K, it increases from 51(5)% to 89(5)% after about 20 min of exposure. With an exponential fit, the time constants were estimated as 1354(88) s and 698(31) s for **1** and **2**, respectively. The difference in the switching rates of **1** and **2** by x rays can be accounted for mainly by the difference in the photon flux density at the sample positions.

STM

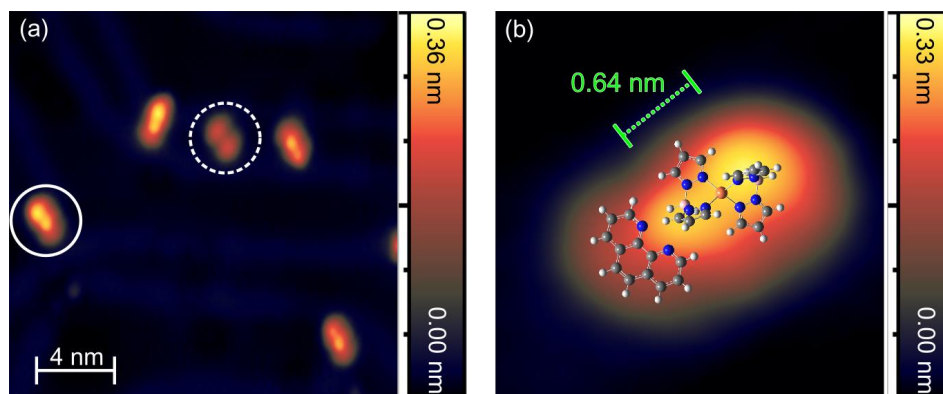


Fig. S6: (a, b) Constant-current topographs of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (**1**) in the low-coverage regime prepared on Au(111) at ambient temperature. The overview image in (a) shows two typical patterns at low molecular coverage. The first pattern (example marked by solid circle) consists of two high protrusions and a shallow bean-shaped elevation at one end. This pattern is shown in more detail in (b). By analogy to the bimolecular clusters found for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenme}_4)]$ (**2**), the pattern is attributed to tetrahedral $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ adjacent to a single phen. A model of the bimolecular cluster is overlaid on the topograph (b). This model is obtained by replacing the methyl groups by hydrogen atoms from the calculated model for phenme₄ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ (Fig. 10b and c). The second pattern (dashed circle) is known from earlier observations and identified as an asymmetric phen dimer.

For low coverage of compound **1** on Au(111), the STM topographs reveal two typical patterns (Fig. S6). As described in the caption of Fig. S6, these two patterns correspond to a bimolecular cluster and to an asymmetric phen dimer. Interestingly, the bimolecular-cluster pattern of compound **1** (Fig. S6) is very similar to that of compound **2** (Fig. 10) and matches with a similar geometrical model. For higher coverage on Au(111), the fragments of compound **1**, phen and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$, are observed, but they barely form bimolecular clusters as presented in Fig. S3. We attribute this coverage dependence to a destabilization of the bimolecular clusters at higher coverage due to a smaller average molecule-molecule distance and the related increase of the inter-molecular interaction.

References

- ^{S1} Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- ^{S2} Naggert, H.; Rudnik, J.; Kipgen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L. M.; Kuch, W.; Nather, C.; Tuczek, F. Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes: Physicochemical Properties in the Crystalline Bulk and in Thin Films Deposited from the Gas Phase. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
- ^{S3} Bernien, M.; Wiedemann, D.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Rolf, D.; Kroener, W.; Müller, P.; Grohmann, A.; Kuch, W. Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- ^{S4} Bernien, M.; Naggert, H.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Nickel, F.; Miguel, J.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Krüger, D.; Schierle, E.; et al. Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8960–8966.
- ^{S5} Collison, D.; David Garner, C.; M. McGrath, C.; Frederick W. Mosselmans, J.; D. Roper, M.; M. W. Seddon, J.; Sinn, E.; A. Young, N. Soft X-Ray Induced Excited Spin State Trapping and Soft X-Ray Photochemistry at the Iron L_{2,3} Edge in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] (Phen = 1,10-Phenanthroline). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, No. 22, 4371–4376.

2.13 Lichtinduzierte Spinschaltung von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$

Wie bereits in Kapitel 2 diskutiert, zeigten Khusniyarov *et al.* die Komplexierung von photoschaltbaren Diarylethen (phen*) zum $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen}^*)]$.^{46, 47} Unter Einfluss von UV-Licht von 254 nm wird der Ringschluss initiiert, welcher unmittelbar Auswirkungen auf die Ligandenfeldstärke des phen* hat und einhergehend den Spinzustand beeinflusst (Abbildung 49, oben).

In diesem Kapitel wird die Synthese des photoschaltbaren Liganden Spirooxacin (IPSO) basierend auf dem 1,10-Phenanthrolin und die anschließende Koordination zum $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ präsentiert. Die Ergebnisse der lichtinduzierte Ringöffnung des IPSO zum Photomerocyanin und die Auswirkung auf den Spinzustand wird diskutiert (Abbildung 50, unten).

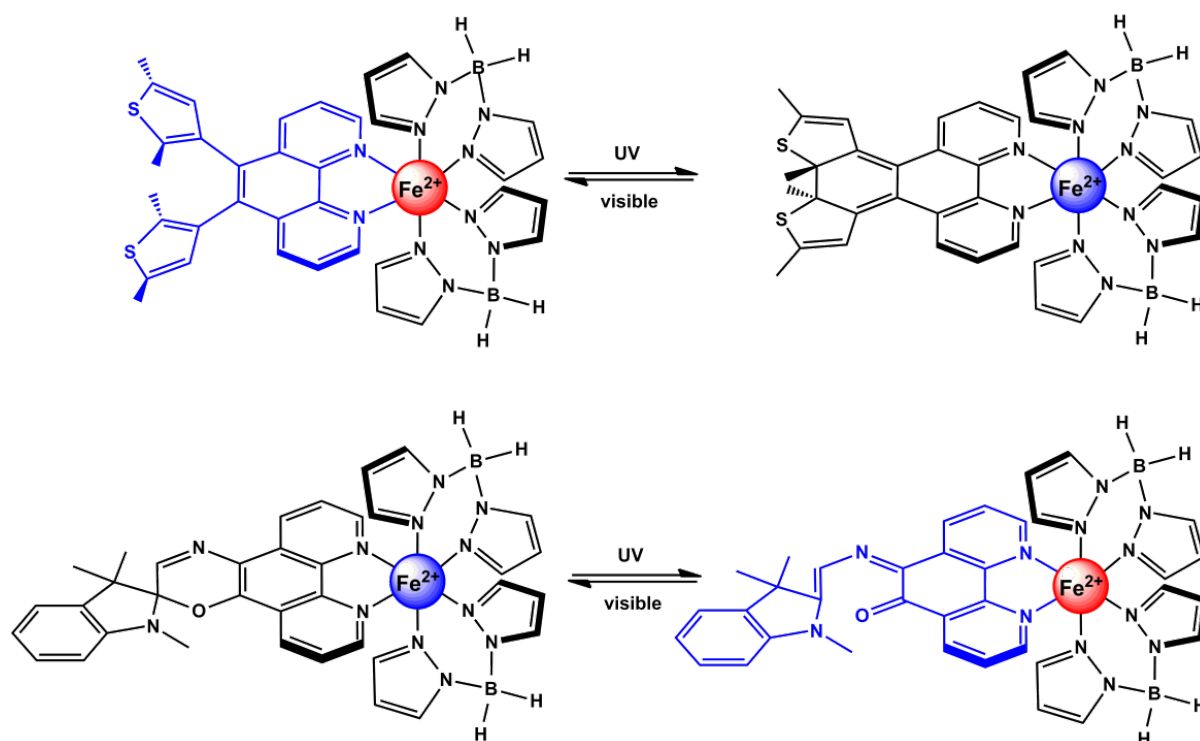


Abbildung 49: Schema der Spinschaltung in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ mit den photoschaltbaren Liganden Diarylethen nach Khusniyarov *et al.* (oben) und der analogen Idee mit Spirooxacin (unten).

Die etablierte Syntheseroute nach REAL *et al.*³⁵ unter Verwendung des bidentaten Liganden IPSO führt zur Komplexbildung an das $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ in methanolischer Lösung. Nach Lagerung der Reaktionslösung im Gefrierfach über Nacht wird ein tiefblauer Feststoff erhalten. Die Elementaranalyse weicht deutlich vom molekularen Erwartungswert ab und kann lediglich unter Annahme eines Anteils von 2.66 Methanol angeglichen werden.

Die Schwingungsspektroskopie von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ beinhaltet die für die Molekularstruktur von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{L}]$ -Komplexen prominente BH-Valenzschwingungen des Bispyrazolylborates bei 2399 und 2277 cm^{-1} (Abbildung 50). Die charakteristische Bande bei 1610 cm^{-1} kann unter Zuhilfenahme einer Schwingungsanalyse mittels DFT-Berechnung des $^5\text{T}_{2g}$ -Zustandes von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ der Iminschwingung des konjugierten cyclischen Systems des Liganden IPSO bei 1595 cm^{-1} zugeordnet werden. Die BH-Valenzschwingungen liegen nach Kalkulation bei 2412 und 2463 cm^{-1} und stimmen in guter Näherung mit dem Experiment überein. Die für Methanol prominenten Banden für die OH-Valenzschwingung bei 3700 cm^{-1} wurden nicht beobachtet.

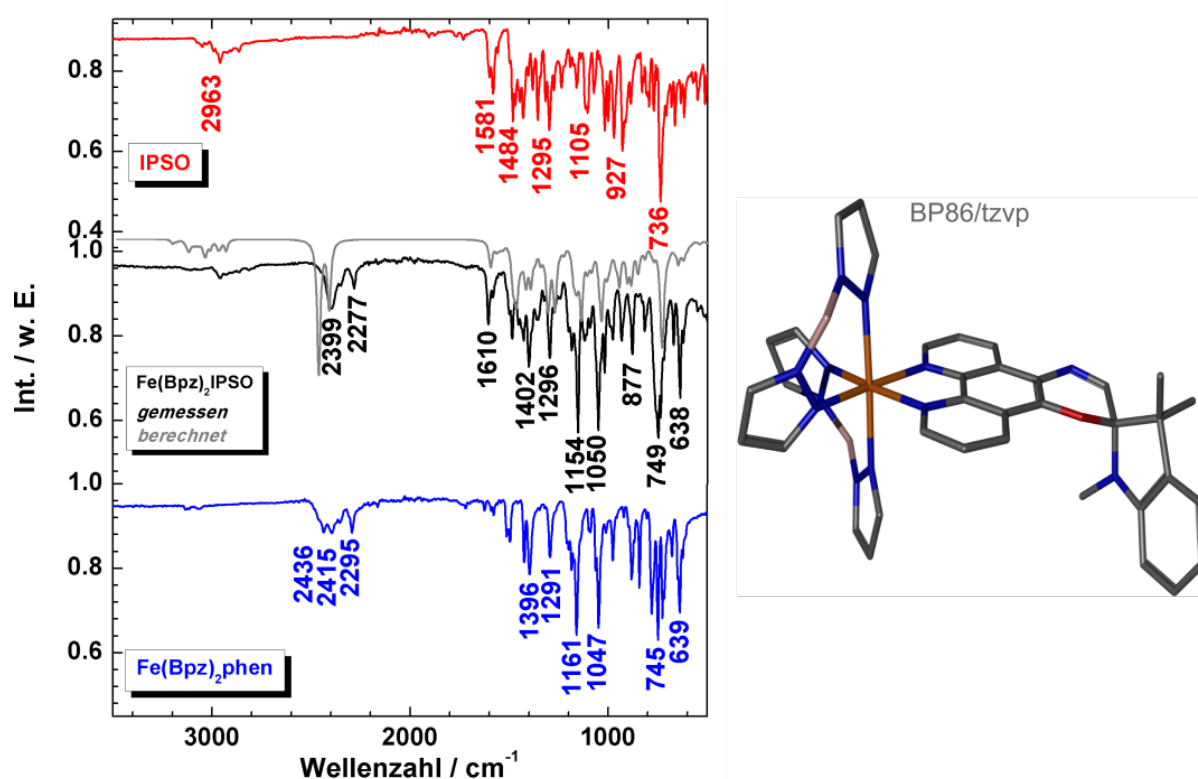


Abbildung 50: Schwingungsspektroskopie des freien Liganden IPSO (rot), den Zielkomplexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ (schwarz) und dem verwandten Stammsystem $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$. Das berechnete Schwingungsspektrum aus DFT-Daten in grau und die geometrieoptimierte Struktur mit BP86/tzvp (rechts).

Die magnetische Suszeptibilität wurde temperaturabhängig zwischen 300-2K am Volumenmaterial bestimmt und zeigt einen mehrstufigen, unvollständigen Spinübergang (Abbildung 51, links). Das magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 4.77\text{ B.M.}$ im Bereich von 300 bis 200 K, welches geringer als das kalkulierte Moment für Fe(II) im High-Spin von $\mu_{\text{theo}} = 4.9\text{ B.M.}$ ist. Unterhalb von 200 K erfolgt ein breiter gradueller Übergang auf 2.85 B.M. bei 55 K und ab 20 K fällt das magnetische Moment abrupt auf 1.5 B.M. ab.

Das ^{57}Fe -Mössbauerspektrum bei 300 K deutet auf zwei Spinzustände hin (Abbildung 51, rechts). Das Dublett 1 mit $\delta = 0.41\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 0.48\text{ mm/s}$ kann einem Fe(II) im Low-Spin und Dublett 2 mit $\delta = 0.81\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 1.97\text{ mm/s}$ einem Fe(II) im High-Spin zugeordnet werden. Bei 80 K nimmt die Signalintensität zu und die Lage der Dubletts verschieben sich zu

Low-Spin Dublett mit $\delta = 0.5$ mm/s und $\Delta E_Q = 0.55$ mm/s und High-Spin Dublett mit $\delta = 1.1$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.2$ mm/s. Anhand der Intensitätsänderung wird das relative Verhältnis bestimmt, welches die Zunahme der LS-Spezies um 12 % verdeutlicht und in guter Näherung zu der relativen Änderung von 17 %, ermittelt aus der magnetischen Suszeptibilität bei 300 K zu 80 K, liegt.

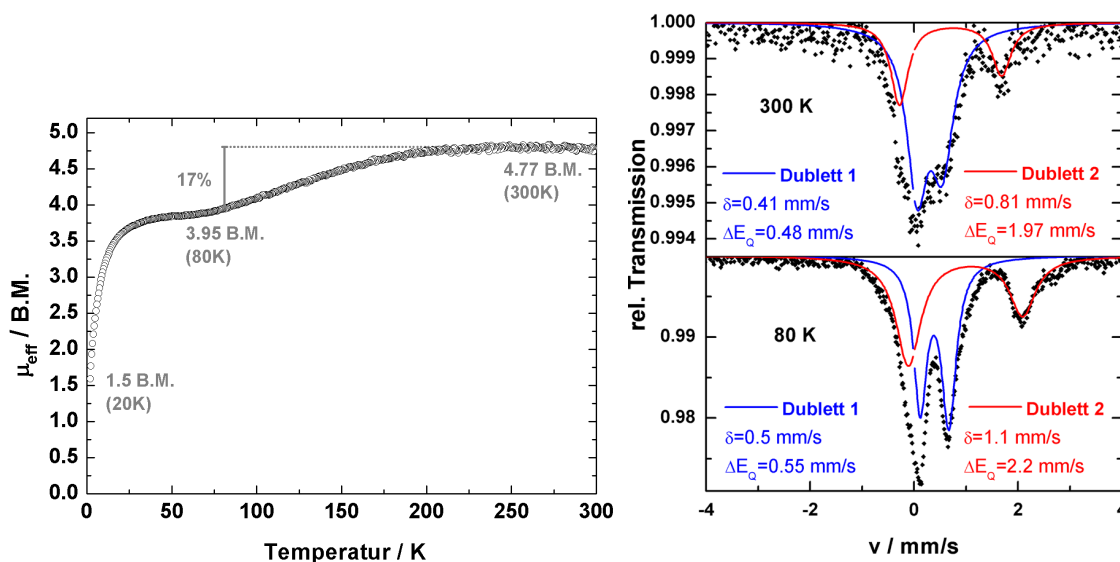


Abbildung 51: Magnetisches Moment des Volumenmaterials zwischen 300 und 2 K. Zwischen dem Wert bei 300 und 80 K liegt eine 18 %ige Differenz (links) sowie ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie bei 300 K und 80 K von (rechts).

Anhand der UV/Vis-Spektroskopie wurden die charakteristischen Banden des Liganden IPSO und des Zielkomplexes in Acetonitril und in Polystyrolmatrix untersucht. Der Ligand IPSO besitzt bei $\lambda_{\text{max}} = 588$ nm die literaturbekannte intensive Bande des Photomerocyanins.⁷⁸ Unter Einfluss von ultraviolettem Licht der Wellenlänge 365 nm wird vorliegendes, farbloses Spirooxacin innerhalb von 5 s in das Photomerocyanin umgewandelt und ein intensiver violetter Farbton resultiert. Die Belichtung nach 60 s führt zu einer irreversiblen Zerstörung des Liganden. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ zeigt bei $\lambda_{\text{max}} = 591$ nm die Bande vom photoschaltbaren Liganden in Acetonitril, welche unter Einfluss von 365 nm an Intensität zunimmt und innerhalb von 60 s zurückrelaxiert (Abbildung 52a). FRANK *et al.* berichten, dass der Ligand IPSO und die homoleptischen Komplexe $[\text{M}(\text{IPSO})_3(\text{BPh}_4)_2]$ eine Bandenlage von $\lambda_{\text{max}} = 588$ nm für IPSO, $\lambda_{\text{max}} = 592$ nm für $\text{M} = \text{Mn(II)}$ und $\lambda_{\text{max}} = 605$ nm für Fe(II) in Acetonitril aufweisen. Anhand der magnetischen Suszeptibilitätsmessung wird ersichtlich, dass ein partieller Spinübergang unterhalb von 200 K erfolgt und bei 80 K ein Plateau vorliegt. Aufgrund dessen wurde Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie an einem Polystyrolfilm mit $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ durchgeführt. Die prominente Absorptionsbande des IPSO liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 598$ nm und eine Schulter um $\lambda = 655$ nm bildet sich unter Temperaturerniedrigung zu 80 K aus (Abbildung 52b).

⁷⁸ R. A. Kopelman, S. M. Snyder, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13684–13685.

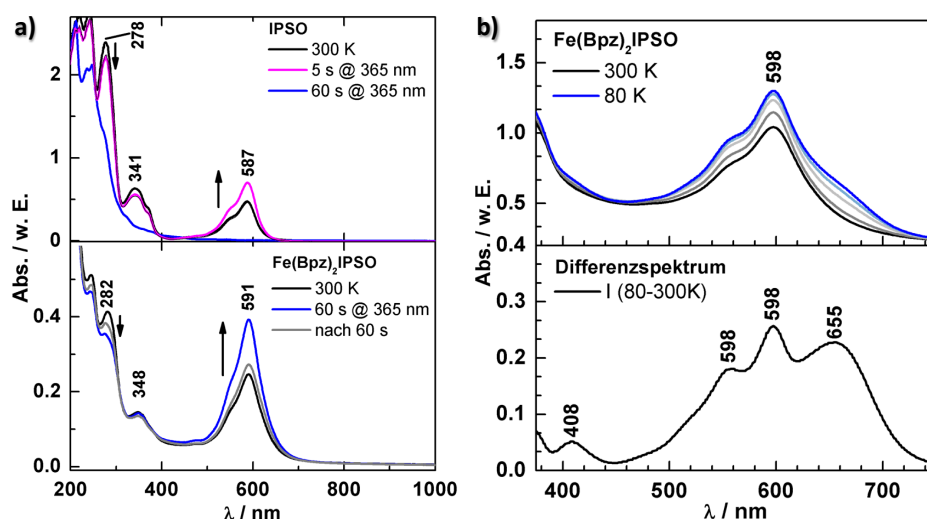


Abbildung 52: UV/Vis-Spektroskopie einer $9.2 \cdot 10^{-5}$ M IPSO und $1.6 \cdot 10^{-5}$ M Fe(bpz)₂(IPSO) in Acetonitril (a) und eingebettet in Polystyrol (b).

Die Schulter kann dem Metall-Ligand-Übergang zugeordnet werden, welcher im Low-Spin Zustand intensiver ausgebildet wird. Dies kann verdeutlicht werden, in dem bei 5 K mittels Belichtung von 519 nm der LIESST-Effekt den Anteil von High-Spin angereichert wird. In Abbildung 53 wird deutlich, dass die Intensität des MLCT-Übergangs bei $\lambda = 655$ nm unter Einfluss von Licht der Wellenlänge 519 nm sowie 365 nm reduziert wird, wie für das Stammsystem [Fe(bpz)₂(hen)] bereits beobachtet.³⁴ Der Einfluss durch die Belichtung mit 365 nm auf den Low-Spin Zustand bei 80 K sorgt für einen Intensitätsanstieg der Bande bei 598 nm, welches auf die Bildung des Photomerocyanin im Polystyrol schließen lässt. Da die Intensitätszunahme auch die Schulter um $\lambda = 655$ nm beeinflusst ist nicht ersichtlich, ob die MLCT-Bande und der Anteil an Low-Spin abnimmt. Die Relaxationzeit nach 45 min hat keinen Einfluss auf die Intensität der Bande $\lambda_{max} = 598$ nm, was darauf schließen lässt, dass kein reversibler Ringschluss stattfindet. Unter Einfluss von Licht der Wellenlänge 617 nm wird geringfügig IPSO angereichert und wiederum unter erneuter Belichtung mit 365 nm geringfügig das Photomerocyanin. Die Polymermatrix verhindert scheinbar die Reversibilität der Photochemie und letztendlich kann aus den UV/Vis-Spektren nicht eindeutig der Einfluss der Belichtung auf den Spinzustand bei 80 K geschlossen werden.

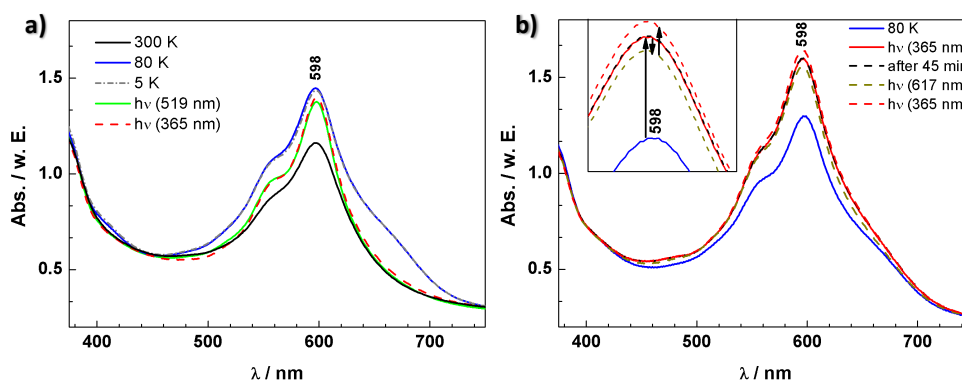


Abbildung 53: UV/Vis-Spektroskopie von Fe(bpz)₂(IPSO) in Polystyrol bei 300 K (a, schwarze Linie), 80 K (a, blaue Linie), 5 K (a, gestrichelte graue Linie), LIESST bei 5 K unter Belichtung mit 519 nm (a, grüne Linie) bzw. 365 nm (a, rote Linien). Des Weiteren ist die Auswirkung der Belichtung mit 365 nm und 617 nm bei 80 K aufgezeigt (b).

Daher wurde NEXAFS in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kuch durchgeführt, um den Einfluss der UV-Belichtung auf die Ringöffnung und folglich den Spinzustand im $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ zu studieren. Eine Gasphasendeponierung unter Ultrahochvakuum zeigte auf, dass die Komplexe nicht intakt in die Gasphase übergehen, sondern eine Low-Spin Spezies, vermutlich $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{pz})_2$ detektiert wird. Scheinbar sorgt der IPSO-Ligand für intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Komplexen, welches die Gasphasendeponierung beeinträchtigt. Daher wurden weitere Messungen am Volumenmaterial eingepresst in Indiumfolie durchgeführt. In Abbildung 54a ist exemplarisch die Eisen- $L_{2,3}$ Kante bei Raumtemperatur, bei 80 K und unter 12 minütiger UV-Belichtung bei 80 K aufgeführt. Die für den High-Spin Zustand charakteristische Resonanz bei 706.4 eV ist bei 300 K ausgeprägt und anhand der spektralen Form im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ wird der Anteil an High-Spin auf 63 % bestimmt.⁶⁹ Es ist zu erwähnen, dass $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ eine abweichende Linienform in den Eisen- $L_{2,3}$ Spektren im Vergleich zu anderen $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ Komplexen aufweist, was auf eine signifikant veränderte elektronische Umgebung schließen lässt. Unter Temperaturerniedrigung nimmt die Intensität der Resonanz $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ bei 706.4 eV ab und eine Schulter $2p_{3/2} \rightarrow e_g$ bei 707.7 eV nimmt zu, welche charakteristisch für die Zunahme des Low-Spin Zustandes ist.^{43,47} Der Anteil an High-Spin reduziert sich um 18 %-Punkte auf 45 %, welches in guter Übereinstimmung mit der magnetischen Suszeptibilität der Volumenprobe liegt.

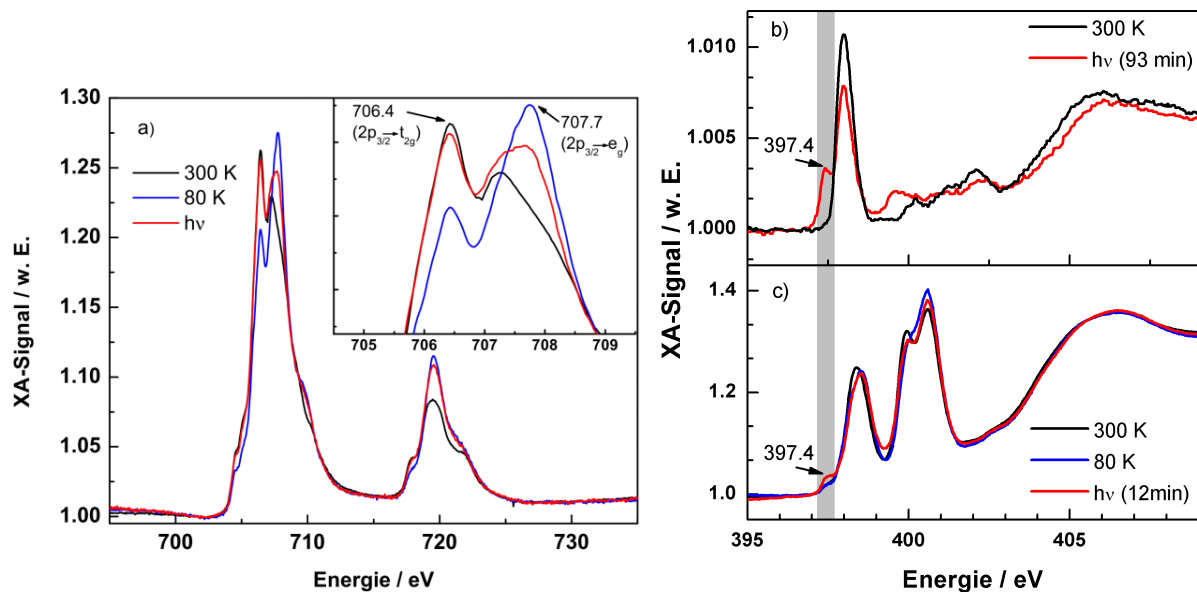


Abbildung 54: XA-Spektrum der Fe- $L_{2,3}$ Kante von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ bei 300 K (a, schwarze Linie), 80 K (a, blaue Linie) und bei 80 K unter 12 minütiger UV-Belichtung (a, rote Linie). Die Veränderung der Resonanzen $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ bei 706.4 eV und $2p_{3/2} \rightarrow e_g$ bei 707.7 eV sind vergrößert. Die N-K Kante von IPSO aufgedampft in einer Submonolage auf Bi(111) bei 300 K (b, schwarze Linie) und unter 93 minütiger UV-Belichtung (b, rote Linie) sowie die N-K Kante von $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})$ bei 300 K (c, schwarze Linie), 80 K (c, blaue Linie) und bei 80 K unter 12 minütiger UV-Belichtung (c, rote Linie). Die Resonanz in das LUMO des Photomerocyanin ist grau eingefärbt.

Die Belichtung mit UV-Licht erzeugt nach 12 min einen Anteil von High-Spin von 58 %, welcher aus der Ringöffnung der damit verbundenen Anreicherung des Photomerocyanin und direktem Einfluss auf den Spinzustand resultiert. Das Ligandenfeld scheint geschwächt zu sein und der High-Spin Zustand wird angereichert. Ein reversibles Schalten des IPSO durch

thermische Relaxation konnte nicht beobachtet werden, so dass auch destruktive Strahlenschäden nicht absolut ausgeschlossen werden können. Ein Beleg für die Ringöffnung ist im direkten Vergleich der N-K Kante zwischen dem Liganden IPSO aufgedampft in einer Submonolage auf Bi(111) und dem Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ als Volumenmaterial in Abbildung 54b+c beweisbar. Durch die UV-Belichtung wird eine Resonanz bei 397.4 eV ausgebildet, welche der Ringöffnung zugeordnet werden kann.

Die Studie der ligandengetriebenden, lichtinduzierten Spinschaltung an $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ mit dem photoschaltbaren Liganden Spirooxazin(IPSO)→Photomerocyanin verdeutlichen:

- Das induzierte Ligandenfeld des Spirooxazin führt zu einem $^5\text{T}_{2g}$ -Zustand im Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ von 300-200 K und einen mehrstufigen thermischen Spinübergang.
- Eine Photoisomerisierung bei Raumtemperatur hat folglich keine Auswirkung auf den Spinzustand.
- Bei 80 K ist der Anteil von High-Spin um 18 %-Punkte reduziert und mittels oberflächensensitiver XA-Spektroskopie konnte aufgezeigt werden, dass der thermisch generierte Anteil an Low-Spin unter Einwirkung von UV-Licht zu einem großen Anteil zurückgeschaltet werden kann.
- Anhand der Resonanz bei 397.4 eV in den N-K XA-Spektren kann gezeigt werden, dass im Komplex sowie im freien vakuumdeponierten Liganden IPSO die UV-Belichtung das Photomerocyanin angereichert hat.
- Eine thermisch- oder lichtinduzierte Rückbildung des IPSO durch Ringschluss wurde im Vergleich zu den UV/Vis-Studien in Lösung jedoch nicht beobachtet.

Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

Die Synthese erfolgte nach der Route von DENISOVA *et al.*⁷⁹ In einem 100 mL Zweihalskolben wurde eine gemörserte Mischung aus 4 g (0.022 mol) 1,10-Phenanthrolin und 4 g KBr vorgelagert und eine gekühlte Mischung aus 40 mL konz. H₂SO₄ und 20 mL HNO₃ langsam hinzuge tropft. *Achtung:* Die sich unmittelbar bildenden Bromdämpfe wurden über eine Waschflasche mit Na₂S₂O₄-Lösung neutralisiert. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 130°C gerührt und anschließend auf 0.5 L Eis gegeben. Mit konz. Natronlauge wurde vorsichtig neutralisiert(!), wobei die zunächst rote Reaktionslösung sich im direkten Kontakt mit der Base lokal ins blau-schwarze verfärbte. Anschließend wurde mit je 3x100 mL Dichlormethan extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 2.58 g (0.012 mol, 56 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 9.12 (dd, *J* = 4.7, 1.8 Hz, 2H), 8.50 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J* = 7.9, 4.7 Hz, 2H) ppm.

Synthese von 9-Hydroxy-10-nitroso-4,5-phenanthrolin

Die Synthese erfolgte nach der Route von TEREŇ'EV *et al.*⁸⁰ Eine Lösung aus 0.7 g (10 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid wurden in 8 mL Wasser gelöst und anschließend zu einer siedenden Lösung aus 2.1 g (10 mmol) 9,10-Dioxo-4,5-Phenanthrolin in 70 mL Ethanol getropft. Anschließend wurden weitere 5 min bei 90°C gerührt und über Nacht unter Rühren abkühlen lassen. Der sich gebildete gelb-orange Niederschlag wurde abfiltriert, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und eine Ausbeute von 1.37 g (6.1 mmol, 51 %) erhalten.

¹H NMR (200 MHz, DMSO): δ = 9.53 (d, 1H), 9.12 (d, 1H), 8.93 (d, 1H), 8.66 (d, 1H), 7.91 (dd, 2H), 4.02 (s, 1H) ppm.

Synthese von Spiro[indoline-phenanthrolinoxazin] (IPSO)

Die Synthese erfolgte nach der Route von FRANK *et al.*⁸¹ In einem Rundkolben mit Wasserabscheider wurden 2.9 g (12.8 mmol) 5-Hydroxy-6-Nitroso-1,10-Phenanthrolin (PhenNOOH) in 250 mL tr. Toluol zu einer gelben Suspension umgesetzt. Anschließend wurden 2.2 mL (12.8 mmol) 2-Methyl-1,3,3-trimethyl-Indol hinzugespritzt und für 24 h bei 130°C gerührt. Dabei wechselt die Reaktionslösung von rot-orange zu violett im Laufe der Reaktionszeit. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und säulenchromatographisch an Alox neutral (DCM:MeOH 9:1, R_f = 0.95) auf gereinigt. Die erhaltende org. Fraktion wurde i. Vak.

⁷⁹ A. S. Denisova, M. B. Degtyareva, E. M. Dem'yanchuk, A. A. Simanova, *Russ J Org Chem*, **2005**, 41, 1690–1693.

⁸⁰ P. B. Terent'ev, A. P. Stankavichyus, *Chem Heterocycl Compd*, **1988**, 24, 1258–1262.

⁸¹ M. M. Paquette, R. A. Kopelman, E. Beitler, N. L. Frank, *Chemical Com.*, **2009**, 5424–5426.

vom Lösungsmittel befreit und aus Ethylacetat umkristallisiert. Die Lagerung bei 15°C führte zu einem gelben Feststoff, welcher mit kaltem Aceton gewaschen wurde, um Reste von 2-Methyl-1,3,3-trimethyl-Indol zu entfernen. Es wurden 253 mg (0.66 mmol, 6 %) des Liganden IPSO erhalten.

CHNS: gefunden C: 75.88 %, H: 5.95 %, N:14.69 %

berechnet C: 75.77 %, H: 5.30 %, N: 17.73 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.15 (dd, *J* = 4.3, 1.8 Hz, 1H), 9.10 (dd, *J* = 4.3, 1.7 Hz, 1H), 8.99 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 8.43 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.70 (dd, *J* = 8.3, 4.3 Hz, 1H), 7.54 (dd, *J* = 8.3, 4.3 Hz, 1H), 7.13 (ddd, *J* = 7.3, 1.3, 0.5 Hz, 2H), 6.95 (td, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.79 (s, 3H), 1.40 (d, *J* = 12.8 Hz, 6H) ppm.

Synthese von [Fe(bpz)₂(IPSO)]

350 mg (0.96 mmol) Eisen(II)perchlorat und 373 mg (2 mmol) Kaliumbispyrazolylborat wurden jeweils in 10 mL Methanol gelöst und bei Raumtemperatur vereinigt. Der sich bildende weiße Niederschlag aus Kaliumperchlorat wurde abfiltriert. Anschließend wurde zu der Reaktionslösung 380 mg (1 mmol) Spiro[indoline-phenanthroline-oxazin] (IPSO), in 15 mL Methanol gelöst, hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend 15 min gerührt und über Nacht bei -15°C gelagert. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 350 mg (0.48 mmol, 50 %) eines dunkelblauen Feststoffes erhalten.

Sublimationsparameter: -/- (*p* = 9·10⁻² mbar und *T* = 175-180 °C führte zu keiner Sublimation)

CHNS: gefunden C: 56.70 %, H: 5.40 %, N:20.74 %

berechnet für [Fe(bpz)₂IPSO]+2.66 MeOH C: 56.94 %, H: 5.77 %, N: 20.61 %

Herstellung des Polystyrolfilms: 1.3 mg [Fe(bpz)₂(IPSO)] wurden in 1 mL trockenem Dichlormethan und 1 g Polystyrolgranulat in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 0.1 mL Lösung des [Fe(bpz)₂(IPSO)] und 0.5 mL der Lösung Polystyrolgranulat vermischt und jeweils 0.1 mL in einen Gummiring, gelagert auf einer Glasplatte, gegeben. Das Lösungsmittel verdampfte an der Atmosphäre und ein 0.13 Gew.-% Polystyrolfilm mit [Fe(bpz)₂(IPSO)] konnte erhalten werden.

2.14 (Paper #8) Didaktische Reduktion des Phänomens Spin Crossover

Im Rahmen der Abschlussarbeit von Dipl. Chem. J. RUDNIK wurde die Verbindung $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(4\text{-methyl-1,10-phenanthrolin})]$ für die Einbindung in ein Schauexperiment für Schulen und Schülerlabore evaluiert, um die grundlegenden Phänomene Farbigkeit und Magnetismus anhand einer SCO-Koordinationsverbindung aufzuzeigen. Die Optimierung der Synthese mit alternativen Lösungsmitteln, um Gefahrstoffe zu substituieren sowie die Präsentation der optischen und magnetischen Effekte, wurden im Fachmagazin *Chemie im Kontext* veröffentlicht.⁸² Der Eigenanteil umfasst die Projektbetreuung, die medientechnische und -gestalterische Aspekte insbesondere die Erstellung des Frontcovers, der Abbildungen und des Lehrvideos für die fachdidaktische Publikation.



Abbildung 55: Cover des Journals „CHEMKON“ mit dem Spin-Crossover Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(4\text{-methyl-1,10-phenanthrolin})]$ für den Einsatz als Schauexperiment zum Thema Magnetismus und Farbigkeit.

⁸² J. Rudnik, H. NAGGERT, S. Schwarzer, F. Tuczek, I. Parchmann, *CHEMKON*, **2014**, 21, 2, 85-88.



„Künstliches Blut“ – Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes

Julian Rudnik,^{*,[a]} Holger Naggert,^{*,[b]} Stefan Schwarzer,^{*,[a]} Felix Tuczek^{*,[b]} und Ilka Parchmann^{*,[a]}

Stichworte: Chemische Schalter · Koordinationschemie · Komplexverbindung · Paramagnetismus · Spin-Crossover

1. Einleitung

Farbigkeit und Magnetismus sind faszinierende Phänomene. Viele chemische Reaktionen laufen unter Farbveränderungen ab und zeigen damit die Umsetzung der Ausgangsstoffe auf. Schulisch bekannte Beispiele sind Redox- sowie Komplexbildungsreaktionen. Erklärt wird die Farbigkeit über den Prozess der Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge und der Anregung von Elektronen, in der Sekundarstufe II ggf. unter Aufzeigen der Besetzung von energetisch höherliegenden Orbitalen. Während Farbigkeit in der Schule zumindest phänomenologisch in allen Bundesländern betrachtet wird, bleibt die chemische Deutung von Magnetismus eher der Universität vorbehalten. Magnetismus tritt auf, wenn ungepaarte Elektronen vorliegen. Bekannte Versuche thematisieren anschaulich das Phänomen, etwa über das Verhalten von flüssigem Sauerstoff [1] oder sauerstoffreichen Verbindungen wie KO_2 [2] im Magnetfeld. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang die weiterführende Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen, z. B. Eisen-Komplexen [3,4]. Einer der bekanntesten Metallkomplexe dieser Art ist das Hämoglobin, welches für die rote Farbe des Blutes verantwortlich ist und auf einen Stimulus hin nicht nur seinen magnetischen Zustand, sondern ebenfalls seine typische Farbe von dunklem Purpurrot zu leuchtend hellem Rot verändert [5]. Letztendlich lassen sich diese veränderbaren Eigenschaften nur anhand der elektronischen Struktur der Moleküle und ihrer Elektronenkonfiguration erklären. In diesem Artikel wird die Synthese einer farbigen Eisen(II)-Koordinationsverbindung als „künstliches Blut“ vorgestellt. Die parallele Untersuchung von Farb- und Magnetismus-Phänomenen sowie deren Erklärung mit Hilfe unterschiedlicher Modelle stellt unseres Erachtens ein vielversprechendes Thema dar, um Schülerinnen und Schülern einen Ausblick auf

ein universitäres Fachstudium zu geben. Einen Teil der Phänomene können sie bereits mit Hilfe schulischer Modelle erklären, für andere sind jedoch weiterführende Modelle notwendig. Diese würden sie an der Universität vertiefen und ausbauen, ein entsprechendes Motivationspotenzial soll durch die experimentellen Untersuchungen sowie die damit verbundenen Phänomene geweckt werden. Analog kann das Thema auch in universitären Vorkursen oder Tutorien in der Studieneingangsphase eingesetzt werden, wiederum verbunden mit der Zielsetzung, an schulisches Wissen anzuknüpfen, dieses zu aktivieren, aber auch weiterführende Perspektiven aufzuzeigen.

2. Aktuelle Fachforschung didaktisch rekonstruiert: Untersuchung von Eisen(II)-Komplexen als molekulare Schalter

In den folgenden Synthese- und Schauexperimenten werden die Phänomene *Farbigkeit* und *Magnetismus* an einem thermochromen Spin-Crossover (SCO) Eisen-Komplex erläutert, dabei wird ein Einblick in aktuelle Forschungsfelder des Kieler Sonderforschungsbereiches 677 „Funktion durch Schalten“ gegeben. An der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel forschen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler an einer Vielzahl von chemischen Schaltern, die in nanodimensionierte Umgebungen eingebettet sind. Dabei werden auch magnetisch-bistabile Systeme in Lösung und in Form von Filmen auf Oberflächen untersucht. In Lösung wird die Anwendung als Kontrastmittel für die Kernspintomographie (MRT) verfolgt und in dünnen Filmen (Monolagen) können adressierbare Einheiten für die Datenspeicherung beschrieben und ausgelesen werden [6]. Verschiedene Experimente zu molekularen Schaltern wurden bereits von Tausch und Krees beschrieben [z. B. 7], weitere zu Nanostrukturen und Schaltern werden im Schülerlabor Klick! [8] am IPN in Kiel und in der Schule eingesetzt. Einen Einblick in die Forschung des SFB 677 und ein weiteres Beispiel für schaltbare Moleküle gibt zudem der Podcast „Moleküle als Nanomaschinen?“ [8a]. Für die Erweiterung des bisherigen Programms im Klick! im Sinne der oben genannten didaktischen Zielsetzung wurden drei Experimente entwickelt, die sowohl die Synthese einer Eisen-Koordinationsverbindung als auch die Eigenschaften des synthetisierten Schalters erarbeiten. Auch die Darstellungsweisen und Bezeichnungen (z. B. in Abb. 2 und 4) folgen der in der Fachchemie üblichen Konvention und bieten damit ebenfalls Einblicke in universitäre Denk- und Arbeitsweisen. Das erste Experiment befasst sich mit der Synthese der Eisen-Koordinationsverbindung im Schülerlabor und bietet Einblicke in Bedingungen und Umsetzungen chemischer Synthesen.

[a] J. Rudnik, Dr. S. Schwarzer, Prof. Dr. I. Parchmann
Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik
Olshausenstr. 62
24118 Kiel
* E-Mail: rudnik@ipn.uni-kiel.de
schwarzer@ipn.uni-kiel.de
parchmann@ipn.uni-kiel.de

[b] H. Naggert, Prof. Dr. F. Tuczek
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (CAU)
Institut für Anorganische Chemie
Max-Eyth-Str. 2
24118 Kiel
* E-Mail: hnaggert@ac.uni-kiel.de
ftuczek@ac.uni-kiel.de

DAS EXPERIMENT

Rudnik, Naggert, Schwarzer, Tuczek, Parchmann

Tab. 1: Ausgangsstoffe mit Summenformeln bzw. Abkürzungen, Mengen und Gefahrstoffkennzeichnungen

1	Eisen(II)-perchlorat-Hydrat	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	(s)	23,2 mg	Brandfördernd, Gefahr
2	Kaliumdihydrobispyrazolylborat	$\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$	(s)	24,8 mg	Entzündlich, Achtung
3	4-Methyl-1,10-phenanthrolin	4-Me-Phen	(s)	12,9 mg	Entzündlich, Achtung
	<i>tert</i> -Butylmethylether	MTBE ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	(l)	20 mL	Gefahr

Die in der Fachliteratur bekannte Synthese nach Real et al. [9] wurde durch Substitution des toxikologischen Methanols (Entzündlich, Giftig und Gesundheitsgefährdend) und 1,10-Phenanthrolin (Giftig und Umweltgefährlich) durch 4-Methyl-1,10-phenanthrolin (4-Me-Phen) und *tert*-Butylmethylether (MTBE; Entzündlich, Gefahr) als Lösungsmittel hinsichtlich einer Ersatzstoffprüfung optimiert und eröffnet damit eine alternative Syntheseroute. Die darauf aufbauenden Experimente sind aufgrund des benötigten flüssigen Stickstoffs größtenteils Schülerlaboren, Schülerpraktika oder Schüler-Wettbewerben vorbehalten. Die Koordinationsverbindung und alle benötigten Verbrauchsmaterialien können dagegen zum Selbstkostenpreis beim Erstaurot bezogen werden. Eine ausführliche Versuchsanleitung mit Aufgabenvorschlägen steht als Online-Ergänzung als Download zur Verfügung. Die folgenden Experimente sind in einem Lehrvideo mit dem Titel „Künstliches Blut“ zusammengefasst und über den QR-Code in Abb. 1 zugänglich [10].

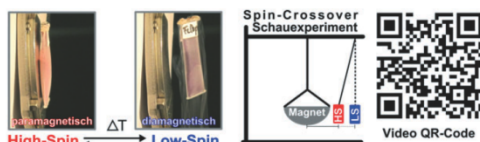


Abb. 1: Durch Abkühlung mit flüssigem Stickstoff induzierter Spin-übergang zwischen High- und Low-Spin eines Eisen(II)-Komplexes (links). Über QR-Code beziehbares Video zum Spin-Crossover Schauexperiment (rechts) [10].

3. Experimente

Versuch 1: Synthese der Eisen-Koordinationsverbindung

Geräte und Chemikalien: Einmalspritzen (5 mL), lange Kanülen (70 mm), Vakuum-Membranpumpe oder Wasserstrahlpumpe, Vakuumschlauch, Trichter, Becherglas, Filterpapier, 4 Rollrandgläser bereits mit den Edukten unter Schutzgas befüllt (zum Selbstkostenpreis beim Erstaurot zu beziehen) (Tab. 1).



Versuchsdurchführung und Beobachtung: Zunächst werden die unter Schutzgas in den Rollrandgläsern gelagerten Ausgangsstoffe **1** und **3** (Abb. 2, a) in jeweils 5 mL, das Borat **2** in 10 mL absolutem MTBE gelöst. Zu beachten ist, dass mit den Spritzen die entsprechenden Volumina Schutzgas umgespritzt werden müssen, um einen Druckausgleich zu gewährleisten. Dazu werden eine mit 5 mL MTBE gefüllte Spritze sowie eine leere Spritze aufgesetzt (Abb. 2, b). Die Lösung des Borates **2** wird zur Eisen-Lösung **1** im Rollrandglas hinzugegossen. Die daraus hervorgehende gelbliche Lösung der oxidationsempfindlichen, tetraedrischen Eisenvorstufe $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **4** wird in eine leere Spritze aufgezogen und zu der Lösung des Phenanthrolins **3** gegeben (vgl. Abb. 2, c). Die Bildung der oktaedrischen Zielverbindung $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$ **5** deutet sich durch die rot-violette Färbung der Lösung an (vgl. Abb. 2, d). Der ausgefallene Feststoff kann über einen Trichter abfiltriert oder durch Einengen des Lösungsmittels mit einer Vakuum-Membranpumpe/Wasserstrahlpumpe gewonnen werden. Das „künstliche Blut“ wird als rot-violetter, luft-stabiler Feststoff erhalten.

Auswertung und Deutung: Im Syntheseabschnitt wird ein Eisen(II)-Komplex mit den bidentaten Liganden Kaliumdihydrobispyrazolylborat $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ und 4-Methyl-1,10-phenanthrolin hergestellt, das unter Temperaturveränderung ein magnetisch bistabiles System darstellt. Zunächst wird im 1. Reaktionsschritt die tetraedrische Zwischenstufe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2$ unter Bildung von Kaliumperchlorat aus Eisen(II)-perchlorat und $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ erhalten (Abb. 3). Anschließend wird im 2. Reaktionsschritt der Eisen(II)-dihydrobispyrazolylborat-Komplex $\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ mit dem 4-Me-Phen zum Eisen(II)-Komplex $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$ umgesetzt, welcher eine rot-violette Farbe aufweist und im Sinne der Koordinationschemie für das Zentral-Ion Eisen die bevorzugte oktaedrische Koordination besitzt (vgl. Abb. 3).

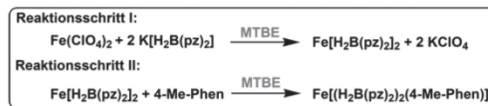


Abb. 3: Synthese zum SCO-Komplex $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$

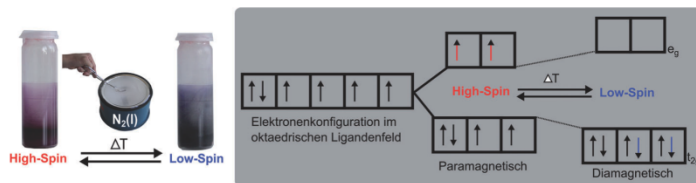


Abb. 4: Temperaturinduzierter Spin-Übergang zwischen High- und Low-Spin (links) und Elektronenkonfiguration beim Spinübergang im Eisen(II)-Komplex (rechts)

Versuch 2: Temperaturabhängige Veränderung der Farbigkeit

Geräte und Chemikalien: Dewar-Gefäß, Tiegelflange, flüssiger Stickstoff, Produkt aus Vers. 1: $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$.
Versuchsdurchführung und Beobachtung: Der hergestellte Feststoff wird im Rollrandglas belassen und mit einer Tiegelflange direkt in flüssigen Stickstoff getaucht (Abb. 4). Beim Abkühlen des rot-violetten Feststoffes wird eine Farbänderung zu violett beobachtet. Beim Aufwärmen ändert sich die Farbe zu rot-violett. Dieser Farbwechsel kann mehrmals durchgeführt werden und ist vollständig reversibel.

Auswertung und Deutung: Beim Abkühlen der Substanz mit flüssigem Stickstoff ändert sich die Besetzung der Niveaus in den d-Orbitalen, was als thermischer Spinübergang (engl. Spin-Crossover) bezeichnet wird und unmittelbaren Einfluss auf die Farbigkeit sowie das magnetische Verhalten des Komplexes hat (s. Abb. 4). Bei Raumtemperatur liegt der Komplex in der Farbe rot-violett und im paramagnetischen High-Spin (HS) Zustand vor. Unterhalb von -108°C (165 K) wird der Eisen-Komplex violett und liegt im diamagnetischen Low-Spin (LS) Zustand vor. Aus Abb. 4 wird ersichtlich, dass sich im LS-Zustand alle d-Elektronen unter Spinpaarung in den t_{2g} -Orbitalen befinden. Die Beobachtung der Farbänderung beruht darauf, dass im LS-Zustand die Fe-N-Abstände im Vergleich zum HS-Zustand um $0,2 \cdot 10^{-10}$ m verkürzt sind und eine Erhöhung der Ligandenfeldstärke bewirken, was in Analogie zum bereits erwähnten Hämoglobin (s. Einleitung) steht, wo ebenfalls eine entsprechende Bindungslängenverkürzung [5] beobachtet werden kann. Oberhalb von -108°C werden die e_g -Orbitale besetzt, die Bindungsabstände vergrößern sich und das Molekül wird paramagnetisch.

Versuch 3: Temperaturabhängige Veränderung der Farbigkeit und des Magnetismus

Geräte und Chemikalien: Neodym-Magnet, z.B. aus einer Computerfestplatte, Nähgarn, Trinkhalm, Feuerzeug, Stativ, Stativmuffe, Stativklemme, Pinzette, Spatel, Dewar-Gefäß, flüssiger Stickstoff, Produkt aus Vers. 1: $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$.

Versuchsdurchführung und Beobachtung: Der Feststoff wird mittels eines Spatels aus dem Rollrandglas entnommen und in einen transparenten Trinkhalm gefüllt, der zuvor mit einem Feuerzeug am unteren Ende abgeschmolzen wurde. Nach dem Befüllen, wobei eine dichte Packung des Feststoffes in der etwa 1 cm langen Kapsel erhalten werden soll, wird der Strohhalm am oberen Ende – unter Einbindung eines Stücks Nähgarn als Halterung – abgeschmolzen. Das Ende des Nähgarnfadens wird am Stativ befestigt und die Kapsel in einem geringen Abstand zum Neodym-Magneten aufgehängt. Die Kapsel wird bei Raumtemperatur vom Magneten angezogen und haftet an dessen Oberfläche. Wird die Kapsel in flüssigem Stickstoff abgekühlt, tritt die bereits unter Versuch 2 erwähnte Erhöhung der Ligandenfeldstärke mit einer Farbänderung ein. Anschließend wird die tiefgekühlte Kapsel direkt vor den Magneten gehängt. Sie wird zunächst vom Magneten abgestoßen.

Unter Aufwärmung tritt der Farbwechsel zu rot-violett ein und die Kapsel wird wieder vom Magneten angezogen.

Ergebnis und Deutung: Wie bereits in Versuch 2 diskutiert, tritt unterhalb von -108°C Diamagnetismus ein, welcher deutlich sichtbar wird, da in einem homogenen Magnetfeld diamagnetische Substanzen herausgedrückt werden: Die Kapsel wird vom Neodym-Magneten abgestoßen. Anschließend wird die Kapsel unter Erwärmung wieder vom Magneten angezogen und die rot-violette Färbung für den paramagnetischen Zustand tritt auf.

4. Fazit und Ausblick

Die Farbigkeit sowie der Magnetismus von Komplexverbindungen resultieren aus Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Diese können zum Teil auf Basis schulischer Modelle erklärt werden, zeigen aber auch das weiterführende Erklärungspotenzial eines Studiums auf. Beide Phänomene, die beim Spin-Crossover auftreten, werden durch die elektronische Struktur gedeutet. Damit soll die Notwendigkeit einer tiefergehenden Betrachtung von solchen Strukturen mit Hilfe der beeindruckenden Phänomene motiviert werden. Schlussendlich lässt sich mit der untersuchten Substanz ein molekularer, reversibler Schalter veranschaulichen, der auf Inhalte der aktuellen Forschung an deutschen Hochschulen (Kiel, Bayreuth, Berlin, Mainz, Erlangen uvm.) verweist. Der Transfer von aktueller Forschung in den Schulunterricht kann mit diesem Beispiel gezeigt werden.

Dank

Die Autoren danken Gerda Ledwig für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten, Henning Broda für die 3D-Modellierung der Koordinationsverbindung in der Videoanimation und der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Teilprojektes Öffentlichkeitsarbeit des Sonderforschungsbereichs 677.

Zusätzliche Information

Eine Online-Ergänzung ist verfügbar, die über den Hintergrund der Experimente berichtet sowie Arbeitsvorschläge für die Schülerinnen und Schüler aufzeigt.

Literatur

- [1] Adelhelm, M., Habekost, A. (2008). Magnetische und optische Eigenschaften von Sauerstoff. Chem. Unserer Zeit 42, 200–210.
- [2] Kunze, N., Oetken, M. (2009). „ KO_2 can do“ – ein einfaches Experiment zur Demonstration des Phänomens des Paramagnetismus. CHEMKON 16/4, 202–203.
- [3] Valle, A., Train, C., Roux, C. (2013). Synthesis and Properties of a Thermochromic Spin Crossover Fe^{II} Complex: An Undergraduate Coordination Chemistry Laboratory Experiment. J. Chem. Educ. 90/8, 1071–1076; DOI: 10.1021/ed4000487.

DAS EXPERIMENT

Rudnik, Naggert, Schwarzer, Tuczek, Parchmann

- [4] Hoffmann, C., Mika, S., Herbst-Irmer, R., Irmer, E., Waitz, T. (2012). Echt anziehend – Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Komplexverbindungen. *PdN-ChiS* 61/6, 31–35.
- [5] Bodenthin, Y., Kurth, D. G., Schwarz, G., (2008). Spin-Übergänge in supramolekularen Strukturen. *Chem. Unserer Zeit* 42, 256–263.
- [6] Naggert, H., Bannwarth, A., Chemnitz, S., van Hofe, T., Quandt, E., Tuczek, F. (2011). First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes. *Dalton Trans.* 40, 6364.
- Gopakumar, T. G., Matino, F., Naggert, H., Bannwarth, A., Tuczek, F., Berndt, R. (2012). Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold. *Angew. Chem.* 124/25, 6367–6371.
- [7] Tausch, M. W., Spinnen, S., Essers, M., Krees, S. (2014). Die Umgebung macht's – Lichtabsorption und -emission in Lösung und in Feststoffmatrix. *PdN-ChiS*, 63/2, 36.
- [8] Schwarzer, S., Rudnik, J., Parchmann, I. (2013). Chemische Schalter als potenzielle Lernschalter. *CHEMKON* 20/4, 175–181.
- [8a] <https://vimeo.com/87175015> (letzter Zugriff am 24.03.2014).
- [9] Real, J. A., Munoz, M. C., Faus, J., Solans, X. (1997). *Inorg. Chem.* 36, 3008–3013.
- [10] <http://vimeo.com/77133485> (letzter Zugriff am 24.03.2014).

Eingegangen am 16. August 2013

Angenommen am 18. Februar 2014

Online veröffentlicht am 17. April 2014



Neugierig?

Sachbücher von WILEY-VCH

 Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks



PETER ROTHE, VOLKER STORCH und CLAUDIA VON SEE (Hrsg.)

Lebensspuren im Stein

Ausflüge in die Erdgeschichte Mitteleuropas

ISBN: 978-3-527-32766-9
 November 2013 300 S. mit 80 Farbbabb.
 Gebunden ca. € 24,90

Sie heißen Perm, Karbon, Jura, Kreide oder Silur und stehen für geologische Bezeichnungen von Erdzeitaltern. Die faszinierende Wissenschaft der Paläontologie – eine Disziplin zwischen Biologie und Geologie – beschäftigt sich mit den Lebenswelten der Erdzeitalter. Die Autoren stellen die biologische Vielfalt Mitteleuropas während der Erdgeschichte auf einen Blick dar und bieten so eine herausragende und bisher nicht dagewesene Übersicht.

Das Sachbuch basiert auf der höchst erfolgreichen Serie des Magazins *Biologie in unserer Zeit* und ist sowohl die ideale Einführung für Studenten als auch ein fachkundiger Begleiter für alle von der Paläontologie Begeisterten.

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2013

WILEY-VCH • Postfach 10 11 61
 D-69451 Weinheim
 Tel. +49 (0) 62 01-606-400
 Fax +49 (0) 62 01-606-184
 E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH

Online-Zusatzmaterial:

„Künstliches Blut“ – Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes

Julian Rudnik^[a], Holger Naggert^[b], Stefan Schwarzer^[a], Felix Tuczek^[b] und Ilka Parchmann^[a]

						Organische Abfälle	
Gefahrstoffpiktogramme				Sicherheit		Entsorgung	

Motivation:

Schalter begegnen uns tagtäglich - wir nehmen Sie in unserer Umgebung zum Beispiel als makroskopische Lichtschalter wahr. Daneben gibt es auch viele versteckte Schalter, die sich vorwiegend in elektronischen Bauteilen, wie Mikroprozessoren und Speicherchips befinden. Sind die Schalter noch kleiner, dann können sie molekularer Natur sein, dies bedeutet, es können in einzelnen Molekülen Schaltvorgänge beobachtet werden. Derartige molekulare Schalter könnten sehr vielversprechend in der Anwendung sein. Sie könnten herkömmliche mikroskopische Schalter, zum Beispiel Transistoren aus der Leistungselektronik, ersetzen. Speicherchips und Prozessoren könnten mit noch kleineren Schaltern gebaut werden, als bisher überhaupt mit den auf Halbleitern basierenden Schaltern möglich ist. Schaltbare Moleküle sind für die Oberflächensensorik von großer Bedeutung. Die sogenannten Spin-Crossover-Verbindungen können beispielsweise mittels Ultrahochvakuum auf eine Goldoberfläche aufgebracht und mit einer Messspitze einzeln in ihrem elektronischen Zustand geschaltet werden. Der Prozess lässt sich mit der Oberflächenmikroskopie, der sogenannten Scanning Tunneling Microscopy (STM) verfolgen. Dadurch können Oberflächen gezielt modifiziert und charakterisiert werden. Ein entsprechender Podcast, der das Thema dieser Mikroskopie aufgreift, findet sich unter [vimeo.de](https://www.vimeo.de).

Derartige Schalter werden mindestens zwischen zwei Zuständen geschaltet. Durch externe Stimuli, wie mechanische Einflüsse, Licht, Temperatur oder Magnetfelder, kann ein Schaltvorgang initiiert werden. Ist der Schaltprozess reversibel, so wird in diesem Zusammenhang auch von einer sogenannten Bistabilität gesprochen. Der eigentliche Schaltvorgang kann dabei sehr unterschiedlich sein. Es kann sich zum Beispiel die Farbe des „Schalters“ oder sein magnetischer Zustand ändern. In den folgenden Experimenten können diese Phänomene beobachtet werden.

Experiment 1: Synthese einer Eisen(II)-Spin-Crossover-Verbindung**Geräte:**

6 Einmalspritzen (5 mL), 6 lange Kanülen (70 mm), Vakuum-Membranpumpe oder Wasserstrahlpumpe mit Vakuumschlauch oder Trichter mit Faltenfilter und Becherglas, Ultraschallbad.

Chemikalien:

Die für die Synthese benötigten Chemikalien sind bereits in den Rollrandgläsern, in denen die Synthese durchgeführt wird, unter Inertgas in benötigter Menge vorgelagert. In vier Rollrandgläsern befinden sich unter Argon-Gas: Eisen(II)-perchlorat-Hydrat, Kaliumdihydrobispyrazolylborat, 4-Methyl-1,10-phenanthrolin und *tert*-Butyl-methylether (MTBE) ($\geq 99,5\%$).

Sicherheitshinweise:***tert*-Butyl-methylether:**

H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H315 Verursacht Hautreizungen.

P210 Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.

P302 + P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.

Kaliumdihydrobispyrazolylborat:

H261 In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.

H315 Verursacht Hautreizungen.

H319 Verursacht schwere Augenreizung.

P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.

P264 Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.

P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.

P302 + P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.

P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.

P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.

P370 + P378 Bei Brand: Mit trockenem Sand zum Löschen verwenden. Kein Wasser, Kohlenstoffdioxid oder Schaum verwenden.

P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.

P501 Inhalt und Behälter durch eine Entsorgungsfirma entsorgen lassen, die von den lokalen Behörden dafür zugelassen ist.

4-Methyl-1,10-phenanthrolin:

H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H315 Verursacht Hautreizungen.

H319 Verursacht schwere Augenreizung.

H335 Kann die Atemwege reizen.

P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.

P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Eisen(II)-perchlorat-Hydrat:

H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H315 Verursacht Hautreizungen.

H319 Verursacht schwere Augenreizung.
H335 Kann die Atemwege reizen.
P220 Von Kleidung / brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P261 Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P305 + P351 + P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Durchführung und Beobachtung:

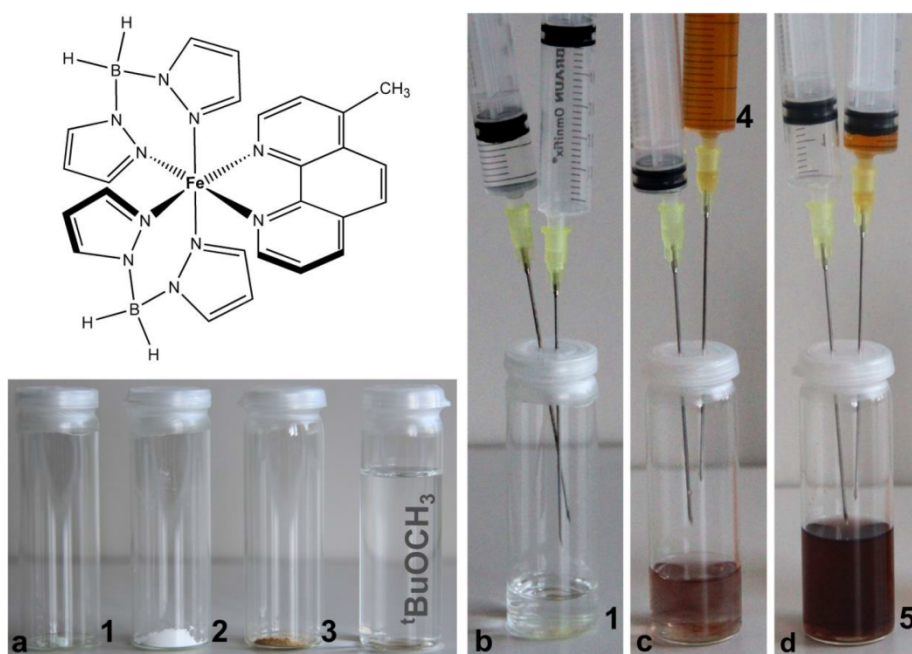


Abb.1: Synthese der Koordinationsverbindung aus drei Edukten unter Schutzgas.

Zunächst werden die unter Schutzgas in den Rollrandgläsern gelagerten Ausgangsstoffe **1** und **3** (Abb.1a) in jeweils 5 mL, das Borat **2** in 10 mL absolutem MTBE gelöst. Zu beachten ist, dass mit den Spritzen die entsprechenden Volumina Schutzgas umgespritzt werden müssen, um einen Druckausgleich zu gewährleisten. Dazu werden eine mit 5 mL MTBE gefüllte Spritze sowie eine leere Spritze aufgesetzt (Abb.1b). Die Lösung des Borates **2** wird zur Eisenlösung **1** im Rollrandglas hinzugegeben. Die daraus hervorgehende gelbliche Lösung (Abb.1b) der oxidationsempfindlichen, tetraedrischen Eisenvorstufe $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ **4** wird in eine leere Spritze aufgezogen und zu der Lösung des Phenanthrolins **3** gegeben (Abb.1c). Die Bildung der oktaedrischen Zielverbindung $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$ **5** deutet sich durch die rot-violette Färbung der Lösung an (Abb.1d). Der ausgefallene Feststoff kann über einen Trichter abfiltriert oder durch Einengen des Lösungsmittels mittels Vakuummembranpumpe/Wasserstrahlpumpe gewonnen werden. Das „künstliche Blut“ wird als rot-violetter, luftstabiler Feststoff erhalten.

Experiment 2: Untersuchung der Eisen(II)-Spin-Crossover-Verbindung - Temperaturabhängige Veränderung der Farbigkeit

Geräte:

Dewar-Gefäß, Tiegelzange.

Chemikalien:

Produkt aus Experiment 1: $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$, flüssiger Stickstoff.

Durchführung und Beobachtung:

Der hergestellte Feststoff wird im Rollrandglas belassen und dieses mit einer Tiegelzange direkt in den flüssigen Stickstoff getaucht (Abb.2). Beim Abkühlen des rot-violetten Feststoffes wird eine Farbänderung zu violett beobachtet. Beim Aufwärmen ändert sich die Farbe zu rot-violett. Dieser Farbwechsel kann mehrmals durchgeführt werden und ist reversibel.

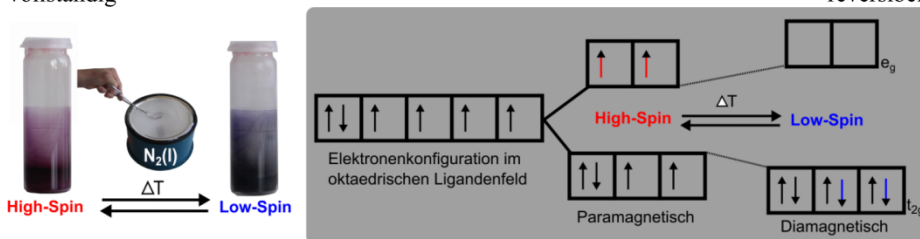


Abb.2: Temperaturinduzierter Spin-Übergang.

Experiment 3: Untersuchung der Eisen(II)-Spin-Crossover-Verbindung - Temperaturabhängige Veränderung des Magnetismus

Geräte:

Dewar-Gefäß, Neodym-Magnet z.B. aus einer Computerfestplatte, Nähgarn, Trinkhalm, Feuerzeug, Stativ, Stativmuffe, Stativklemme, Pinzette, Spatel.

Chemikalien:

Produkt aus Experiment 1: $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$, flüssiger Stickstoff.

Durchführung und Beobachtung:

Der Feststoff wird mit einem Spatel aus dem Rollrandglas entnommen und in einen transparenten Trinkhalm gefüllt, welcher zuvor mit einem Feuerzeug am unteren Ende abgeschmolzen wurde. Nach dem Befüllen, wobei eine dichte Packung des Feststoffes in der etwa 1 cm langen Kapsel erhalten werden soll, wird der Strohhalm am oberen Ende - unter Einbindung eines Stückes Nähgarn als Halterung - abgeschmolzen. Das Ende des Nähgarnfadens wird am Stativ befestigt und die Kapsel in einem geringen Abstand zum Neodym-Magneten aufgehängt. Die Kapsel wird bei Raumtemperatur vom Magneten angezogen und haftet an dessen Oberfläche. Wird die Kapsel in flüssigem Stickstoff abgekühlt, tritt die bereits unter Experiment 2 erwähnte Farbänderung ein. Anschließend wird die tiefgekühlte Kapsel direkt vor den Magneten gehängt. Sie wird zunächst vom Magneten abgestoßen. Unter Aufwärmung tritt der Farbwechsel zu rot-violett ein und die Kapsel wird wieder vom Magneten angezogen.

Diskussion:

1. Warum wird der Versuch künstliches Blut genannt? Erläutern Sie mögliche Gemeinsamkeiten in Bezug auf Hämoglobin.
2. Stellen Sie Reaktionsgleichungen zur Bildung der Koordinationsverbindung auf.
3. Welche Nebenreaktion unterstützt die Bildung der reaktiven Zwischenstufe?
4. Unterscheiden Sie tetraedrische und oktaedrische Koordinationssphären. Wo liegt der einfache Unterschied? Fertigen Sie eine Skizze an.
5. Wie lassen sich die in dem Experiment beobachteten Phänomene Farbigkeit und Magnetismus erklären?
6. Unterscheiden Sie Para- und Diamagnetismus anhand von Theorie und Experiment.

Literatur:

- <http://vimeo.com/77133485> (letzter Zugriff: 19.03.2014)
- <http://vimeo.com/87175015> (letzter Zugriff: 21.03.2014) (Podcast)
- http://www.sfb677.uni-kiel.de/pages_de/index.html (letzter Zugriff: 19.03.2014)
- <http://www.ac.uni-kiel.de/tuczek/research-new> (letzter Zugriff: 19.03.2014)

Wichtige Informationen für die Lehrkraft:

1) Anknüpfung im Unterricht

Wo findet man Anknüpfung des Themas im Chemieunterricht? Zum einen kann die Koordinationschemie im Sinne traditionellen Chemieunterrichtes mit diesem Thema ausgebaut werden. Zum anderen kann aktuelle Forschung in der Schule gezeigt werden: „Welche Grundlagenforschung dient dem Fortschritt für noch kleinere Speicherbausteine in der Zukunft?“ Hierbei kann auch eine Anknüpfung an das Konzept der Kieler Forschungswerkstatt (→ <http://www.forschungs-werkstatt.de>) im Rahmen des Klick!-Labors (<http://www.forschungs-werkstatt.de/labore/klicklabor>) erfolgen.

2) Zeitplan für die Durchführung

Wie viel Zeit benötigt ein möglicher „Vorbereitungsunterricht“?

Je nach Ausrichtung des Themas (Unterrichtsvorschläge siehe unter „Anknüpfung im Unterricht“) und dem Vorwissen der Schülerinnen und Schüler sind aber mindestens zwei Schulstunden notwendig, um das Thema „Koordinationschemie“ und „Orbitaltheorie“ anzusprechen bzw. zu wiederholen. Dass die d-Orbitale hinsichtlich einer Term aufspaltung noch differenzierter betrachtet werden, ist an dieser Stelle nicht zwingend relevant. Vielmehr können die Schülerinnen und Schüler über die in der → Diskussion aufgeführten Fragestellungen versuchen, sich die Phänomene Farbigkeit und Magnetismus zu erklären. Wünschenswert wäre hier die Erkenntnis, dass sich diese Phänomene nur über die Betrachtung der elektronischen Struktur erklären lassen. Wie die elektronische Struktur im Einzelnen aussieht, ist hierbei nicht zwingend erforderlich. Es sei jedoch, dass die Änderungen beim Spin-Crossover (Veränderung

des Eisen-Ligand-Abstandes) als Voraussetzung zur Veränderung der Farbe explizit gedeutet werden sollen. Als Hilfestellung dienen die Abbildungen.

Wie viel Zeit wird für die Beschaffung von Geräten und Material benötigt?

I.d.R. dauern Bestellungen (Bearbeitung inkl. Lieferzeit) bei der Fa. Roth 2 Tage.

Wie viel Zeit wird für die Vorbereitung der jeweiligen Experimente benötigt?

Da die mit den vorgelegten Ausgangsstoffen befüllten Rollrandgläser die Reaktionsgefäße sind und keine Einwaage mehr erfolgen muss, müssen für das Experiment 1 lediglich die Spritzen und die Vakuumpumpe oder Wasserstrahlpumpe zur Verfügung gestellt werden. Optional kann ein Ultraschallbad eingesetzt werden.

Der für die Experimente 2 + 3 benötigte flüssige Stickstoff muss über eine Universität beschafft werden. I.d.R. sollte nach vorheriger Anfrage ein 5 L Dewar-Gefäß (Kanne) ausreichend und verfügbar sein. Bei längeren Transporten wird ein vollständig gefülltes 10 L Gefäß empfohlen. Die entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen beim Transport sollten beachtet werden.

Wie viel Zeit wird für die einzelnen Versuche benötigt?

Die Darstellung der Eisen-Koordinationsverbindung in Lösung (Experiment 1) dauert i.d.R. höchstens 10 min. Mit dieser Lösung kann Experiment 2 durchaus ausgeführt werden. Die Entfernung des Lösungsmittels kann zwischen einer und drei Stunden dauern, je nach Art und Leistung der Pumpe. Experiment 2 dauert max. 5 min, während das Befüllen einer Kunststoffkapsel für Experiment 3 eine Versuchsdauer von 10-15 min nicht ausschließt.

3) Beschaffung des Versuchsmaterials

Ein Versuchskit ist über den u.a. Kontakt bestellbar und besteht aus folgendem Material*:

Eisen(II)-perchlorat-Hydrat im Rollrandglas mit Septumverschluss unter Argon in gebräuchlicher Menge	Kaliumdihydrobispyrazolylborat im Rollrandglas mit Septumverschluss unter Argon in gebräuchlicher Menge
4-Methyl-1,10-phenanthrolin im Rollrandglas mit Septumverschluss unter Argon in gebräuchlicher Menge	Zielverbindung $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Me-Phen})]$ im Rollrandglas mit Schnappdeckel in ausreichender Menge für Experimente 2 + 3 falls nicht aus Experiment 1 verfügbar.
Nach Bedarf: 20 mL <i>tert.</i> -Butylmethylether im Rollrandglas mit Septumverschluss unter Argon	Nach Bedarf: 6 Stk. Einmalspritzen (5 mL) mit langen Kanülen (70 mm)

*Die Mengen können unter vorheriger Absprache individuell zugestellt werden.

Neben den üblichen Materialien sind besondere Artikel im Folgenden mit Bezugsquelle aufgeführt:

Artikel	Bezugsquelle(n)	Preis
Einmalspritzen 5 mL	Fa. Carl Roth, http://www.carlroth.com Art.-Nr.: C537.1	14,20 EUR (100 St.) zzgl. MwSt. + Versand (24.03.14)
Lange Kanülen 70 mm	Fa. Carl Roth, http://www.carlroth.com Art.-Nr.: C722.1	11,30 EUR (100 St.) zzgl. MwSt. + Versand (24.03.14)
Eisen(II)-perchlorat-Hydrat, Kaliumdihydrobispyrazolylborat, 4-Methyl-1,10-phenanthrolin	Versuchskit, julian_rudnik@outlook.de	SKP
<i>tert.</i> -Butyl-methylether ($\geq 99,5\%$)	a) Fa. Carl Roth, http://www.carlroth.com Art.-Nr.: 6746.1 b) Versuchskit julian_rudnik@outlook.de	16,10 EUR (1 L) zzgl. MwSt. + Versand (24.03.14) SKP

SKP = Selbstkostenpreis

4) Kontakt/Ansprechpartner

[a] Dipl. Chem. Julian Rudnik

Leibniz-Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften und Mathematik

Olshausenstraße 62 in 24118 Kiel

E-Mail: julian_rudnik@outlook.de

[b] Dipl. Chem. Holger Naggert

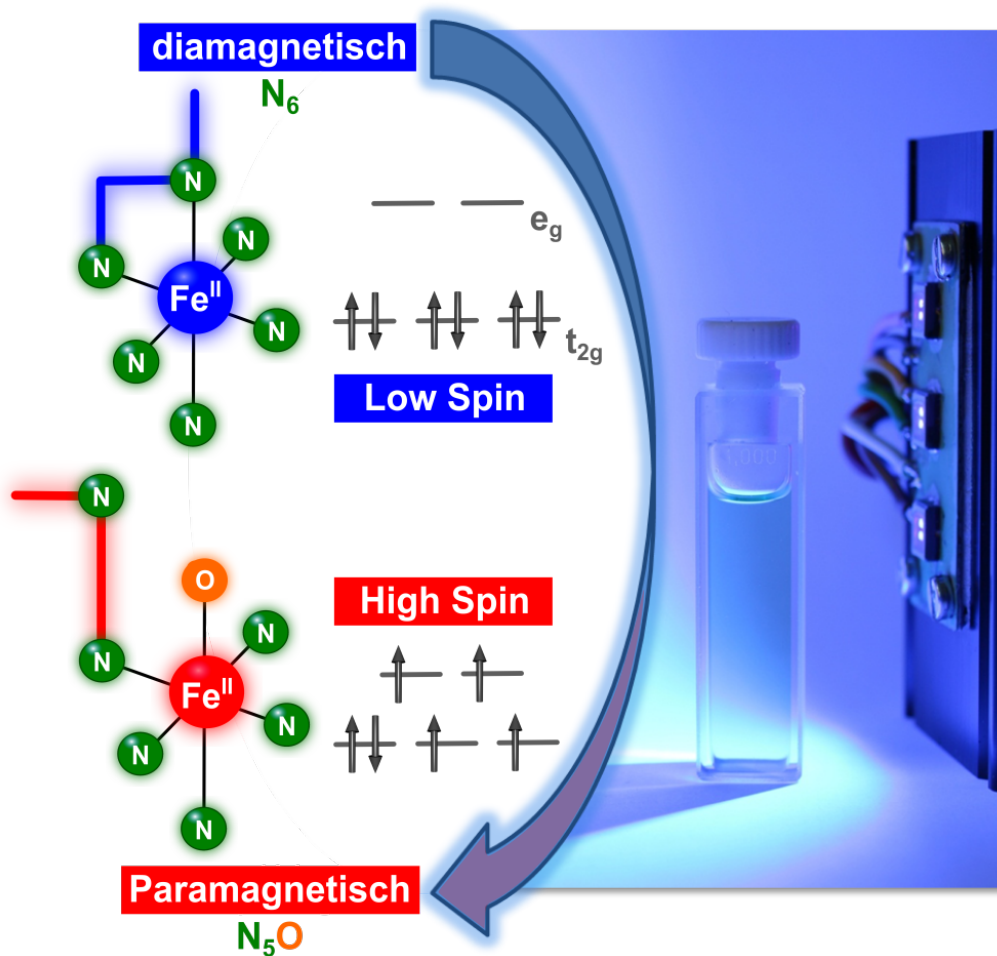
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (CAU)

Institut für Anorganische Chemie

Max-Eyth-Str. 2 in 24118 Kiel

E-Mail: hnaggert@ac.uni-kiel.de

3. Lichtinduzierte Spinschaltung in Lösung



„Wenn eine Idee am Anfang nicht absurd klingt, dann gibt es keine Hoffnung für sie.“⁸³

⁸³ Albert Einstein (1879-1955)

3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund: Die Magnetresonanztomographie

Als 1973 Prof. Paul C. Lauterbur seine Forschungsergebnisse über „Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance“ im Fachjournal *Nature* veröffentlichte, beendete er sein Artikel mit den Worten „Zeugmatographic techniques should find many useful applications in studies of the internal structures, states and compositions of microscopic objects“.⁸⁴ Rund 30 Jahre nach der Veröffentlichung erhielt er zusammen mit Sir Peter Mansfield den Nobelpreis in der Kategorie *Physiologie oder Medizin* für die wissenschaftliche Leistung und der Entwicklung der Magnetresonanztomographie (MRT). Die Magnetresonanztomographie ist seit mehreren Jahrzehnten ein international verbreitetes bildgebendes Verfahren zur Darstellung von Strukturen im Inneren des Körpers und wird in der modernen, medizinischen Diagnostik angewendet.^{85, 86} Nach Angaben des statistischen Bundesamtes sind in deutschen Krankenhäusern und ambulanten Arztpraxen rund 2000 MRT-Geräte in Betrieb und nach Angaben des Bundesamtes für Strahlenschutz werden etwa 13 Millionen Untersuchungen pro Jahr in Deutschland durchgeführt.

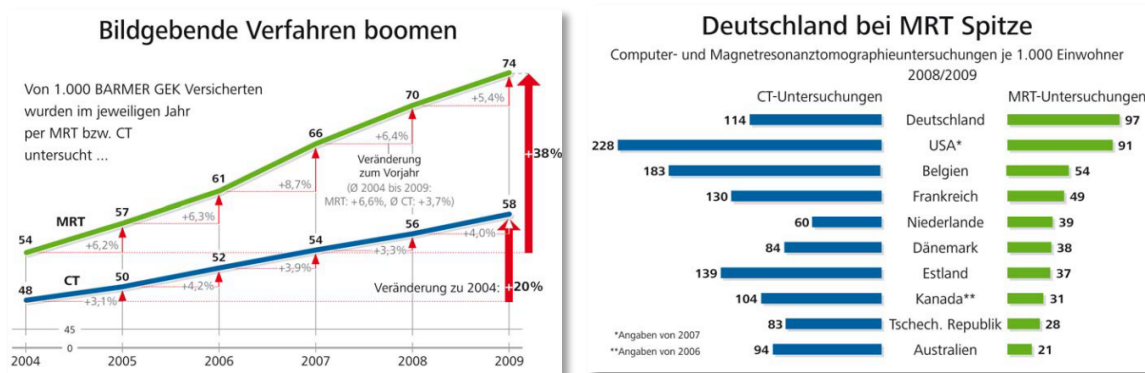


Abbildung 56: Anzahl der der Untersuchungen je 1.000 Einwohner mittels bildgebendem Verfahren CT und MRT unter Berücksichtigung der Entwicklung von 2004 bis 2009 (links) und im int. Vergleich (rechts).⁸⁷

Die BARMER GEK bezifferte bereits 2019 die Zahl von rund 7,9 Millionen stationärer und ambulanter MRT-Untersuchungen in Deutschland.⁸⁷ Der Bericht verweist unter Angaben auf das Hannoveraner Instituts für Sozialmedizin, Epidemiologie und Gesundheitssystemforschung (ISEG) auf einen Anstieg der MRT-Untersuchungen im Zeitraum 2004 bis 2009 um 38 %, welches einer jährlichen Steigerungsrate unter Berücksichtigung von demografischen Effekten von 6.6 % beträgt (Abbildung 56, links). So beschreibt das Bundesamt für Strahlenschutz „Dank der rasanten technologischen Entwicklung [ist die MRT] als unverzichtbarer Bestandteil der bildgebenden Diagnostik fest etabliert“.⁸⁸

⁸⁴ P. C. Lauterbur, *Nature*, **1973**, 242, 190-191.

⁸⁵ R. R. Edelman, S. Warach, *N. Engl. J. Med.* **1993**, 328,708-716.

⁸⁶ D. Weishaupt, *Wie funktioniert MRT?*, 7. Auflage, Springer, Berlin, **2014**.

⁸⁷ BARMER GEK Arztreport, *Bildgebende Diagnostik – Computer- und Magnetresonanztomographie*, Schwäbisch-Gmünd, **2011**, ISSN 978-3-537-44106-5.

⁸⁸ Bundesamtes für Strahlenschutz, *Magnet-Resonanz-Tomographie*, <https://www.bfs.de/DE/themen/ion/anwendung-medizin/diagnostik/alternativ/mrt.html> (Zugriff 12.8.2024)

Im internationalen Vergleich belegte Deutschland mit 97 MRT-Untersuchungen pro 1.000 Einwohner im Jahr 2008/2009 den Spitzenplatz, gefolgt von USA mit 91, Belgien 54 und Frankreich 49 (Abbildung 56, rechts) und verdeutlicht die Bedeutung dieses bildgebenden Verfahrens für das Gesundheitswesen. Im direkten Vergleich zur Computer-Tomographie (CT), welches belastende, ionisierende Strahlung verwendet, werden im MRT-Schichtaufnahmeverfahren magnetische Felder genutzt und damit die Protonendichte im Gewebe abgebildet. Ein supraleitender Magnet erzeugt das Hauptmagnetfeld B_0 entlang der z-Achse, welche sich in der Röhre des MRTs befindet (Abbildung 57).

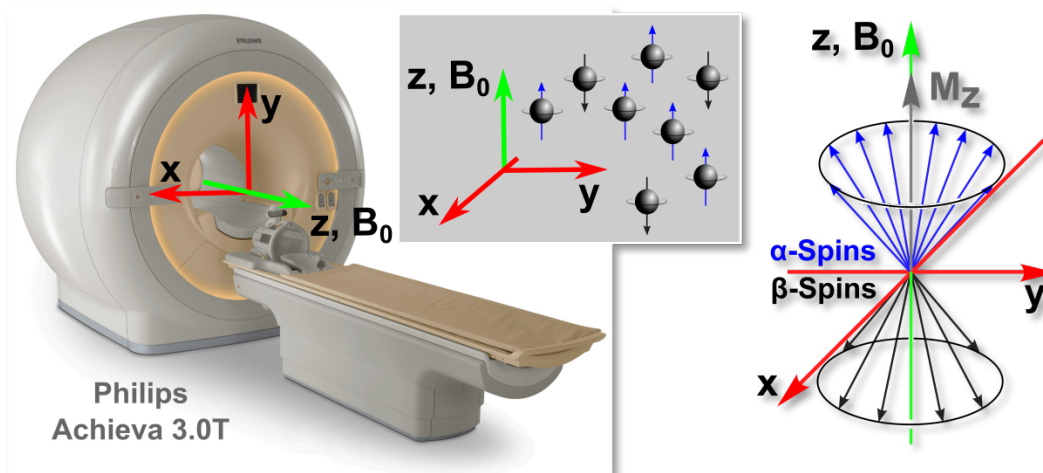


Abbildung 57: MRT-Scanner Achieva 3.0T von Philips mit Achsenbeschriftung und Magnetfeld B_0 entlang der z-Achse. Ausrichtung der α - und β -Spins entlang des Magnetfeldes und präzedierende Kreisbewegung mit resultierender Längsmagnetisierung M_z .

Durch das angelegte Magnetfeld B_0 werden die Kernspins der Protonen parallel (Spin-up, α) und antiparallel (Spin-down, β) im Verhältnis von 1.000.007:1.000.000 bei $B_0 = 1\text{ T}$ ausgerichtet.⁹² Durch die enorme Anzahl an Protonen im Körper reicht dieses Verhältnis aus. Da die besetzten Niveaus von α - und β -Spin energetisch nach dem Zeemann-Effekt aufspalten, resultiert eine Längsmagnetisierung M_z . Die Ausrichtung der Kernspins erfolgt dabei unter präzedierender Kreisbewegung, welche eine charakteristische Frequenz, die sogenannte Larmor-Frequenz aufweist. Diese Frequenz f bzw. Kreisfrequenz ω ist proportional zur Feldstärke B sowie dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma = 42.58\text{ MHz/T}$ und wird mit folgendem Ausdruck beschrieben:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot |B| \quad \text{beziehungsweise} \quad \omega = \gamma \cdot |B|$$

Mithilfe eines resonanten Radiofrequenz-Pulses definierter Länge und Intensität von z.B. $\omega = 127.74\text{ MHz}$ bei $B_0 = 3\text{ T}$ wird der Gesamtvektor der präzedierenden Kreisbewegung um 90° auf die xy-Ebene gekippt und eine transversale Magnetisierung M_{xy} wird erhalten, welche wiederum eine oszillierende Spannung in einer Detektorspule induziert.

Die zunächst phasengleichen präzedierenden Spins dephasieren unter Einfluss der chemischen Umgebung und richten sich nach dem Magnetfeld B_0 wieder aus. Die Dephasierung bzw. Relaxation wird dabei in T_1 und T_2 unterschieden (Abbildung 58):

- T_1 -Relaxation: Die longitudinale oder auch Spin-Gitter-Relaxation T_1 beschreibt die Reduktion der transversalen Magnetisierung M_{xy} auf den Ausgangszustand der Längsmagnetisierung M_z . Die Zeitkonstante T_1 ist vom magnetischen Feld B_0 abhängig und gibt die Zeit an, in der 63 % der Längsmagnetisierung M_z erreicht wird.
- T_2 -Relaxation: Die transversale bzw. Spin-Spin-Wechselwirkung T_2 beschreibt die Dephasierung der Transversalmagnetisierung und ist auf 37 % des ursprünglichen Wertes definiert.

Die T_1 und T_2 -Relaxation sind unabhängig voneinander und laufen simultan ab. Um geeigneten Kontrast zwischen organischem Gewebe, Knochen bzw. Fett zu erzeugen muss die Schicht im MRT-Messverfahren mehrmals angeregt und vermessen werden. Dabei wird der Bildkontrast in T_1 -gewichteten Aufnahmen durch die Repetitionszeit, der Zeit zwischen zwei Anregungen in der sich die Kernspins entlang B_0 ausrichten können, von Gewebe verkürzt und hell dargestellt, wohingegen Flüssigkeiten dunkel erscheinen. In der T_2 -Gewichtung beeinflusst die Echozeit, die Dauer zwischen der Anregung und der Messung des Signals, den Kontrast und Flüssigkeiten erscheinen hell.

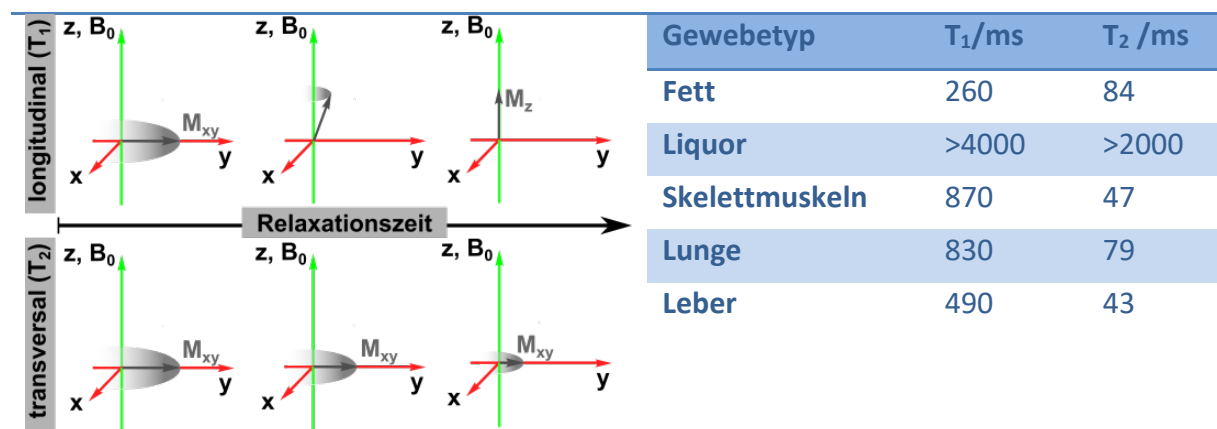


Abbildung 58: Longitudinale (T_1) und transversale (T_2) Relaxation und die gewebespezifischen Zeiten bei $B_0 = 1.5T$.⁹²

3.2 Wie wird ein Kontrastmittel intelligent?

Zur verbesserten Darstellung von Organen oder Blutgefäßen werden zum Einen wasserlösliche Gadolinium(III)-Komplexen verabreicht. Als weitverbreitetes Kontrastmittel wird Gadovist® mit der Koordinationsverbindung Gadobutrol (Abbildung 59a) in einer Dosierung von 0.1 mmol/kg Körpergewicht dem Patienten injiziert.⁸⁹ Das paramagnetische Lanthanoidenion Gd^{3+} eignet sich aufgrund der sieben ungepaarten Elektronen mit einem Spin von $S = 7/2$ und wird von dem chelatisierenden Liganden Cyclen komplexiert. Die ungepaarten Elektronen des paramagnetischen Ions beeinflussen unmittelbar die Relaxationszeit der umgebenden Protonen des Wassers und die resultierende Verkürzung führt in T_1 -gewichteten Schnittbildern zu einem hellerem Bereich (Abbildung 59b).⁹⁰

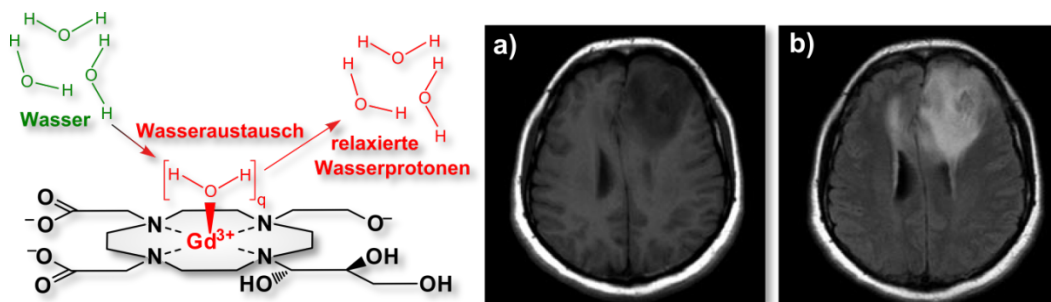


Abbildung 59: Kontrastmittel Gadovist® mit Interaktion zum Wasser (links) und T_1 -gewichtete Sequenz vor (a) und nach Applikation von Gadovist®(b).⁹¹

Aufgrund der Nebenwirkungen, wie Kopfschmerzen (8 %), Übelkeit (3 %), allergischen Reaktionen (<0,4 %)⁹² sowie toxikologischen Bedenkllichkeiten, welche nach Berichten der US-amerikanischen Arzneimittelbehörde FDA⁹³ bei Patienten mit eingeschränkter Nierenfunktion zu nephrogener systemischer Fibrose (NSF) führen kann, ist die Forschung auf der Suche nach alternativen Arzneistoffen für die Kontrastmittelanwendung. Als alternative Kontrastmittel sind kommerziell erhältlich z.B. Mangankomplexe (Teslascan®, LumenHance®), nanoskalide Eisenoxide (Endorem®, Feridex®) oder hyperpolarisierte Gase, wobei letztgenanntes in der Entwicklungsphase ist.^{94,95}

⁸⁹ Radiologie der Fa. Bayer, *Fachinformationen Gadovist 1.0 mmol/mL Injektionslösung*, Zugriff 02/15.

⁹⁰ S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno, *Accts. Chem. Res.* **1999**, 32, 941-949.

⁹¹ Dr. med. J. Neumann, *Perfusions-MRT mit Gadobutrol*, **2010**, Bayer Vital GmbH

⁹² Dr. med. C. Pabst, *Magnetresonanztomographie*, 2. Auflage, **2013**, Marburg.

⁹³ *Information for Healthcare Professionals: Gadolinium-Based Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging Scans marketed as Omniscan, OptiMARK, Magnevist, ProHance and MultiHance*, 12/06, Zugriff 05/15.

⁹⁴ P. A. Rinck, *Magnetic Resonance in Medicine. The Basic Textbook of the European Magnetic Resonance Forum*. 8. Auflage; **2014**. E-version 8.9 (April 2015).

⁹⁵ J.-B. Hövener, N. Schwaderlapp, T. Lickert, S. B. Duckett, R. E. Mewis, Louise A.R. Highton, S. M. Kenny, Gary D. R. Green, D. Leibfritz, J. G. Korvink, J. Hennig, D. von Elverfeldt, *Nature Com.* **2013**, 4, 2946.

Ein natürliches Vorbild für ein biokompatibles und funktionelles Kontrastmittel ist der eisenhaltige Blutfarbstoff Hämoglobin. Das funktionelle Zentrum im Hämoglobin ist ein Eisen-Porphyrin-Komplex und das Metallzentrum liegt in der desoxygenierten Form als paramagnetisches High-Spin Eisen(II) mit $S = 2$ vor (Abbildung 60). So wird die T_2 -Relaxationszeit der umgebenden Protonen beschleunigt, wohingegen in der sauerstoffbindenden Oxyform ein Low-Spin Eisen(III) Komplex mit $S = 1/2$ vorliegt, welcher wesentlich geringer die T_2 -Relaxationszeit beeinflusst. Dieses Prinzip wurde Anfang 1990 beschrieben und wird heutzutage in der funktionellen Kernspintomographie (fMRT) als BOLD-Effekt (engl. *Blood-oxygenation-level-dependent*) angewendet.⁹⁶ Dieser Effekt ist mit 0,1-5 %⁹⁷ relativ klein, reicht aber unter mehrfacher Messung aus, die Nervenzellenaktivität in der Hirnregion darzustellen. Im Zeitraum von 1991-2008 sind über 19.000 Fachpublikationen in Bezug auf den hämodynamischen Effekt erschienen.⁹⁸ Im Rahmen einer forschungsorientierten fMRT-Untersuchung am UKSH Kiel kann in Abbildung 60 der BOLD-Effekt in der ruhenden Phase (a) und in aktive Phase mit Handbewegung (b) aufgezeigt werden.

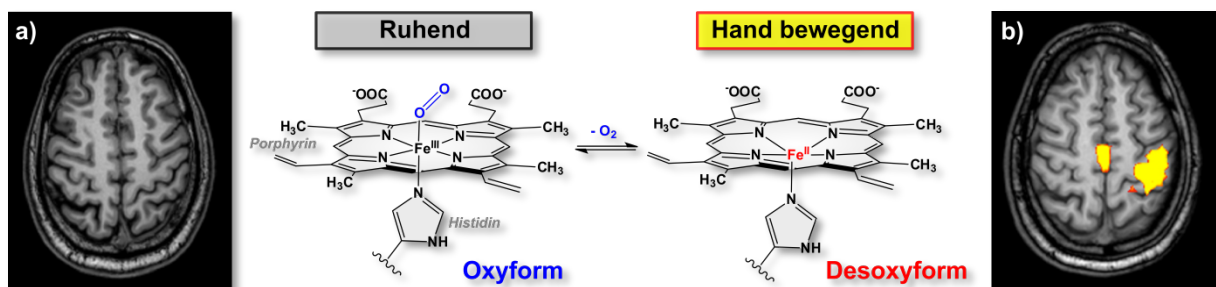


Abbildung 60: fMRT-Aufnahme mit T_1 -Sequenz in ruhender Phase (a) und unter Handbewegung mit überlagertem Bild aus einer T_2 -Sequenz (b) sowie das sauerstoffbeladene Oxyhämoglobin und die Desoxyform.

Um die Stoffwechselaktivität im Organismus zu detektieren wurden in den vergangenen Jahren neue Ansätze verfolgt, um funktionelle Kontrastmittel durch die Parameter Markermoleküle, Temperatur oder pH-Wert zusteuern. MAEDA *et al.* besetzten die freie Koordinationsstelle in einem gadoliniumbasierendem Kontrastmittel mit einer sterischen Galaktosepyranosegruppe.⁹⁹ Durch die enzymatische Spaltung in Abhängigkeit der Konzentration von Galactosidase (β -gal) wurde der Zucker wieder abgespalten und das Kontrastmittel aktiviert. CHANG *et al.* verwenden ein Cu^{2+} -responsives Gadoliniumkontrastmittel, welches unter Anwesenheit von Kupferionen die Koordinationssphäre am Gd^{3+} freisetzt und das Kontrastmittel aktiviert.¹⁰⁰

⁹⁶ S. Ogawa, T. M. Lee, A. R. Kay, D.W. Tank, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1990**, 87, 9868–9872.

⁹⁷ B. Derntl, U. Habel, F. Schneider, *Der Nervenarzt*, **2010**, 81 (1), 16–23.

⁹⁸ N. K. Logothetis, *Nature*, **2008**, 453 (7197), 869–878.

⁹⁹ R. A. Moats, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Angew. Chemie*, **1997**, 109, 750–752.

¹⁰⁰ E. L. Que, E. Gianolio, S. L. Baker, A. P. Wang, S. Aime, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8527–8536.

In den vergangenen Jahren präsentierte die Arbeitsgruppe um HERGES ein neues Konzept von intelligenten Kontrastmitteln unter Anwendung des *Ligand-Driven Coordination-Induced Spin-State-Switch* (LD-CISSS) einer photoschaltbaren Koordinationseinheit an einem Nickelporphyrin.^{101,102} Das Moleküldesign des sogenannten „Plattenspielers“ ermöglicht unter Einfluss von grünem Licht die Überführung eines vierfach-koordinierten diamagnetischen ($S = 0$) Nickelkomplexes in den fünffach-koordinierten paramagnetischen ($S = 1$) Zustand (Abbildung 61). Der paramagnetische Zustand beinhaltet ein kovalent gebundenes Phenylazopyridin in *cis*-Isomerie, welches eine Halbwertszeit von mehr als ein Jahr aufweist und unter Verwendung von blauem Licht reversibel in den dekoordinierenden *trans*-Zustand überführt werden. Die Zyklenstabilität der Schaltung liegt bei über 100.000 und der Einfluss des paramagnetischen Nickels auf die Relaxationszeit der Protonen im Lösungsmittel Dimethylsulfoxid kann zwischen 3.5 und 1.7 s geschaltet werden.^{103,104} Die Optimierung der Schaltbarkeit in biokompatiblen Lösungsmitteln und die Anwendung auf eisenhaltige Porphyrinsysteme ist Gegenstand aktueller Forschungen.

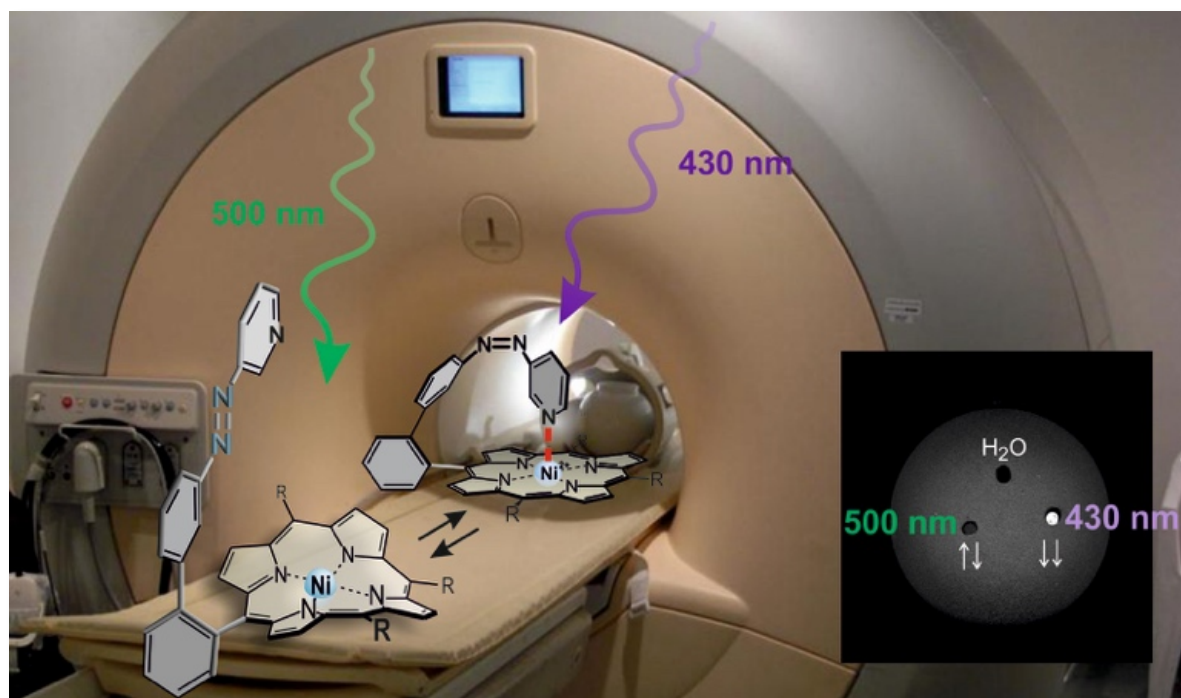


Abbildung 61: Lichtgetriebene koordinationsinduzierte Spin-schaltung des Nickel-Plattenspielers unter Verwendung der Wellenlängen 500 und 430 nm.¹⁰³

¹⁰¹ R. Herges, *Nachr. Chem.*, **2011**, 59, 817-821.

¹⁰² S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek and R. Herges, *Science*, **2011**, 331, 445–448.

¹⁰³ M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7552–7555.

¹⁰⁴ M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *The Journal of organic chemistry*, **2015**, 80, 8496–8500.

So beschrieben JANIÁK *et al.* bereits 1998 den Einfluss der thermisch schaltbaren Eisen(II)-Koordinationsverbindung Bis{hydro-tris(1,2,4-triazolyl)borato}eisen(II) auf die T_1 -Relaxationszeit von H_2O in D_2O (99.7 %).¹⁰⁵ Unter Erwärmung bildete sich die paramagnetische Spezies und eine geringe Auswirkung auf die Relaxationszeit von 5 s auf 3 s in einer 4.87 mM Lösung bzw. 10 s auf 9 s in einer 1.24 mM Lösung konnte beobachtet werden. Die Autoren diskutierten, dass aufgrund der Mobilität der Moleküle bei erhöhten Temperaturen die Relaxationszeit eher verlängert wird und der Auswirkung der paramagnetischen Spezies entgegenwirkt.

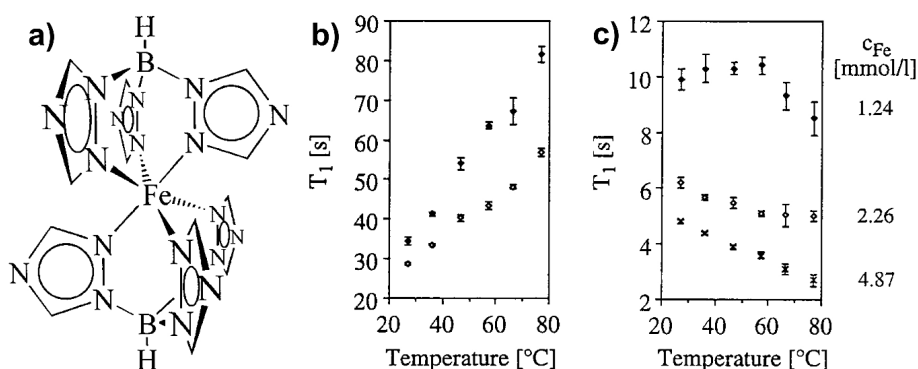


Abbildung 62: Low-Spin Komplex Bis{hydro-tris(1,2,4-triazolyl)borato}eisen(II) (a), der Einfluss der Temperatur auf die T_1 -Relaxation (b) und der Einfluss des SCO-Komplexes auf die T_1 -Relaxation von H_2O in 99.7 % D_2O (c).¹⁰³

Ein weiteres Konzept unter Verwendung von Markermolekülen berichteten im Jahr 2014 HASSERODT *et al.* als sogenannte *Magnetogenese* in Lösung.¹⁰⁶ Durch gezielte Änderung des Koordinationsmotivs von N_6 zu N_5O_1 wurde eine Eisen(II)-Koordinationsverbindungen mit diamagnetischem Grundzustand in eine paramagnetische Spezies überführt. Durch Einfluss einer Nitroreduktase bzw. eines Palladium-Katalysators auf eine 4 mM wässrige Lösung wurde der Chelatring des Eisenkomplexes unter physiologischem Bedingungen aufgespalten und die T_1 -Relaxationszeit von ~3.4 s auf 0.5 s nach 90 min beeinflusst (Abbildung 63).

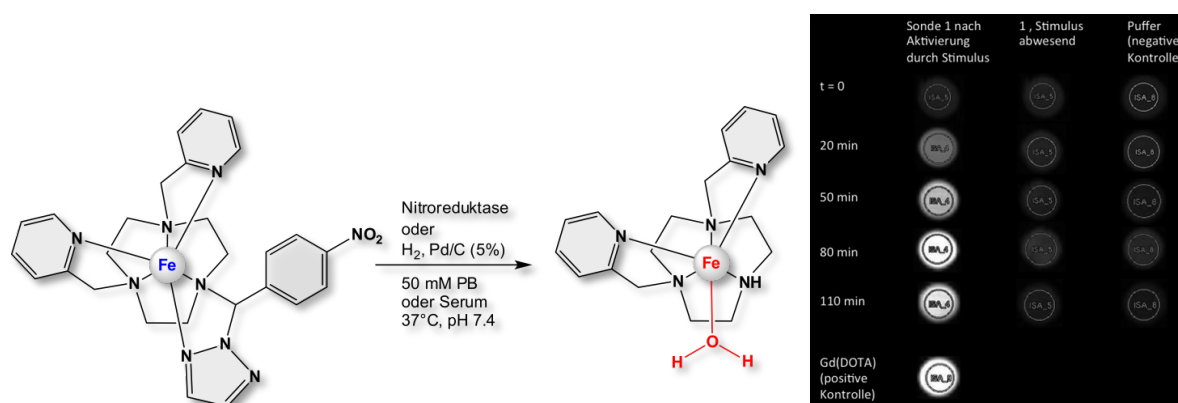


Abbildung 63: Magnetogene Sonden im diamagnetischen (blau) und aktivierten, paramagnetischen (rot) Komplex mit den resultierenden T_1 -gewichteten MRT-Aufnahmen.¹⁰⁶

¹⁰⁵ C. Janiak, T. G. Scharmann, T. Bräuniger, J. Holubová, M. Nádvorník, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, 624, 769–774.

¹⁰⁶ J. Hasserodt, J. L. Kolanowski, F. Touti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53 (1), 60–73.

3.3 Das pentapodale Ligandensystem N4Py

Das Konzept der gezielten Substitution des Koordinationsmusters von N_6 zu N_5O_1 kann auf den von LUBBEN *et al.* beschriebenen nicht-hämoglobin-Eisenkomplex $[Fe^{II}(N4Py)(MeCN)](ClO_4)_2$ mit pentapodalem 1,1-Di(pyridin-2-yl)-N,N-bis(pyridin-2-yl-methyl)methanamin (N4Py) übertragen werden.¹⁰⁷ Im Vergleich zum planaren Porphyrinsystem des Hämoglobins sind vier Pyridinringe des Liganden N4Py senkrecht zur Koordinationsebene ausgerichtet und axial wird ein tertiäres Amin sowie ein Acetonitril koordiniert (Abbildung 64a+b). Der resultierende luftstabile Low-Spin Eisen(II)-Komplex $[Fe^{II}(N4Py)(MeCN)](ClO_4)_2$ wurde unter Einfluss von 80 äquivalenten H_2O_2 in Aceton bei $-8^\circ C$ in den instabilen Low-Spin Eisen(III)Komplex $[Fe^{III}(N4Py)OOH]^{2+}$ überführt. ROELFES *et al.* berichteten die Bildung des Eisen(III)-Komplexes $[Fe^{III}(N4Py)(OMe)](ClO_4)_2$ und des antiferromagnetisch gekoppelten oxo-verbrückten $[(N4Py)_2Fe_2O]$.¹⁰⁸ Des Weiteren ist literaturbekannt, dass der diamagnetische Komplex $[Fe^{II}(N4Py)(MeCN)](ClO_4)_2$ in methanolischem Lösungsmittel unter Abstraktion des Acetonitrils, gemäß dem Konzept von N_6 zu N_5O_1 , die paramagnetische Spezies $[Fe^{II}(N4Py)(MeOH)](ClO_4)_2$ bildet.¹⁰⁹

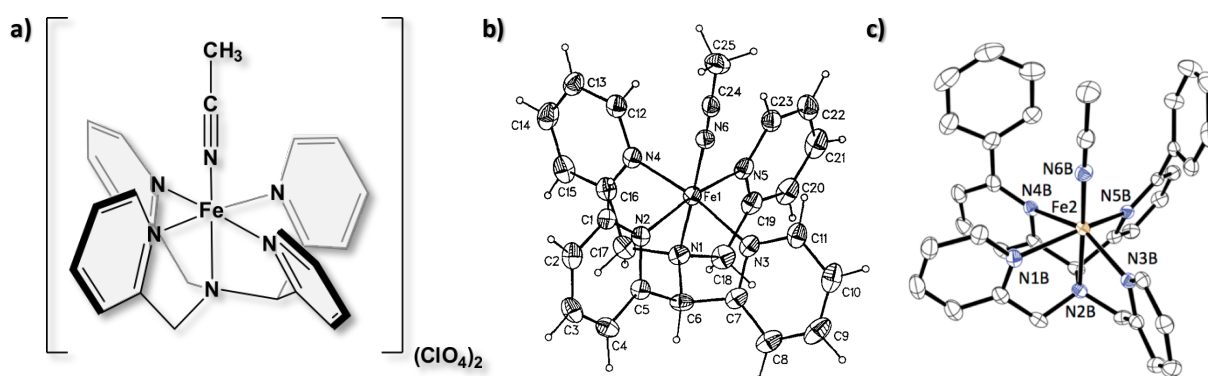


Abbildung 64: Der Low-Spin Eisen(II)-Komplex $[Fe^{II}(N4Py)(MeCN)](ClO_4)_2$ in (a) sowie die ORTEP-Zeichnung der Kristallstruktur in (b). Der phenylfunktionalisierte High-Spin Komplex $[Fe^{II}(N4Py^{2Ph})(MeCN)](BF_4)_2$ in (c).^{108,110}

GOLDBERG *et al.* berichteten die gezielte Funktionalisierung des N4Py-Liganden mit je zwei Phenyleinheiten und der anschließenden Komplexierung zum High-Spin $[Fe^{II}(N4Py^{Ph})(MeCN)](BF_4)_2$.¹¹⁰ Der sterische bzw. elektronische Einfluss der Phenyleinheit beeinflusst unmittelbar den Spinzustand des Eisenzentralatoms (Abbildung 64c).

¹⁰⁷ M. Lubben, A. Meetsma, E.C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (1314), 1512–1514.

¹⁰⁸ G. Roelfes, M. Lubben, K. Chen, Raymond Y. N. Ho, A. Meetsma, S. Genseberger, R. M. Hermant, R. Hage, S. K. Mandal, Victor G. Young, Y. Zang, H. Kooijman, A. L. Spek, L. Que, B. Feringa, *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (8), 1929–1936.

¹⁰⁹ A. Draksharapu, Q. Li, H. Logtenberg, Tieme A. van den Berg, A. Meetsma, J. S. Killeen, B. Feringa, R. Hage, G. Roelfes, W. R. Browne, *Inorg Chem.* **2012**, 51 (2), 900–913.

¹¹⁰ S. Sahu, L. R. Widger, M. G. Quesne, Sam P. de Visser, H. Matsumura, P. Moënné-Loccoz, M. A. Siegler, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (29), 10590–10593.

3.4 Zielsetzung und Ergebnisse

Die Zielsetzung war die Entwicklung eines Designs zur lichtinduzierten Spinschaltung eines Eisen(II)komplexes bei Raumtemperatur in Lösung. Dazu sollte die 6. Koordinationsstelle am System $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{L})](\text{X})_2$ mit einem photodissoziierbaren Liganden L besetzt werden und mittels Belichtungsexperimenten eine Änderung der Koordinationssphäre von $\text{N}_6 \rightarrow \text{N}_5\text{O}_1$ sowie der Spinschaltung von Low-Spin zu High-Spin erfolgen. Die Detektion der Spinschaltung sollte vor allem in Lösung mittels ^1H -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie stattfinden. Als photoschaltbarer Ligand sollte Azopyridin verwendet werden, da diese Verbindungsklasse zum Einen eine zufriedenstellende Koordinationseigenschaften über den Pyridinstickstoff und zum Anderen eine reversible *cis*- und *trans*- Isomerie aufweist.¹¹¹

Als Zielmolekül wurde ein azophenylfunktionalisierter Ligand 2-AzoN4Py und der resultierende Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$ formuliert, welcher mittels der abgebildeten 5-stufigen Syntheseroute erhalten werden kann (Abbildung 65).

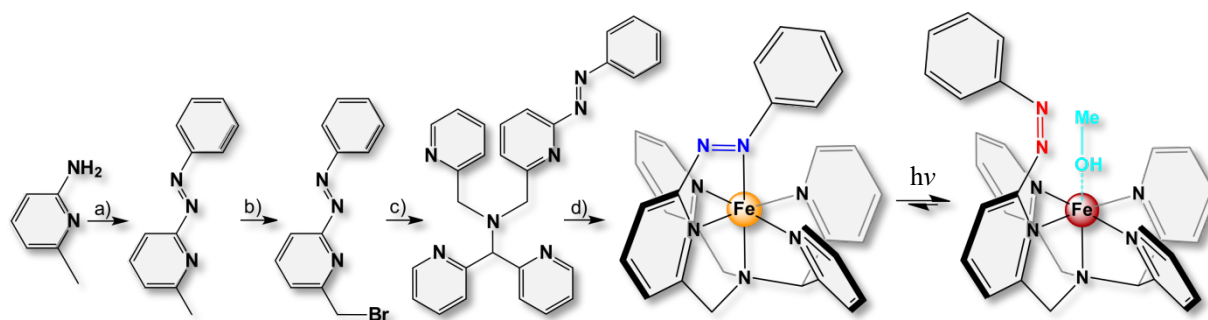


Abbildung 65: Schematische Syntheseroute von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin, des bromierten 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin, dem photoschaltbaren Liganden 2-AzoN4Py, der Komplexbildung mit Eisen(II)salz zum $[\text{Fe}(2\text{-AzoN4Py})](\text{BF}_4)_2$ bzw. $[\text{Fe}(2\text{-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$ sowie die photoinduzierte *trans* zu *cis*-Isomerisierung.
Reagenzien: a) Nitrosobenzol, Pyridin, TMAOH b) NBS, BPO, CCl_4 c) N3Py, CsCO_3 , NaI, MeCN d) $\text{Fe}(\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{X} = \text{in } (\text{BF}_4)_2$ bzw. $(\text{ClO}_4)_2$ MeOH.

Im ersten Schritt wurde in einer Mills-Reaktion ausgehend vom 2-Amino-6-Methylpyridin mit Nitrosobenzol in Pyridin bei 80 °C unter Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid zum 2-Methyl-6-(2-Phenyldiazenyl)-pyridin gekoppelt.¹¹² Nach Extraktion mit Toluol wurde ein rotes Öl erhalten, welches unter Lagerung bei 5°C auskristallisiert und die Einkristallstruktur gelöst werden konnte.¹¹³ 2-Methyl-6-(2-Phenyldiazenyl)-Pyridin kristallisiert in der *trans*-Geometrie in der $\text{P2}_1/\text{n}$ Raumgruppe (Abbildung 66). Die Struktur ist nahezu planar, bildet ein Sandwich-Fischgrätenmuster aus und die $\text{N}_1=\text{N}_2$ -Bindungslänge liegt, für eine Doppelbindung typisch, bei 1.2491 Å.

¹¹¹ S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16243–16250.

¹¹² K.-S. Cheon, R. A. Cox, S.-R. Keum, E. Buncel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 5, 1231–1240.

¹¹³ J. Grunwald: *Ligandeninduzierte Spinschaltung in Eisen(II)-Koordinationsverbindungen in Lösung auf Basis des pentapodalen Liganden N4PY*. Bachelorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2014).

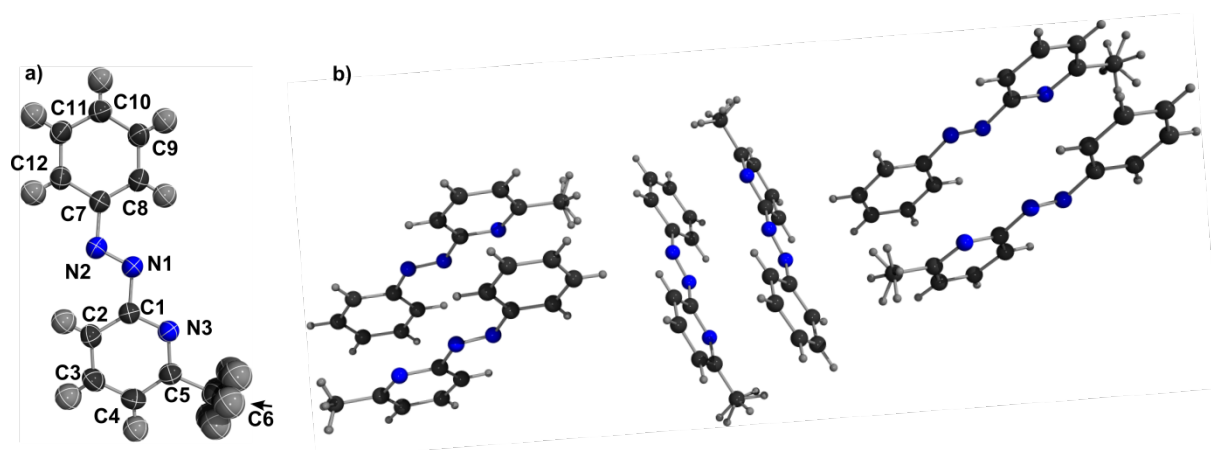


Abbildung 66: Einkristallstruktur von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin als nummeriertes Einzelmolekül (a) und im Sandwich-Fischgrätenmuster (b).¹¹³

Anschließend wurde 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin mittels radikalischer Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff zum 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin umgesetzt. Die Synthese kann hervorragend mittels ^1H - und ^{13}C -NMR verfolgt werden. So befinden sich die Signale der Protonen der Methylgruppe des 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin bei 2.7 ppm bzw. des Kohlenstoffs der Methylgruppe bei 24.2 ppm und verschieben zu 4.7 ppm bzw. 46.4 ppm im 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin. Ebenfalls verringert sich das Integral im ^1H -NMR und mittels ^{13}C -NMR DEPT135 wird deutlich, dass eine CH_2 -Gruppe vorliegt, da das Signal negative Phase aufweist (Abbildung 67).¹¹³

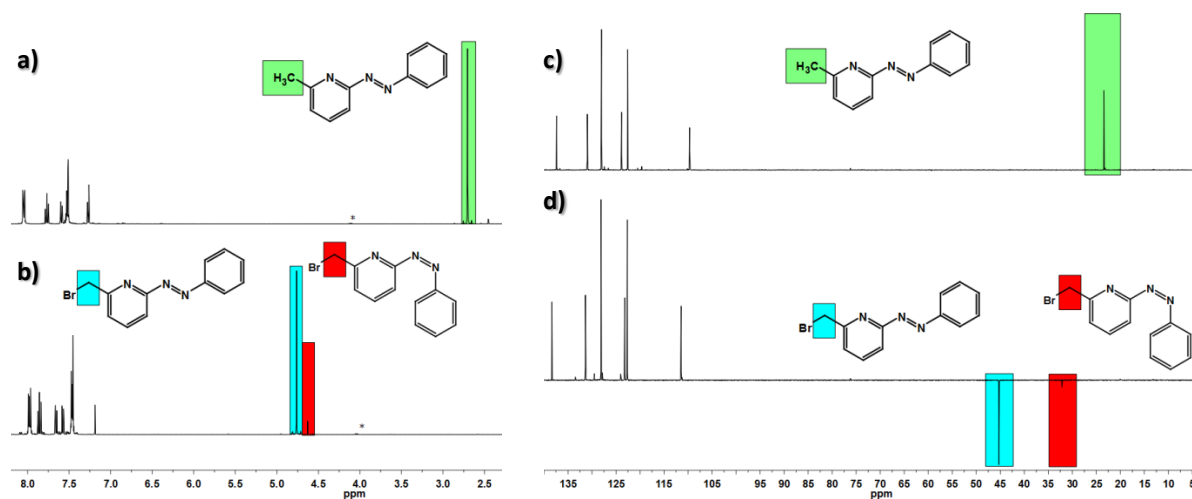


Abbildung 67: ^1H -NMR (a+b) und ^{13}C -NMR DEPT135 (c+d) von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (a+c, grün), *trans*-2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (b+d, blau) und *cis*-2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (b+d, rot) in CDCl_3 bei 300 K und ohne gezielte Belichtung. Die charakteristischen Methylgruppen sind jeweils eingefärbt.¹¹³

Die anschließende Kopplung des 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin zum 2-Azo-N4Py (**4**) erfolgte mit der Pyridinverbindung Di(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamin (N3Py). Diese kann ausgehend vom Di(pyridin-2-yl)keton in einer Zweistufensynthese über das Di(pyridin-2-yl)amin mit 2-Pyridincarboxaldehyd aufgebaut werden (Abbildung 68).^{114,115} Zunächst wurde Di(pyridin-2-yl)keton mit Hydroxylamin und Natriumacetat in Methanol/Wasser für 20 h bei 60 °C gekocht, um einen nukleophilen Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoff zu initiieren. Das nach formaler Eliminierung von Wasser erhaltende Di(pyridin-2-yl)ketoxim wurde anschließend direkt mit Zinkstaub in einem Gemisch aus Ethanol/Wasser/Ammoniak sowie Ammoniumacetat bei 80 °C für 4 h zum Di(pyridin-2-yl)amin reduziert. Anschließend wurde das Di(pyridin-2-yl)amin mit 2-Pyridincarboxaldehyd in Methanol und Natriumborhydrid zum Di(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamin (N3Py) umgesetzt und unter säulenchromatographischer Aufreinigung als viskoses Öl erhalten.

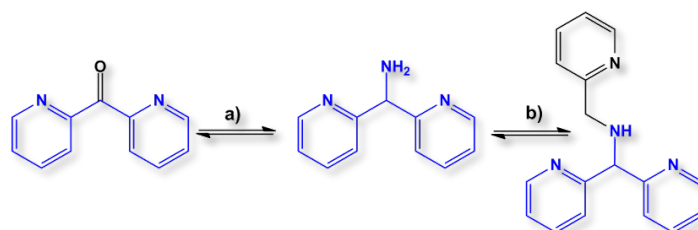


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Syntheseroute von Di(pyridin-2-yl)amin und Di(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamin (N3Py) mit Synthesebedingungen a) Hydroxylaminhydrochlorid, Natriumacetat, Methanol, Wasser, 60 °C, 20h gefolgt von einer Reduktion mit Zinkstaub in Ethanol, Wasser, Ammoniak (aq), Ammoniumacetat, 80 °C, 4h und b) Pyridincarboxaldehyd, Natriumborhydrid, Methanol, 3d.

Zur Darstellung des photoschaltbaren Liganden 2-Azo-N4Py wurde N3Py mit Cäsiumcarbonat und Natriumiodid in Acetonitril mit 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltende rotbraune Öl wurde säulenchromatographisch an Alox gesäult und in einer Ausbeute von 74 % erhalten (Abbildung 69, links). Massenspektroskopische Untersuchungen mit Elektronensprayionisierung detektierten das m/z -Signal $[M+H]^+$ bei 472.24 (berechnet 472.23) und $[M+Na]^+$ bei 494.21 (berechnet 494.20) (Abbildung 69, rechts).

¹¹⁴ G. Roelfes, M. E. Branum, L. Wang, Que, Lawrence, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11517–11518.

¹¹⁵ C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 1798–1811.

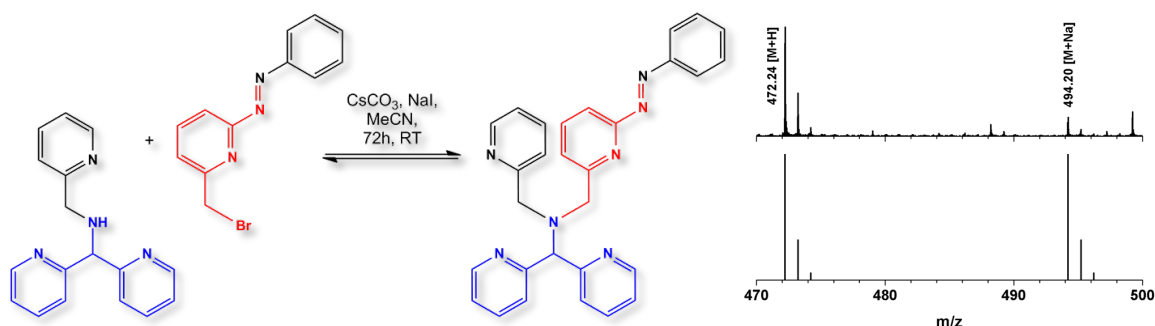


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Syntheseroute von 2-Azo-N4Py mit CsCO₃ und NaI in Acetonitril für 72 h bei Raumtemperatur (links) und das resultierende ESI-MS (rechts).

Die anschließende Komplexierung zum Zielmolekül $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN}_4\text{Py})](\text{X})_2$ mit $\text{X} = \text{ClO}_4$ oder BF_4 erfolgte unter Verwendung des jeweiligen Salzes $\text{Fe}(\text{X})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und dem hexadentaten Liganden 2-AzoN₄Py in methanolischer Lösung. Nach Lagerung bei -15°C konnte ein dunkelgrüner Feststoff erhalten werden, welcher gut löslich in Methanol, Wasser und chlorierten Lösungsmittel war. Versuche zur Herstellung von Einkristallen aus der Mutterlauge durch Eindiffusion führten zu keinem Erfolg.

Die Koordination der Azoeinheit im $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN}_4\text{Py})](\text{X})_2$ wurde aus zweierlei Gründen deutlich:

- Das Modellsystem $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$, welches Acetonitril an der 6. Koordinationsstelle bindet, weist im RAMAN-Schwingungsspektrum eine intensive Valenzschwingung der Nitrilgruppe bei 2274 cm^{-1} auf (Abb. 70, rote Linie). Diese Mode ist im Fall des Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN}_4\text{Py})]^{2+}$ nicht detektierbar.

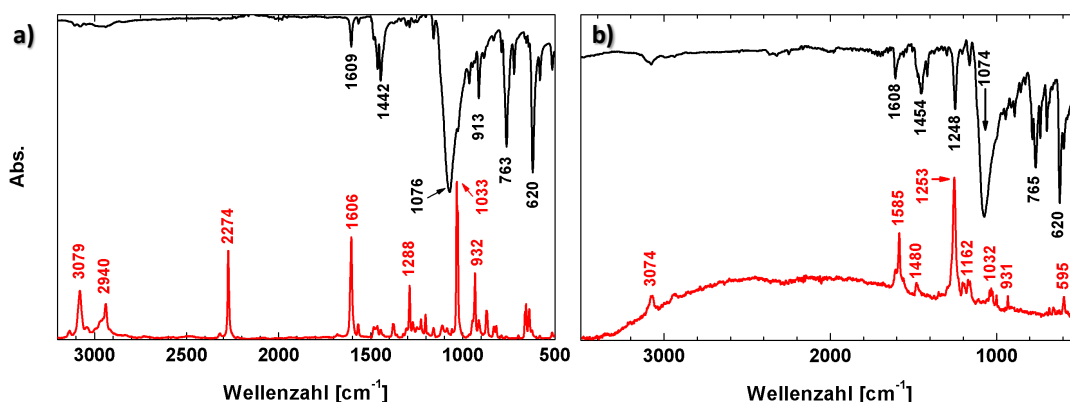


Abbildung 70: Infrarot- (schwarze Linien) und RAMAN-Spektrum (rote Linien) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (a) und $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN}_4\text{Py})](\text{ClO}_4)_2$ (b).

- In Acetonitril ist der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeCN})]^{2+}$ diamagnetisch, wohingegen in Methanol gelöst ein paramagnetisches ^1H -NMR erhalten wird, welches durch die Spezies $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_4\text{Py})(\text{MeOH})]^{2+}$ verursacht wird.¹⁰⁹ Das ^1H -NMR von $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN}_4\text{Py})](\text{BF}_4)_2$ gelöst in Methanol ist hingegen diamagnetisch und deutet auf eine stabile, chelatisierende Koordinationssphäre hin (siehe weiter unten).

Um zunächst weitere Informationen über den Oxidations- und Spinzustand von $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})](\text{BF}_4)_2$ im Volumenmaterial zu erhalten wurde ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie durchgeführt. Bei 300 K wurde eine Isomerieverschiebung von $\delta = 1.51 \text{ mm/s}$ und eine Quadropolaufspaltung von $\Delta_{\text{EQ}} = 0.125 \text{ mm/s}$ erhalten, was auf eine diamagnetische Eisen(II)-Spezies hinweist (Abbildung 71). Unter Temperaturerniedrigung auf 80 K bleiben die Parameter nahezu konstant bei $\delta = 1.57 \text{ mm/s}$ und $\Delta_{\text{EQ}} = 0.19 \text{ mm/s}$. Die erstaunlich geringe Quadropolaufspaltung, vergleichbar mit dem $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{116}$, kann auf einen axialen *push-pull*-Effekt zurückgeführt werden (Abbildung 71, links). Dieser Effekt beruht auf der elektronenziehenden Azogruppe und der in *trans*-Position gegenüberliegende tertiären Amineinheit mit einem positiven mesomeren Effekt. Diese Inhomogenität wirkt sich unmittelbar auf das elektrische Quadropolmoment des ^{57}Fe -Kerns aus und deutet auf eine verzerrt-oktaedrische Kristallfeldsymmetrie hin. DFT-Kalkulationen der Mößbauer-Parameter mit TPSS/def2-TZVP und CP(PPP) an einer geometrieoptimierten Struktur (BP86/TZVP), durchgeführt von dem Arbeitsgruppenkollegen B. FLÖSER mittels der Software ORCA, ergaben die Werte $\delta = -1.235 \text{ mm/s}$ und $\Delta_{\text{EQ}} = 0.338 \text{ mm/s}$. In Abbildung 71, rechts weist das experimentelle Infrarotspektrum gute Übereinstimmungen zum DFT-kalkulierten Schwingungsspektrum (B3lyp / tzvp; f=0.975) auf.

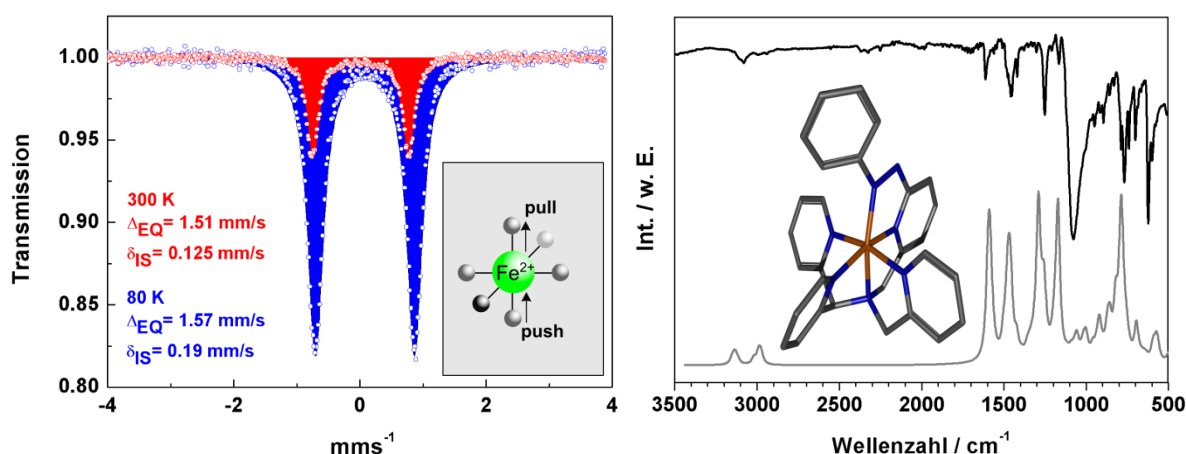


Abbildung 71: ^{57}Fe Mössbauerspektrum von $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})](\text{BF}_4)_2$ bei 300 K (rote Linie, links) und 80 K (blaue Linie, links) und der axiale *push-pull*-Effekt ist schematisch dargestellt (grauer Kasten, links). Experimentelles Infrarotspektrum (schwarze Linie, rechts) und kalkultiertes Infrarotspektrum (graue Linie, rechts) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$.

¹¹⁶ P. Gütllich, *Chem. Unserer Zeit*, **1970**, 4, 133–144.

3.5 Charakterisierung der Photoisomerisierung

Zur Messung der qualitativen *cis-trans*-Isomerisierung wurden zunächst die Ligandenvorstufen 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (Abbildung 72, oben) und 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (Abbildung 72, unten) mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Bei Raumtemperatur ohne Einwirkung einer Lichtquelle befindet sich das π - π^* -Maximum bei 323 nm mit einem Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 13000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin bzw. 322 nm mit $\varepsilon = 18015 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ von 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (Abbildung 72, schwarze Linie). Unter Einfluss von 365 nm für 30 min Belichtungsdauer, dem *photostationary steady state* (PSS) 365 nm, wurde das π - π^* -Maximum reduziert und verschiebt zu geringeren Wellenlängen (Abbildung 72, rote Linie). Zusätzlich gewinnt die eigentlich verbotene n - π^* -Bande bei 433 nm bzw. 434 nm an Intensität, da in der *cis*-Geometrie die Planarität des Liganden aufgehoben wird. Nach Belichtung mit 440 nm für 30 min (PSS 440 nm) wurde die Lage und Intensität des π - π^* -Maximum nahezu wiederhergestellt und die n - π^* -Bande in der Intensität reduziert (Abbildung 72, blaue Linie).

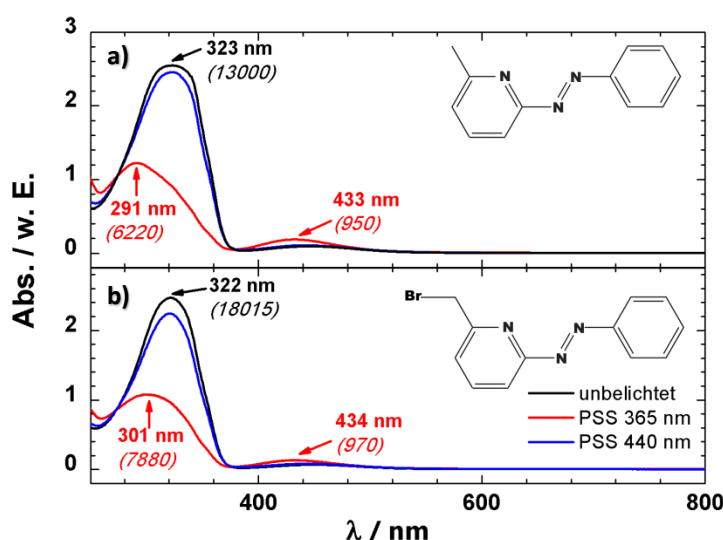


Abbildung 72: Die *cis-trans*-Isomerisierung von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (a) und 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin (b). Der Zustand bei Raumtemperatur (schwarze Linie) und die photostationären Gleichgewichte nach 30 min Belichtung mit 365 nm (rote Linie) und 440 nm (blaue Linie). In Klammern der Extinktionskoeffizient in $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Die quantitative Auswertung der Photoschaltung des 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie anhand der Integralverhältnisse der charakteristischen Methylprotonen des *trans*-Isomers bei 4.57 ppm und des *cis*-Isomers bei 4.84 ppm (Abbildung 73). Im unbelichteten Zustand bei Raumtemperatur wurden 0 % *cis*-Isomer (schwarze Linie, oben), im PSS 365 nm nach 30 min Belichtung 40 % *cis*-Isomer (rote Linie, oben), im PSS 440 nm nach 30 min Belichtung 13 % *cis*-Isomer (blaue Linie) und wiederum im erneuten PSS 365 nm nach 30 min Belichtung 41 % *cis*-Isomer (rote Linie, unten) detektiert.

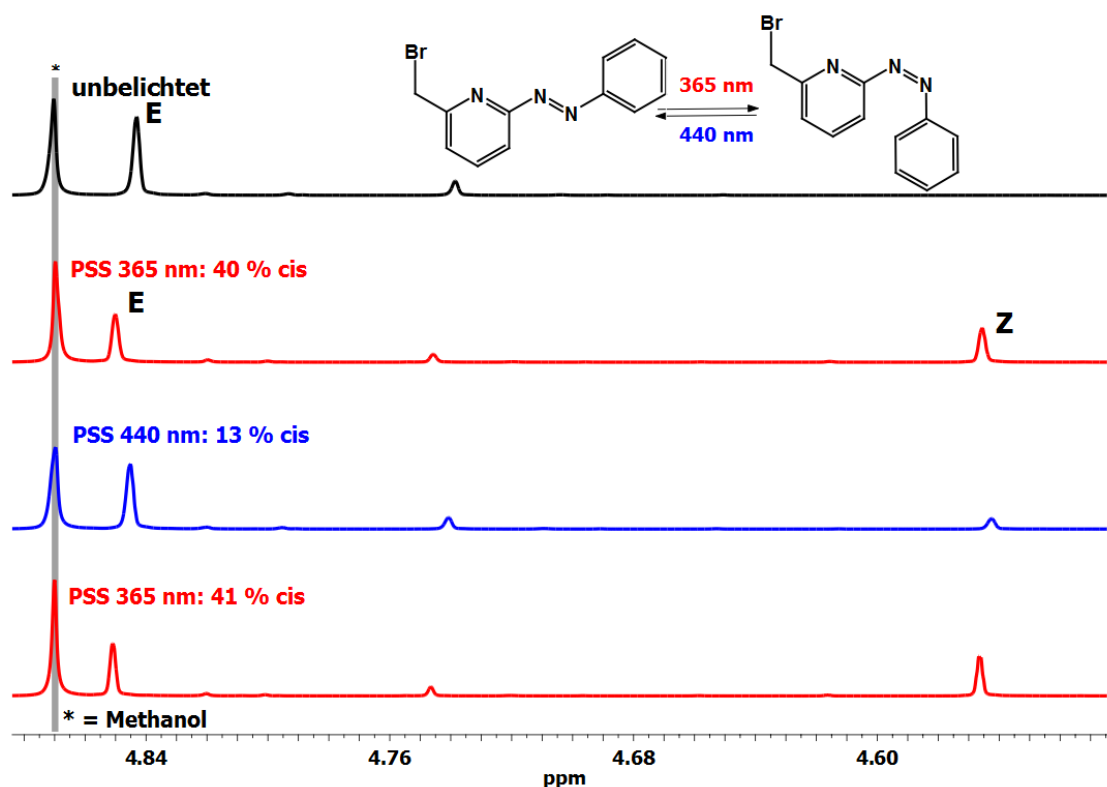


Abbildung 73: Photoschaltung des 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin verfolgt mit ^1H -NMR in MeOD. Das unbelichtete Spektrum in schwarz, das PSS 365 nm in rot und das PSS 440 nm in blau.

Die *cis-trans*-Isomerisierung des hexadentaten Zielliganden 2-AzoN4Py wird im Folgenden diskutiert. Die Intensität der π - π^* -Bande bei 323 nm ($\epsilon = 16045 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) wird durch UV-Belichtung mit 365 nm nach 30 min deutlich reduziert und eine Verschiebung zu 305 nm erfolgt. Zusätzlich gewinnt die n - π^* -Bande bei 428 nm ($\epsilon = 1321 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) an Intensität. Die Belichtung mit 440 nm reichert nahezu wieder das *trans*-Isomer an.

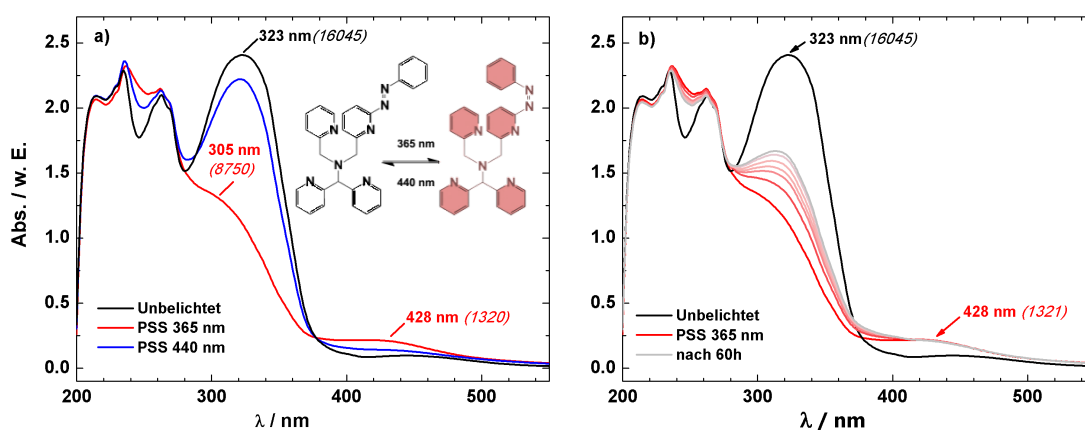


Abbildung 74: Die *cis-trans*-Isomerisierung von 0.15 M 2-AzoN4Py in Methanol. Der Zustand bei Raumtemperatur (a, schwarze Linie) und die photostationären Gleichgewichte nach 30 min Belichtung mit 365 nm (a, rote Linie) und 440 nm (a, blaue Linie). In Klammern der Extinktionskoeffizient in $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Des Weiteren die thermische Relaxation aus dem *cis*-Isomer (b).

Die thermische Umwandlung des *cis*-Isomers in die *trans*-Konfiguration erfolgt nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und kann nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$[cis]_t = [cis]_0 \cdot e^{-kt}$$

Mit $[cis]_t$ als Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t , $[cis]_0$ als Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt 0 und k als Geschwindigkeitskonstante. Außerdem gilt für die Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt t :

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t$$

Die Umformulierung führt zu:

$$\ln\left(\frac{[cis]_t}{[cis]_0}\right) = \ln\left(\frac{c_0 - [trans]_t}{[cis]_0}\right) = -kt$$

Der Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration der Lösung erfolgt aus dem LAMBERT-BEER'SCHE Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \leftrightarrow c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d}$$

Nach Vereinfachung folgt der Zusammenhang:

$$\ln\left(\frac{A_{trans} - A_t}{A_{cis}}\right) = -kt$$

Mit A_t der Absorption zum Zeitpunkt t , A_{trans} der maximalen Absorption im PSS 440 nm und A_{cis} der maximalen Absorption im PSS 365 nm. Für die thermische Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ gilt des Weiteren der Ausdruck:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Der lineare Fit aus Abbildung 75 ergibt eine Relaxationskonstante von $\tau_{1/2} = 107 \pm 1$ h für den Liganden 2-AzoN4Py.

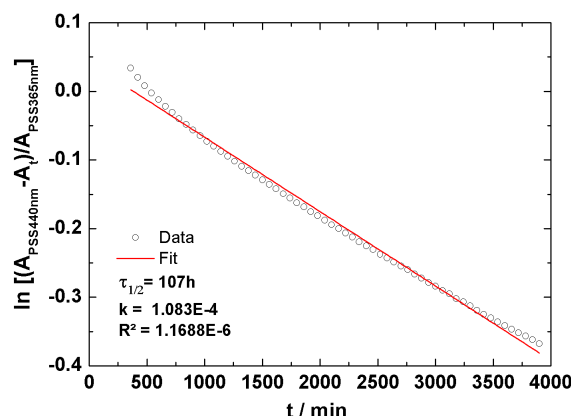


Abbildung 75: Bestimmung der thermischen Relaxation von 2-AzoN4Py.

Die quantitative Auswertung der Photoschaltung 2-AzoN4py erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Dabei dienen die Protonensignale der CH-Gruppe bei 5.45 ppm im *trans*-Isomer und bei 5.31 bzw. 5.23 ppm im *cis*-Isomer sowie die Protonensignale der CH_2 -Gruppe bei 4.14 bzw. 4.07 ppm im *trans*-Isomer und 3.79 im *cis*-Isomer als Marker. Aus den Integralverhältnissen ergibt sich im unbelichteten Zustand bei Raumtemperatur ein Anteil von $\sim 0\%$ *cis*-Isomer (Abb. 76 schwarze Linie, oben), im PSS 365 nm nach 30 min Belichtung 73 % *cis*-Isomer (Abb. 76 rote Linie, oben), im PSS 440 nm nach 30 min Belichtung 19 % *cis*-Isomer (Abb. 76 blaue Linie) und wiederum im erneuten PSS 365 nm nach 30 min Belichtung 57 % *cis*-Isomer (Abb. 76 rote Linie, unten) detektiert. Im Vergleich zur Ligandenvorstufe 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin kann mehr *cis*-Isomer angereichert werden.

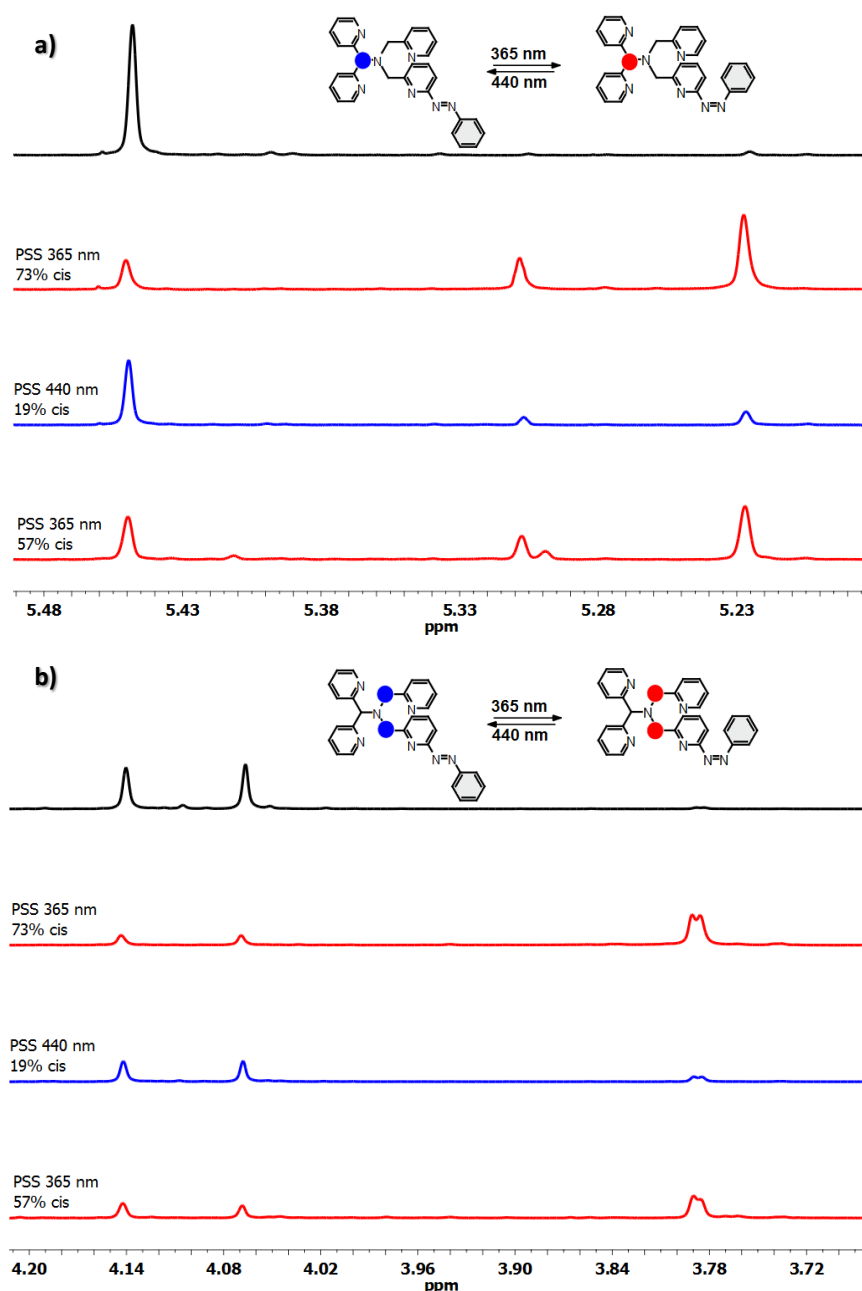


Abbildung 76: ^1H -NMR der Photoschaltung des 2-AzoN4Py in MeOD verfolgt anhand der Integralveränderung des Protons an der CH-Gruppe (a) und der Protonen der CH_2 -Gruppe (b). Das unbelichtete Spektrum in schwarz, das PSS 365 nm in rot und das PSS 440 nm in blau.

3.6 Versuch zur Photoisomerisierung von $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$

Der diamagnetische Komplex wurde in Acetonitril aufgelöst und eine tiefblaue, 0.11 mmol/L Lösung wurde erhalten, welche UV/Vis-spektroskopisch untersucht wurde. In Abbildung 77 unten ist das Raumtemperaturspektrum von $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$ ohne Einwirkung einer Lichtquelle mit einem π - π^* -Maximum bei 350 nm mit einem Extinktionskoeffizient $\epsilon = 14584 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sowie ein farbgebender Metall-zu-Ligand Übergang (MLCT) bei 620 nm ($\epsilon = 4188 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aufgeführt. Bemerkenswert ist, dass die MLCT-Bande beim Stammsystem $[\text{Fe}(\text{N4Py})(\text{MeCN})]$ von Goldberg et al. bei 454 nm liegt.

Unter Einfluss von 365 nm für 30 min Belichtungsdauer, dem *photostationary steady state* (PSS) 365 nm, wird eine minimale Abnahme des π - π^* -Maximum bei 350 nm beobachtet (Abbildung 77, rote Linie). Es ist davon auszugehen, dass die Koordination der Azofunktion stabil ist oder sehr schnell relaxiert und nicht mittels des Cary 5000 UV/vis- Spektrometer von Varian messbar ist.

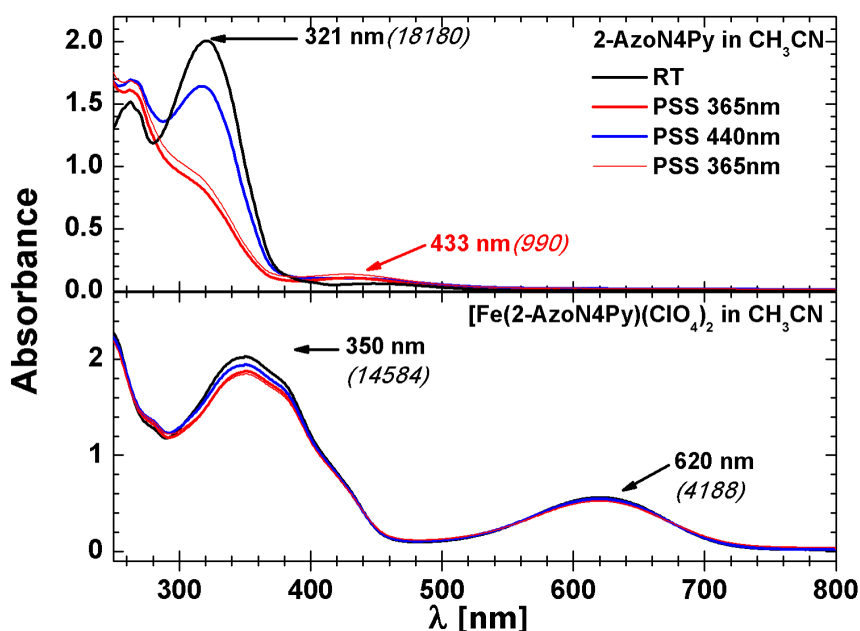


Abbildung 77: UV/Vis-Spektrum von 0.11 mmol/L 2-AzoN4Py in Acetonitril (oben) und 0.14 mmol/L $[\text{Fe}(\text{2-AzoN4Py})](\text{ClO}_4)_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur (schwarz), PSS 365 (rot), PSS 440 (blau).

3.7 T₁-Inversionserholungsexperiment mittels ¹H-NMR

Das Inversionserholungsexperiment erlaubt die direkte Messung der longitudinalen T₁-Relaxation des Protonenspins des Lösungsmittels im NMR-Messverfahren.¹¹⁷ Zunächst invertiert ein 180° Puls die Magnetisierung entlang der z-Achse und das System beginnt unmittelbar zu relaxieren. Nach einer variablen Wartezeit (vd) wird durch ein 90° Puls eine messbare Quermagnetisierung entlang der y-Achse erzeugt (Abb. 78a). Die Wartezeit variiert von 0.01 bis 15 s was zur Folge hat, dass bei geringster Wartezeit die maximalste negative Intensität I_z, bei $t = T_1 \cdot \ln(2)$ der Nulldurchgang und bei langer Wartezeit ($t = 5 \cdot T_1$) die maximale positive Intensität I_z erreicht wird (Abb. 78b). Mittels einer exponentiellen Fit-Funktion implementiert in der Software TopSpin werden die T₁-Relaxationen für die ausgewählten Protonensignale geliefert.

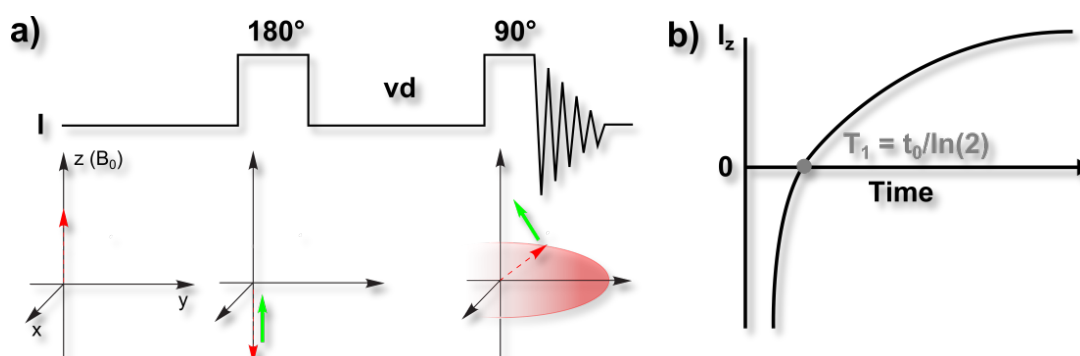


Abbildung 78: Inversionserholungsexperiment zur Bestimmung der T₁-Relaxationszeit mit Pulssequenz und resultierender Magnetisierung (a) sowie der zu erhaltenden Intensität.

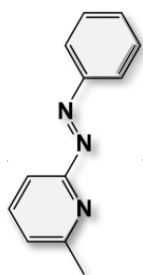
Die T₁-Relaxationsexperimente sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt und zeigen auf, dass unter Einfluss der Belichtung mit 365 nm für die *cis*-Isomerisierung die Relaxationszeiten der Methylgruppe des Lösungsmittels Methanol von 2.39 s auf 1.98 s reduziert werden konnten, jedoch eine Reversibilität nicht zu beobachten ist, da die Relaxationszeiten weiter abnehmen. Eine gezielte lichtinduzierte Spinschaltung von einer 0.4 mM bzw. 5 mM Lösung von [Fe(2-AzoN4Py)](ClO₄)₂ in 16% bzw. 33% Methanol in deuterierten Methanol konnte nicht bewiesen werden. Eine Weiterentwicklung der Molekülgeometrie zum [Fe(3-AzoN4Py)](ClO₄)₂ wurde von FITSCHEN *et al.* durchgeführt, um den LD-LISC-Effekt zu evaluieren.¹¹⁸

Konzentration <i>MeOH:MeOD</i>	Signal Methanol	T ₁ /s Start 300 K	T ₁ /s 60 min 365 nm	T ₁ /s 90 min 365 nm	T ₁ /s nach 15 h
0.4 mM 16 % MeOH	CH ₃	2.39	1.98	1.07	0.84
	OH	4.12	4.05	3.20	2.69
5 mM 33 % MeOH	CH ₃	2.35	1.24	-	-
	OH	2.75	2.54	-	-

¹¹⁷ P. Ziegler, *Topspin 3.x – Advanced NMR Methods User Manual*, Version 001, 2010, Bruker Biospin Corporation, Billerica, USA.

¹¹⁸ S. Megow, H.-L. Fitschen, F. Tuzek, F. Temps, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019** 10 (20), 6048.

3.8 Synthese von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin



Die Synthese erfolgte nach der Literaturangabe von Cheon et al.¹¹⁰

2.31 g (21.4 mmol) 6-amino-2-methylpyridin, 57 mL 25 % Tetramethylammoniumhydroxid und 25 mL Pyridin wurden unter Rühren bei 80 °C mit 3.00 g (28.0 mmol) Nitrosobenzol in 50 mL Pyridin in einem Zeitraum von 45 min versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich von Orange nach Schwarz und wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die organischen Fraktionen wurden mit Toluol (1x 100 mL und 3x 30 mL) extrahiert und mittels MgSO₄ getrocknet.

Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatografisch aufgereinigt (Silica Gel, Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1, R_f = 0.27) und ein rotes Öl 1.97 g (9.99 mmol, 47 %), welches bei 5°C auskristallisiert wurde erhalten.

CHNS: gefunden für Volumenmaterial: C: 72.74%, H: 6.01 %, N: 20.99 %.

C₁₂H₁₁N₃ (197.24 g·mol⁻¹): C: 73.07 %, H: 5.62 %, N: 21.30 %

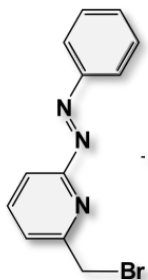
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 2.70 (s, 3H, H_{CH3}), 7.27 (d, 1H, J = 7.4 Hz, H_{py}), 7.50-7.54 (m, 3H, H_{ph}), 7.59 (d, 1H, J = 7.9 Hz, H_{py}), 7.75 (t, 1H, J = 7.7 Hz, H_{py}), 8.02-8.07 (m, 2H, H_{ph}) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300K): δ = 24.2 (q, 1C, C_{CH3}), 110.5 (d, 1C, C_{py}), 123.4 (d, 2C, C_{ph}), 124.7 (d, 1C, C_{py}), 128.9 (d, 2C, C_{ph}), 131.8 (d, 1C, C_{ph}), 138.2 (d, 1C, C_{py}), 152.2 (s, 1C, C_{ph}), 158.4 (s, 1C, C_{py}), 162.6 (s, 1C, C_{py}) ppm.

FT-IR: 3061 (w, arom. C-H Val.), 2923 (w, aliph. C-H Val.), 1590 (s, arom. C=C and C=N deformation), 1433 (s, N=N stretching), 1153 (m, C-H deformation of 2-substituted pyridine), 796 (s, C-H deformation of 3H), 732 (m, C-H deformation of 4H), 686 (s, C-H deformation of 4H) cm⁻¹.

FT-RAMAN: 3065 (w, arom. C-H Val.), 2924 (w, aliph. C-H Val.), 1595, 1492, 1436, 1191, 1145, 987 cm⁻¹

3.9 Synthese von 2-Bromomethyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin



Die Synthese erfolgte nach der Literaturangabe von Goldberg et al.¹⁰⁸

1.50 g (7.63 mmol) 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin wurden in 75 mL Tetrachlormethan gelöst und mit 5.00 g (28.1 mmol) N-Bromosuccinimid sowie 0.80 g (3.32 mmol) Benzolperoxide (BPO) unter Rühren für 6 h gekocht. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur weitere 16 h gerührt und der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft.

Da noch Edukt vorzufinden war wurden weitere 765 mg (3.12 mmol) Benzolperoxide hinzugefügt und für weitere 7 h unter Rühren gekocht, gefolgt von 40 h Rühren bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Celite® filtriert,

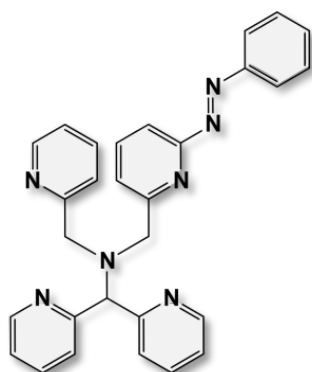
mit 30 mL Tetrachlormethan gewaschen und das Filtrat mit 10 mL einer 0.1 M Natriumcarbonat gewaschen. Die organischen Fraktionen wurden mit Tetrachlormethan extrahiert, mittels MgSO_4 getrocknet und mittels Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatografisch aufgereinigt (Silica Gel, Cyclohexan/Ethylacetat, 5:1, $R_f = 0.25$) um ein rotes Öl 0.796 g (2.89 mmol, 38 %) zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 4.76$ (s, 2H, $\text{H}_{\text{CH}_2\text{Br}}$), 7.45-7.48 (m, 3H, H_{ph}), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_{py}), 7.66 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz, H_{py}), 7.86 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, H_{py}), 7.96-7.99 (m, 2H, H_{ph}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 300K): $\delta = 46.4$ (t, 1C, $\text{C}_{\text{CH}_2\text{Br}}$), 112.6 (d, 1C, C_{py}), 123.8 (d, 2C, C_{ph}), 124.4 (d, 1C, C_{py}), 129.3 (d, 2C, C_{ph}), 132.5 (d, 1C, C_{ph}), 139.5 (d, 1C, C_{py}), 152.3 (s, 1C, C_{ph}), 156.8 (s, 1C, C_{py}), 162.7 (s, 1C, C_{py}) ppm.

FT-IR: 3008 (w, arom. C-H Val.), 2923 (w, aliph. C-H Val.), 1585 (s, arom. C=C and C=N deformation), 1420 (s, N=N stretching), 1144 (m, C-H deformation of 2-substituted pyridine), 991 (s, deformation pyridine), 820 (s, deformation pyridine), 774 (s, C-H deformation of 3H), 740 (m, C-H deformation of 4H), 686 (s, C-H deformation of 4H) 627 (m, C-Br stretching) cm^{-1} .

3.10 Synthese von (E)-N-((6-(phenyldiazenyl)Pyridin-2-yl)methyl)-1,1-di(Pyridin-2-yl)-N-(Pyridin-2-ylmethyl)Methanamine (2-AzoN4Py)



Die Synthese des hexadentaten Liganden erfolgte unter angepasster Route nach GOLDBERG *et al.*¹¹⁰ Zunächst wurde 0.42 g (1.52 mmol) N_3Py und 0.92 g (3.32 mmol) 2-Brommethyl-6-(2-phenyldiazenyl)Pyridin in 70 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit 2.95 g (9.07 mmol) CsCO_3 und 0.68 g (4.53 mmol) NaI versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celite® filtriert und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das viskose orange-braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (neutrales Alox, Dichlormethan/Methanol, 20:1) aufgereinigt und 0.53 g (1.12 mmol, 74 %) eines braunen Öls wurden erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeOD, 300K): $\delta = 8.50$ (ddd, 2H, Py), 8.38 (ddd, 1H, Py), 8.15 (dd, 1H, Py), 8.02 (m, 2H, Ph), 7.83 (m, 6H, Py), 7.75 (m, 2H, Py), 7.60 (m, 3 H, Ph), 7.29 (m, 2H, Py), 7.22 (m, 1H, Py), 5.45 (s, 1H, CH), 4.14 (s, 2H, CH_2), 4.07 (s, 2H, CH_2) ppm.

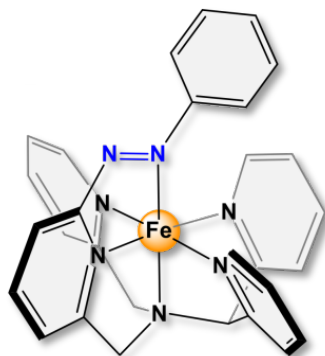
Anmerkung: Verunreinigungen durch Lösungsmittel sind vorzufinden.

MS (ESI): Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_7$:

$[\text{M}+\text{H}]^+$: $m/z = 472.23$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: $m/z = 494.21$

Gefunden $m/z = 472.24$ $m/z = 494.20$

3.11 Synthese des Eisenkomplexes $\text{Fe}[2\text{-AzoN}_4\text{Py}](\text{ClO}_4)_2$



In einem Schlenkkolben wurden 283 mg (0.6 mmol) des Liganden 2-AzoN4Py in 10 ml Methanol mit einer Lösung 103 mg (0.3 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 3 mL Methanol für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeeengt und anschließend mit 2 mL Diethylether versetzt. 35 mg (0.046 mmol, 15 %) eines dunkelgrünen Feststoffes wurden nach 2 Wochen Lagerung bei -18°C im Kühlfach erhalten.

CHNS: gefunden für Volumenmaterial: C: 48.19 %, H: 3.76%, N: 14.40 %.

Soll $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{O}_8$ ($726.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) C: 47.96 %, H: 3.47%, N: 13.50 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 4.66 (d, 1H, $J=18.3 \text{ Hz}$, CH_2), 4.94 (dd, 2H, 24.9, 18.6 Hz, CH_2) 5.20 (d, 1H, $J=18.9 \text{ Hz}$, CH_2) 6.81 (s, 1H, CH), 7.10 (d, 1H, $J=7.9 \text{ Hz}$), 7.19-7.12 (m, 2H), 7.39-7.30 (m, 3H), 7.41 (dd, 1H, $J=5.0, 4.5 \text{ Hz}$), 7.67-7.59 (m, 3H, Py), 7.89-7.82 (m, 1H, Py), 8.01-7.94 (m, 2H, Py), 8.10-8.02 (m, 5H, Phenyl), 8.30 (d, 1H, $J=1.0 \text{ Hz}$, Py), 8.79 (d, 1H, $J=8.2 \text{ Hz}$, Py) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN , 300K): δ = 169.8 ($\text{C}_{\text{q,azopy}}$), 164.6 ($\text{C}_{\text{q,py}}$), 163.7 ($\text{C}_{\text{q,py}}$), 161.5 ($\text{C}_{\text{q,py}}$), 161.2 ($\text{C}_{\text{q,py}}$), 158.4 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 156.2 ($\text{C}_{\text{q,phenyl}}$), 155.9 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 152.2 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 141.6 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 140.1 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 139.5 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 134.0 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 131.2 (2 $\text{C}_{\text{t,py}}$), 77.3 (CH), 69.5 ($\text{CH}_2\text{,Azopy}$), 66.4 (CH_2py) ppm.

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1. Spin-Crossover von Eisen(II)-Komplexen

Im Review *Spin-Crossover Molecules on Surfaces: From isolated Molecules to Ultrathin Films* beschreiben TUCZEK et al. 2021 „Die molekulare Spintronik zielt darauf ab, einzelne oder wenige Moleküle als funktionelle Bausteine für spintronische Anwendungen zu nutzen, die sich direkt auf molekulare Eigenschaften oder Eigenschaften von Grenzflächen zwischen Molekülen und anorganischen Elektroden stützen. Spin-Crossover-Moleküle (SCMs) sind eine der vielversprechendsten Klassen von Kandidaten für die molekulare Spintronik aufgrund ihrer Bistabilität, die sich aus der Existenz von zwei Spinzuständen ergibt, die durch Temperatur, Licht, elektrische Felder usw. reversibel geschaltet werden können.“¹¹⁹

In dieser Arbeit wurden signifikante Beiträge im Forschungsgebiet der Spincrossover-Chemie aufgezeigt, indem die Koordinationsverbindungen $[M(\text{bpz})_2\text{L}]$ mit dem monoanionischen, bidentaten Liganden Dihydrobispirazolylborat (bpz) und den nachfolgenden bidentaten Liganden L (vgl. Tabelle) im Volumenmaterial mit dem Zentralatom Eisen sowie exemplarisch mit Cobalt und Zink chemisch synthetisiert wurden.

Abkürzung für bidentaten Liganden	Ausformulierung für bidentaten Liganden
bipy	2,2'-Bipyridin
me ₂ -bipy	4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin
phen	1,10-Phenanthrolin
me-phen	4-Methyl-1,10-Phenanthrolin
me ₂ -phen	4,7-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin
me ₄ -phen	Tetramethyl-1,10-Phenanthrolinliganden
cl-phen	5-Chlor-1,10-Phenanthrolin
cl ₂ -phen	4,7-Dichlor-1,10-Phenanthrolin
IPSO	Spiro[indoline-phenanthrolinoxazin]

In den Resonanz-RAMAN-Spektren der Fe(II)-Komplexe werden bei niedrigen Temperaturen im HS-Zustand sehr intensive, strukturierte Banden zwischen 400 und 500 cm⁻¹ beobachtet, welche einer kohärenten Zwei-Phononen-Anregung von Metall-Liganden-Streckschwingungen in molekularen Dimeren, die durch π - π -Wechselwirkungen koppeln, zugeschrieben.

¹¹⁹ L. Kipgen, M. Bernien, F. Tuzcek, W. Kuch, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2008141.

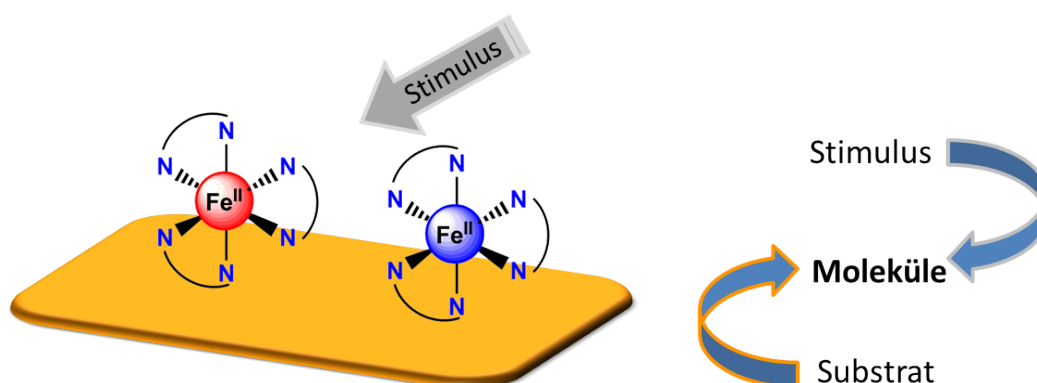


Abbildung 79: Einwirkung eines Stimulus auf die schaltbaren Moleküle $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{L}]$ und die Wechselwirkungen mit dem Substrat. In Rot der paramagnetisch High-Spin Zustand und in Blau der diamagnetisch Low-Spin Zustand.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen im Bereich der **Stimulus-Molekül-Wechselwirkung** (siehe Abb. 79) auf, dass die neuen Komplexe $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})$ mit den bidentaten $\text{L} = 4\text{-Methyl-1,10-Phenanthrolin}$, $5\text{-Chlor-1,10-Phenanthrolin}$, $4,7\text{-Dichlor-1,10-Phenanthrolin}$, $4,7\text{-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin}$ und $\text{Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin}$ mittels physikalischer Gasphasendeponierung (PVD) als dünne Filme auf Glas bei moderaten Temperaturen und Niederdruck abzuscheiden sind und die temperatur- sowie lichtinduzierte Spinschaltung durch UV/VIS-Spektralphotometrische Untersuchungen detektiert werden kann. Obwohl die Koordinationsverbindungen $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{me}_2\text{-phen})]$ und $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{cl}_2\text{-phen})]$ im Volumenmaterial und im Einkristall, bedingt durch intermolekulare $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen im aromatischen System der koordinierten Liganden $4,7\text{-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin}$ bzw. $4,7\text{-Dichlor-1,10-Phenanthrolin}$, keinen thermischen Spincrossover aufzeigen, können durch die Dünnschichtpräparation mittels PVD die kooperativen Effekte reduziert werden. Die Studie der ligandengetriebenen, lichtinduzierten Spinschaltung mit dem photoschaltbaren Liganden Spirooxazin (IPSO) zeigte auf, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{IPSO})]$ bei der Gasphasendeponierung unter Ultrahochvakuum leider nicht intakt bleibt. Um die Faszination der Spinschaltung von Koordinationsverbindungen für Schulen und Schülerlabore experimentell zugänglich zu machen, wurde im Rahmen der Kooperation im Sonderforschungsbereich 677 mit Julian Rudnik, Dr. Stefan Schwarzer und Prof. Ilka Parchmann die Synthese und didaktische Reduktion von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(4\text{-methyl-1,10-phenanthrolin})]$ realisiert, um die grundlegenden Phänomene Farbigkeit und Magnetismus anhand einer SCO-Koordinationsverbindung aufzuzeigen.

Weitere Ergebnisse dieser Arbeit zeigen im Bereich der **Substrat-Molekül-Wechselwirkung** auf, dass Mono- und Doppellagen von $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ im direkten Kontakt mit dem Substrat $\text{Au}(111)$ zu $[\text{Fe}(\text{bpz})_2]$ und phen fragmentieren. Den Einfluss der Substrat-Molekül-Interaktion konnte von den Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe Prof. Kuch (Röntgenabsorptionsspektroskopie an der FU Berlin) und Arbeitsgruppe Prof. Berndt (Rastertunnelmikroskop an der CAU Kiel) durch die Verwendung der Substrate $\text{Au}(111)$, $\text{Bi}(111)$, $\text{GaAs}(110)$ bis hin zu hoch orientierten pyrolytischen Graphit (engl. Highly oriented

pyrolytic graphite (HOPG)) untersucht werden. Die thermische und lichtinduzierte Spinschaltung in intakte Submonolagen des SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2\text{phen}]$ wurde erfolgreich auf HOPG röntgenspektroskopisch aufgezeigt. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnten zwischenzeitlich neue Strategien zur molekularen Modellierung, zu der Optimierung der Substrat-Molekül Wechselwirkungen und der Spinschaltung in dünnen Filmen auf Oberflächen entwickelt werden.

So zeigt Sascha Ossinger et al. 2019 durch NEXAFS-Studien auf, dass die in $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{L})]$ mit den Liganden $\text{L} = \text{me}_2\text{-phen}$, $\text{me}_2\text{-bipy}$ und $\text{tbu}_2\text{-bipy}$ der High-Spin Zustand aufgrund von CH-Wechselwirkungen der Methylgruppen mit dem HOPG stabilisiert bzw. eingefroren wird.¹²⁰ Die Einflüsse von kooperativen Effekten durch $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen untersuchten Sascha Ossinger et al. 2020 anhand der polymorphen Modifikationen des neuen SCO-Komplexes $[\text{Fe}\{\text{H}_2\text{B}(\text{pz})(\text{pypz})\}_2]$ ($\text{pz} = \text{pyrazole}$, $\text{pypz} = \text{pyridylpyrazol}$), welcher einen neuen monoanionischen, tridentaten Liganden aufweist.¹²¹ Die Arbeitsgruppe von Prof. Kuch zeigte mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie in der Studie „*Evolution of cooperativity in the spin transition of an iron(II) complex on a graphite surface*“ 2018 auf, dass 0,35 bis 10 Monolagen des SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{bipy})]$ auf HOPG in Submonolagen zunächst antikooperative Effekte aufzeigen, wohingegen mit wachsender Schichtdicke kooperative Spincrossover-Eigenschaften beobachtbar sind.¹²² Jan Grunwald et al. veröffentlichten 2023 den neuen vakuumdeponierbaren Komplex $[\text{Fe}(\text{pypypyr})_2]$ mit dem monoanionischen Liganden Bipyridylpyrrolid und einem Low-Spin Zustand bis 510 K. Entgegen der Erwartungen zum LIESST-Effekt zeigt der lichtinduzierte metastabile High-Spin Zustand eine Halbwertszeit von mehreren Stunden, was eine vielversprechende Perspektive für die Entwicklung eines Datenspeicher bei Raumtemperatur ermöglichen könnte.¹²³

Im Review „*The Influence of the Substrate on the Functionality of Spin Crossover Molecular Materials*“ berichten Dowben et al. 2023 über die Verwendung von den halbleitenden Substraten MoS_2 , WSe_2 und HfS_2 mit einer verringerten Substrat-Molekül Wechselwirkung.¹²⁴ Die Forschung von Wulfhekel et al. zeigte 2023, dass der SCO-Komplex $[\text{FeII}(\text{Pyrz})_2]$ ($\text{Pyrz} = 3,5\text{-dimethyl-pyrazolylborate}$) durch die ferromagnetische Oberfläche von Cobalt auf Gold $\text{Co}/\text{Au}(111)$ die Austauschwechselwirkungen der High-Spin Moleküle beeinflusst.¹²⁵

¹²⁰ S. Ossinger, L. Kipgen, H. Naggert, M. Bernien, A. Britton, F. Nickel, L. Arruda, I. Kumberg, T. Engesser, E. Golias, C. Näther, F. Tuczek, W. Kuch, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2020**, 32, 114003.

¹²¹ S. Ossinger, C. Näther, A. Buchholz, M. Schmidtman, S. Mangelsen, R. Beckhaus, W. Plass, F. Tucze, *Inorg. Chem*, **2020**, 59, 7966.

¹²² L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll, F. Radu, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek and W. Kuch *Nat. Commun.* **2018**, 9, 2984

¹²³ J. Grunwald, J. Torres, A. Buchholz, C. Näther, L. Kämerer, M. Gruber, S. Rohlf, S. Thakur, H. Wende, W. Plass, W. Kuch, F. Tuczek, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 7361.

¹²⁴ S. Yazdani, J. Phillips, T.K. Ekanayaka, R. Cheng, P.A. Dowben, *Molecules* **2023**, 28, 3735.

¹²⁵ H. Chen, H.-H. Yang, T. Frauhammer, H. You, Q. Sun, P. Nagel, S. Schuppler, A. B. Gaspar, J. A. Real, W. Wulfhekel, *Small* **2023**, 19, 2300251.

4.2. Lichtinduzierte Spinschaltung in Lösung

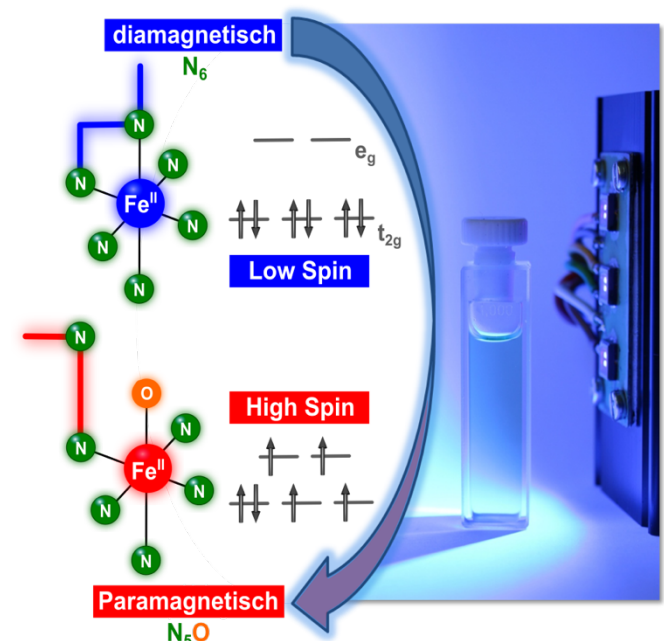


Abbildung 80: Konzept des Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSS) mit dem diamagnetischen Low-Spin Zustand der mittels Belichtung in den paramagnetische High-Spin Zustand überführt werden soll.

In dieser Arbeit wurden erste Syntheseschritte und die molekulare Modellierung für die Anwendung der lichtinduzierten Spinschaltung in Lösung (engl. Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching LD-CISSS) anhand des azophenylfunktionalisierten Ligand 2-AzoN4Py und des resultierenden Eisen(II)-Komplexes $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})](\text{X})_2$ mit $\text{X} = \text{BF}_4$ oder ClO_4 beschrieben. Entgegen der Erwartung koordiniert die Azofunktion und bildet einen stabilen Low-Spin Komplex. Trotz intensiver Belichtung mittels LED-Licht der Wellenlänge von 365nm, für die lichtinduzierte *trans-cis* Isomerisierung, konnte der Low-Spin Komplex $\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-AzoN4Py})(\text{ClO}_4)_2$ nicht in den

paramagnetischen High-Spin Zustand überführt werden, es konnten keine signifikanten Veränderungen im UV/Vis-Spektrum und im Evans-NMR beobachtet werden.

Zwischenzeitlich wurde der azofunktionalisierte, pentadentate Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(3\text{-AzoN4Py})(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ von Leonie Fitschen synthetisiert und in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Temps mittels ultraschneller Spektroskopie vermessen. Die Ergebnisse zum ligandengetriebenen, lichtinduzierten Spinschaltung "*Ultrafast Photodynamics of an Azopyridine-Functionalized Iron(II) Complex: Implications for the Concept of Ligand-Driven Light-Induced Spin Change*" wurden 2019 veröffentlicht. Die Femtosekundenspektroskopie am Low-Spin Komplex zeigen auf, dass eine LASER-Puls mit 312nm zu einer Anregung des $\pi\text{-}\pi^*$ -Zustandes des Azopyridin führt, gefolgt von einem ultraschnellen Intersystem-Crossing (ISC), welcher zu einem metastabilen ^5T -Zustand am Zentralatom Eisen(II) führt. Der High-Spin relaxiert anschließend innerhalb von ca. 3ns in den Low-Spin Grundzustand.¹¹⁷

Kim Fischer et al. zeigten mittels Evans NMR in "*Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS) of a nonheme-iron complex*" 2022, dass die lichtgetriebene, koordinationsinduzierte Spinschaltung von $[\text{Fe}(\text{azpy-trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ teilweise in Lösung erfolgt.¹²⁶

¹²⁶ K. Fischer, J. Krahmer, F. Tuczek, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 77, 4-5, **2022**, 299.

5. Geräte und Methoden

Luft- und wasserempfindliche Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Stickstoff nach der Schlenktechnik durchgeführt und die Handhabung bzw. Lagerung der empfindlichen Chemikalien erfolgte in der Glovebox der Fa. M. Braun Labmaster 130. Alle Feinchemikalien wurden von Sigma-Aldrich oder abcr bezogen und ohne Aufreinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden nach Bedarf unter Stickstoffatmosphäre entgast und über folgenden Substanzen getrocknet:

Lösungsmittel (<i>alphabetisch geordnet</i>)	Trocknungsmittel
Dichlormethan	Calciumhydrid
Diethylether	Lithiumaluminiumhydrid
Ethanol	Natrium
Methanol	Magnesium
<i>n</i> -Hexan	Calciumhydrid
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid
Toluol	Calciumhydrid

5.1 Physikalische Gasphasendeponierung (PVD)

Die Koordinationsverbindungen der Klasse $[M(bpz)_2L]$ wurden aus dem Volumenmaterial mithilfe eines modifizierten Sublimationsfinger in einem Schlenkkolben auf ein Substrat gedampft. Als Substrate wurde Quarzglas für die UV/Vis-Spektroskopie verwendet und in eine selbstgebaute Aluminiumhalterung (siehe Abbildung 5.1. rechts) zum Bedampfen eingespannt. Die Gasphasendeponierung erfolgte unter reduziertem Druck einer Drehschieberpumpe an der Schlenklinie von $\sim 10^{-2}$ mbar und als Heizquelle wurde ein Ölbad von 150-190°C verwendet.

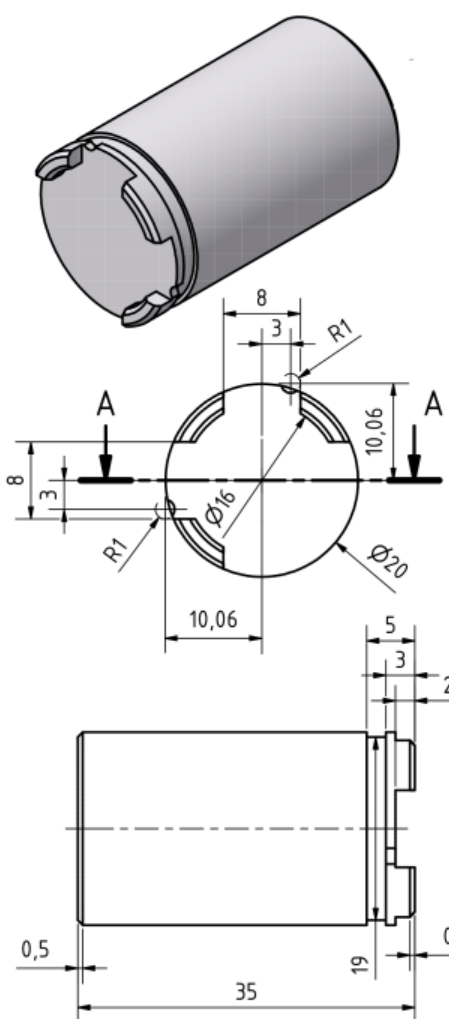


Abb 5.1.: Sublimationsapparatur (links) mit Probenhalter und die technische Zeichnung des Probenhalters(rechts).³³

5.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die temperaturabhängigen Absorptionsspektren der dünnen Filme auf Glas oder Volumenmaterial in Kaliumbromid (KBr) verpresst wurden mit dem Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spektrometer der Fa. Varian mit einer spektralen Auflösung von 1 nm und dem Konti-Kryostaten der Fa. CryoVac gemessen. Zur Kontrolle und Regulation der Temperatur, Heizrate und des Kühlmittelflusses wurde die Messeinheit TIC 304 MA der Fa. CryoVac verwendet. Der Konti-Kryostaten besitzt zwei Temperaturdetektionen: An der Probenhalterung und im Wärmetauscher. Die Regelung zwischen Temperatur und Start der Messung wurde manuell durchgeführt.

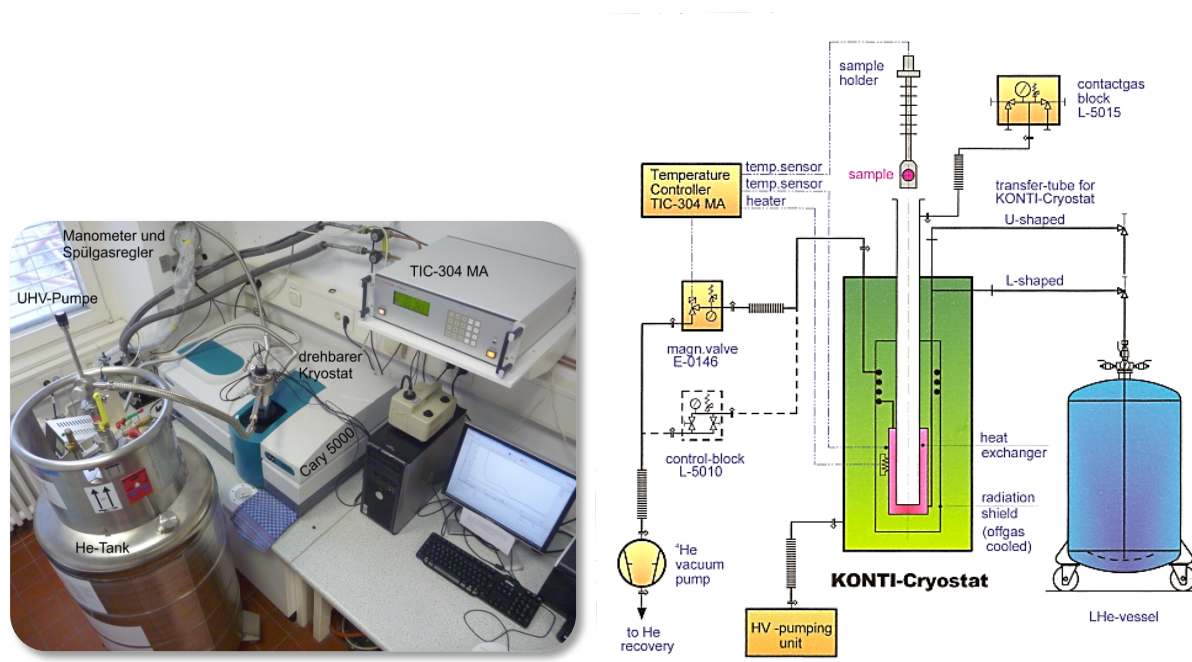


Abb 5.2: Aufbau des Konti-Kryostaten-Systems am Cary 5000 UV/Vis-Spektrometer (links) und der schematische Aufbau des Konti-Kryostaten-Systems.

Der Messaufbau umfasst Kühlmitteltank, Turbopumpenpumpe, Manometer, Magnetventil, TIC 304 MA und Konti-Kryostaten mit vergoldeter Messlanze. Die Messlanze trägt die Probenhalterung und fasst runde Probenröhrer mit 12-15 mm Durchmesser. Als Kühlmittel wurde für Messungen im Bereich von 300 K - 80 K flüssiger Stickstoff und von 80 -10 K flüssiges Helium verwendet. Die Absorptionsspektren in Lösung erfolgten bei Raumtemperatur im Doppelspaltmodus mit Referenzprobe in einer Quarzglasküvette von 1 cm Durchmesser.

5.3 Belichtungsquellen

Für die Belichtungsexperimente wurden kompakte, schmalbandige LED-Lichtquellen der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions verwendet. Es wurden die Wellenlängen 365 nm NC4U133A(T) der Fa. Nichia mit 3.6 W, 440 nm VL440-Emitter der Fa. Roithner LASER-Technik mit 1.05 W, 519 nm LXML-PM01-0080 der Fa. Philips Lumileds mit 145 lm, 617 nm und 810 nm APG2C1-810 der Fa. Roithner LASER-Technik mit 90 mW verwendet.

5.4 Infrarotspektroskopie

Die FT-MIR-Spektren wurden am ALPHA-P FT-IR-Spektrometer mit Platin ATR der Fa. Bruker in einem Bereich von 375 bis 4000 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 1.5 cm^{-1} aufgenommen. Luftempfindliche Probe wurden in KBr verpresst und am IR Vertex70 der Fa. Bruker vermessen. Die temperaturabhängigen FT-FIR-Spektren wurden am IFS v66/S FT-IR Spektrometer der Fa. Bruker in einem Bereich von 130 bis 500 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 0.5 cm^{-1} im Einstrahlmodus aufgenommen. Die kristallinen Proben wurden in Rubidiumiodid (RbI) verdünnt, gemörsert, als Pille verpresst und in eine Probenhalterung mit RbI-Fenstern eingespannt. Die temperaturabhängigen Spektren erfolgten unter reduzierterem Druck und geschlossenem Heliumkühlkreislauf.

5.5 RAMAN-Spektroskopie

Die FT-RAMAN-Spektren wurden am NIR-Fourier-Transform-RAMAN-Spektrometer IFS66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Fa. Bruker in einem Bereich von 0 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 0.5 cm^{-1} aufgenommen. Als Strahlungsquelle für die Anregung wurde ein 350 mW Nd:YAG LASER mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm der Fa. Adlas eingesetzt. Die temperaturabhängigen Resonanz-RAMAN-Spektren wurden an einem XY-Vielkanal-RAMAN-Spektrometer der Fa. Dilor mit Dreifachmonochromator, CCD-Detektor, 30 mW Ar^+/Kr^+ -LASER der Fa. Spectra Physics mit den bevorzugten Anregungsquelle von 514 nm und 647 nm bzw. Schmalband-LASER der mit 642 nm vermessen. Die mikrokristallinen Proben wurden dazu mit trockenem Kaliumbromid verdünnt, gemörsert, verpresst und in Fenstern von $\Delta\hat{\nu} = 400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich von $\hat{\nu} = 90\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von 0.5 cm^{-1} aufgenommen.

5.6 Mößbauerspektroskopie

Die ^{57}Fe -Mößbauerspektren wurden an einem selbst konstruierten Spektrometer mit linearer Transmissionsgeometrie und Antrieb Mößbauer Drive System MR260A und Mößbauer Velocity Transducer MVT-1000 der Fa. Wissenschaftliche Elektronik GmbH durchgeführt. Als radioaktive Strahlungsquelle wurde $^{57}\text{Cobalt}$ in einer Rhodiummatrix mit einer Anfangsaktivität von 25 mCi verwendet. Alle Verschiebungen sind relativ zu α -Eisen angegeben. Die Tieftemperaturspektren wurden unter Verwendung einer Temperaturregelung ITC502 und Kryostaten CF506 der Fa. Oxford Instruments durchgeführt.

5.7 Elementaranalysen

Die CHNS-Elementaranalysen für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel wurden mit einem CHNS-O-Elementaranalysator EURO EA 3000 Series der Fa. Euro Vetro durchgeführt. 2-3 mg der Volumenproben wurden hierzu in ein Zinntöpfchen gegeben (2-3 mg) und anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt. Zur Bestimmung des Chloridgehaltes wurde die Kolbenverbrennungsmethode nach Schöniger verwendet.¹²⁷ Der Chloridgehalt wurde potentiometrisch mit Silbernitrat unter Titration mittels eines E536-Potentiograph der Fa. Metrohm und unter Verwendung von ionenselektiven Elektroden bestimmt.

5.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessung

Die temperaturabhängige, magnetische Suszeptibilität der mikrokristallinen Substanzen wurde am Quantum Design PPMS-9T mit DC-Magnetisierung unter einer Feldstärke von 1 T und im Temperaturbereich von 300-2 K mit einer Kühlrate von 1 K/min aufgenommen. Wahlweise wurde eine Aufwärmung auf 300 K als ganzer Zyklus durchgeführt, um Hystereseeffekte zu studieren. Die Messdaten wurden mit Hilfe der Pascal-Konstanten um den diamagnetischen Anteil korrigiert und anschließend als $\chi_M T$ vs. T oder μ_{eff} vs. T aufgetragen. Dabei gelten folgende Gleichungen:

$$\chi_{M(para)} = \frac{\frac{DC}{T} \cdot M - \chi(dia)}{m}$$

Mit dem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} :

$$\mu_{eff} = 2.82 \cdot \sqrt{\chi_{M(para)} \cdot T}$$

Und dem theoretischem magnetischem Moment μ_{theo} :

$$\mu_{theo} = \sqrt{4S(S+1)}$$

Die Übergangstemperaturen zwischen den Spinzuständen wurden mittels Boltzmann-Fit bestimmt.

¹²⁷ W. Schöniger, *Microchimica Acta* **1955**, 43, 123–129; W. Schöniger, *Microchimica Acta* **1956**, 44, 869–876.

5.9 NMR-Spektroskopie

Für Proben in flüssigem Medium wurde ein Bruker AVANCE III HD Pulse Fourier Transform Spektrometer ausgestattet mit dem Cryo-Probenkopf Prodigy BBO400S1 BB-H&F-D-05-Z bei den Frequenzen 400.13 MHz (^1H), 100.62 MHz (^{13}C), 376.50 (^{19}F), 161.98 MHz (^{31}P), 128.38 (^{11}B) und 40.56 MHz (^{15}N) verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) ist in ppm angegeben und die Referenzierung wurde anhand des Lösungsmittelsignals bei 5.32 ppm für CD_2Cl_2 oder TMS ($\delta^1\text{H} = 0$ ppm) durch den wissenschaftlichen Mitarbeiter Dr. Jan Krahmer durchgeführt. Das magnetische Moment in Lösung wurde nach der Methode von EVANS unter der Verwendung eines zwei Kammer NMR-Tubes mithilfe von Tetramethylsilan bzw. *tert*-Butylalkohol durchgeführt.¹²⁸

5.10 Einkristallstrukturanalytik und Röntgenpulverdiffraktometrie

Einkristalle wurden entweder aus der Mutterlauge oder durch Eindiffusion von Lösungsmitteln erhalten. Die erhaltenden Kristalle wurden mit einem Image Plate Diffraction System der Fa. STOE & CIE unter Verwendung einer Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen und die Lösung der Strukturen erfolgte mit SHELXS-97¹²⁹ bzw. SHELXL-2014. Alle Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und mit $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (C) verfeinert. Die Röntgendiffraktometrie an mikrokristallinen Substanzen aus der Synthese wurde an einem X'PERT PRO PANalytical unter Verwendung einer Göbel-Spiegels, eines PIXcel-Detektors und Cu-K_α Strahlung

5.11 EPR-Spektroskopie

EPR-Spektren wurden mithilfe des wissenschaftlichen Mitarbeiters Dr. Jan Krahmer am X-Band Bruker EMXplus Spektrometer ausgestattet mit einer PremiumX Mikrowellenbrücke und einer Bruker high-q X-Band Cavity. Für Tieftemperaturmessungen mit flüssigem Stickstoff wurde ein Oxford Instrument ESR 900 Helium Cryostat mit Oxford ITC-4 Temperaturkontroller (4 - 25 K) bzw. ein WG-853-B-Q Suprasil 150 mL Dewar von Wilmad verwendet. Die Proben wurden als Lösung (200 μL) in einer 1 mm Quarzrohr vermessen und die EPR-Daten mithilfe des Bruker Xenon 1.0 Softwarepaketes verarbeitet.

¹²⁸ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003-2005.

¹²⁹ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, 64, 112.

5.12 DFT-Kalkulationen

Alle Rechnungen wurden mit Gaussian09¹³⁰ auf einem NEC-SX-9-Vektorrechnersystem durchgeführt. Die Geometrieoptimierung aller Strukturen wurde zuerst mit Avogadro 1.1.1 per Kraftfeldmethode mit einem UFF-Kraftfeld voroptimiert.¹³¹ Dann mit dem Hybridfunktional UB3LYP¹³² und dem double-zeta-Basissatz 3-21G¹³³ die Geometrie optimiert. Diese Ergebnisse wurden mit dem reinen Dichtefunktional BP86¹³⁴ und der triple-zeta-Basis TZVP¹³⁵ für eine endgültige Geometrieoptimierung, Orbital- und Frequenzberechnung verwendet. Die Frequenzanalyse und Orbitaldarstellung erfolgte mit Gabedit 2.4.7.¹³⁶

¹³⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 09, Revision D.01, **2009**.

¹³¹ <http://avogadro.openmolecules.net>

¹³² S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200–1211; A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chemical Physics Letters* **1989**, 157, 200–206.

¹³³ J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 939–947; K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry* **1987**, 8, 861–879; K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry* **1987**, 8, 880–893; K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry* **1986**, 7, 359–378; M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2797–2803, W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5039–5048.

¹³⁴ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.

¹³⁵ A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97; A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100.

¹³⁶ A.-R. Allouche, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, 32, 174–182.

6. Anhang

6.1 Kristallstrukturdaten [Zn(bpz)₂phen]

Identification code	felix86	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ B ₂ N ₁₀ Zn	
Formula weight	539.52	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.4591(10) Å	α = 90°.
	b = 16.0990(7) Å	β = 121.533(4)°.
	c = 10.6076(6) Å	γ = 90°.
Volume	2541.3(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.410 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.001 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.31 to 27.00°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	10361	
Independent reflections	2765 [R(int) = 0.0305]	
Completeness to theta = 27.00°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2765 / 0 / 168	
Goodness-of-fit on F ²	1.085	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0842	
R indices (all data)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0884	
Largest diff. peak and hole	0.222 and -0.219 e.Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. A numerical absorption correction swas performed (Tmin/max: 0.8054/0.9110). The comple is located around a 2-fold rotation axis.

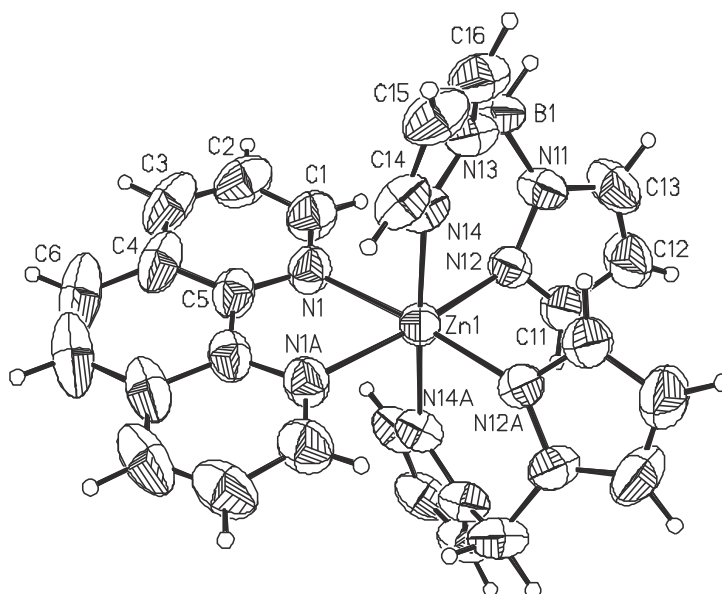


Table 6.1.1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5000	7599(1)	7500	47(1)
N(1)	4298(1)	8688(1)	6097(2)	56(1)
C(1)	3639(2)	8681(2)	4692(3)	69(1)
C(2)	3299(2)	9403(2)	3851(4)	84(1)
C(3)	3626(2)	10144(2)	4497(4)	91(1)
C(4)	4307(2)	10187(2)	5991(4)	76(1)
C(5)	4636(2)	9431(1)	6741(3)	56(1)
C(6)	4676(3)	10941(2)	6787(5)	109(1)
N(11)	4304(1)	6349(1)	4888(2)	60(1)
N(12)	4163(1)	6667(1)	5937(2)	52(1)
C(11)	3714(2)	6088(2)	6182(3)	64(1)
C(12)	3549(2)	5407(2)	5298(4)	87(1)
C(13)	3939(2)	5596(2)	4513(4)	83(1)
B(1)	4746(2)	6851(2)	4199(3)	69(1)
N(13)	5701(1)	7133(1)	5411(2)	58(1)
N(14)	5877(1)	7582(1)	6621(2)	55(1)
C(14)	6743(2)	7801(2)	7300(3)	63(1)
C(15)	7122(2)	7514(2)	6524(3)	73(1)
C(16)	6448(2)	7095(2)	5346(3)	70(1)

Tab. 6.1.2. Bond lengths [Å] and angles [°].

Zn(1)-N(12)	2.1454(18)	Zn(1)-N(14A)	2.1704(18)
Zn(1)-N(12A)	2.1454(18)	Zn(1)-N(1A)	2.2101(19)
Zn(1)-N(14)	2.1704(18)	Zn(1)-N(1)	2.2101(19)
N(12)-Zn(1)-N(12A)	91.24(10)	N(14)-Zn(1)-N(1A)	91.82(7)
N(12)-Zn(1)-N(14)	90.43(7)	N(14A)-Zn(1)-N(1A)	89.34(7)
N(12A)-Zn(1)-N(14)	88.55(7)	N(12)-Zn(1)-N(1)	96.92(7)
N(12)-Zn(1)-N(14A)	88.55(7)	N(12A)-Zn(1)-N(1)	171.59(8)
N(12A)-Zn(1)-N(14A)	90.43(7)	N(14)-Zn(1)-N(1)	89.34(7)
N(14)-Zn(1)-N(14A)	178.54(11)	N(14A)-Zn(1)-N(1)	91.82(7)
N(12)-Zn(1)-N(1A)	171.59(7)	N(1A)-Zn(1)-N(1)	75.01(10)
N(12A)-Zn(1)-N(1A)	96.92(7)		
N(1)-C(1)	1.323(3)	C(4)-C(5)	1.402(3)
N(1)-C(5)	1.350(3)	C(4)-C(6)	1.426(5)
C(1)-C(2)	1.394(4)	C(5)-C(5A)	1.438(5)
C(2)-C(3)	1.347(5)	C(6)-C(6A)	1.334(8)
C(3)-C(4)	1.399(5)	C(3)-C(4)-C(6)	124.4(3)
C(1)-N(1)-C(5)	118.1(2)	C(5)-C(4)-C(6)	118.6(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.8(3)	N(1)-C(5)-C(4)	122.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.2(3)	N(1)-C(5)-C(5A)	117.61(13)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)	C(4)-C(5)-C(5A)	119.68(18)
C(3)-C(4)-C(5)	117.0(3)	C(6A)-C(6)-C(4)	121.61(19)
N(11)-C(13)	1.329(3)	B(1)-N(13)	1.549(4)
N(11)-N(12)	1.358(2)	N(13)-C(16)	1.341(3)
N(11)-B(1)	1.541(4)	N(13)-N(14)	1.361(3)
N(12)-C(11)	1.328(3)	N(14)-C(14)	1.337(3)
C(11)-C(12)	1.372(4)	C(14)-C(15)	1.379(4)
C(12)-C(13)	1.356(4)	C(15)-C(16)	1.365(4)
C(13)-N(11)-N(12)	109.0(2)	C(16)-N(13)-N(14)	109.1(2)
C(13)-N(11)-B(1)	128.0(2)	C(16)-N(13)-B(1)	126.7(2)
N(12)-N(11)-B(1)	122.7(2)	N(14)-N(13)-B(1)	123.6(2)
C(11)-N(12)-N(11)	105.83(19)	C(14)-N(14)-N(13)	106.4(2)
N(12)-C(11)-C(12)	111.2(2)	N(14)-C(14)-C(15)	110.5(2)
C(13)-C(12)-C(11)	104.3(2)	C(16)-C(15)-C(14)	105.0(2)
N(11)-C(13)-C(12)	109.6(2)	N(13)-C(16)-C(15)	109.0(2)
N(11)-B(1)-N(13)	110.5(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, y, -z+3/2$

Table 6.1.3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	50(1)	43(1)	43(1)	0	22(1)	0
N(1)	55(1)	51(1)	53(1)	5(1)	23(1)	3(1)
C(1)	65(2)	72(2)	57(2)	11(1)	23(1)	9(1)
C(2)	74(2)	99(2)	71(2)	34(2)	34(2)	21(2)
C(3)	81(2)	79(2)	115(3)	51(2)	52(2)	24(2)
C(4)	74(2)	52(1)	112(2)	25(1)	55(2)	12(1)
C(5)	55(1)	46(1)	74(2)	6(1)	39(1)	5(1)
C(6)	104(3)	44(1)	174(4)	20(2)	70(3)	9(2)
N(11)	64(1)	68(1)	51(1)	-13(1)	34(1)	-6(1)
N(12)	58(1)	52(1)	49(1)	-5(1)	31(1)	-4(1)
C(11)	74(2)	61(1)	66(2)	-9(1)	43(1)	-15(1)
C(12)	110(3)	63(2)	108(2)	-24(2)	70(2)	-29(2)
C(13)	94(2)	75(2)	88(2)	-39(2)	53(2)	-20(2)
B(1)	67(2)	98(2)	44(1)	-3(1)	31(1)	-6(2)
N(13)	59(1)	72(1)	50(1)	8(1)	32(1)	3(1)
N(14)	52(1)	63(1)	48(1)	8(1)	26(1)	0(1)
C(14)	56(1)	69(2)	58(1)	17(1)	26(1)	-3(1)
C(15)	54(1)	95(2)	75(2)	28(2)	37(1)	7(1)
C(16)	66(2)	88(2)	66(2)	18(1)	43(2)	14(1)

Table 6.1.4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

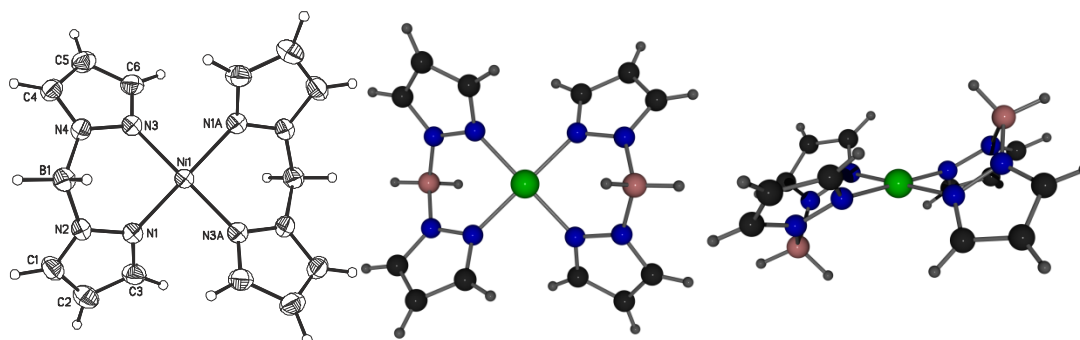
	x	y	z	U(eq)
H(1)	3393	8173	4246	83
H(2)	2851	9372	2855	100
H(3)	3399	10630	3950	109
H(6)	4458	11445	6300	130
H(11)	3534	6138	6863	77
H(12)	3241	4925	5248	104
H(13)	3950	5251	3819	100
H(1A)	4381	7334	3693	83
H(1B)	4782	6511	3476	83
H(24)	7046	8106	8173	76
H(15)	7710	7589	6753	88
H(16)	6497	6825	4617	83

6.2 Kristallstrukturdaten [Ni(bpz)₂]

Identification code	felix115	
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₆ B ₂ N ₈ Ni	
Formula weight	352.66	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 14.4322(6) Å	α = 90°.
	b = 6.2407(3) Å	β = 90°.
	c = 17.4577(7) Å	γ = 90°.
Volume	1572.36(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.490 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.243 mm ⁻¹	
F(000)	728	
Crystal size	0.05 x 0.12 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.73 to 27.95°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -8 ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	14353	
Independent reflections	1880 [R(int) = 0.0430]	
Completeness to theta = 27.95°	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1880 / 0 / 107	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0809	
R indices (all data)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0845	
Extinction coefficient	0.017(2)	
Largest diff. peak and hole	0.429 and -0.368 e.Å ⁻³	

Remarks

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model. A numerical absorption correction was performed ($T_{\text{min}}/\text{max} = 0.6419/0.8593$).



Tab 6.2.1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5000	0	5000	27(1)
N(1)	5579(1)	311(2)	4032(1)	31(1)
N(2)	5096(1)	816(2)	3389(1)	30(1)
C(1)	5689(1)	1288(3)	2828(1)	38(1)
C(2)	6581(1)	1080(3)	3102(1)	42(1)
C(3)	6481(1)	461(3)	3855(1)	36(1)
B(1)	4023(1)	876(3)	3425(1)	33(1)
N(3)	4173(1)	2264(2)	4774(1)	30(1)
N(4)	3807(1)	2530(2)	4064(1)	30(1)
C(4)	3335(1)	4375(2)	4045(1)	34(1)
C(5)	3395(1)	5347(2)	4750(1)	37(1)
C(6)	3927(1)	3971(2)	5190(1)	35(1)

Table 6.2.2. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$].

Ni(1)-N(3A)	1.8914(12)	Ni(1)-N(1A)	1.8949(13)
Ni(1)-N(3)	1.8914(12)	Ni(1)-N(1)	1.8949(13)
N(3A)-Ni(1)-N(3)	180.00(7)	N(3A)-Ni(1)-N(1)	89.09(5)
N(3A)-Ni(1)-N(1A)	90.91(5)	N(3)-Ni(1)-N(1)	90.91(5)
N(3)-Ni(1)-N(1A)	89.09(5)	N(1A)-Ni(1)-N(1)	180.0
N(1)-C(3)	1.3413(19)	B(1)-N(4)	1.552(2)
N(1)-N(2)	1.3578(17)	N(3)-C(6)	1.3372(19)
N(2)-C(1)	1.3345(19)	N(3)-N(4)	1.3584(17)
N(2)-B(1)	1.5492(19)	N(4)-C(4)	1.3376(18)
C(1)-C(2)	1.380(2)	C(4)-C(5)	1.375(2)
C(2)-C(3)	1.378(2)	C(5)-C(6)	1.385(2)
C(3)-N(1)-N(2)	106.97(12)	C(6)-N(3)-N(4)	107.17(12)
C(1)-N(2)-N(1)	109.21(12)	C(4)-N(4)-N(3)	109.01(12)
C(1)-N(2)-B(1)	131.65(14)	C(4)-N(4)-B(1)	131.06(13)
N(1)-N(2)-B(1)	119.05(12)	N(3)-N(4)-B(1)	119.80(11)
N(2)-C(1)-C(2)	108.83(14)	N(4)-C(4)-C(5)	109.00(14)
C(3)-C(2)-C(1)	105.02(13)	C(4)-C(5)-C(6)	104.98(13)
N(1)-C(3)-C(2)	109.96(14)	N(3)-C(6)-C(5)	109.84(15)
N(2)-B(1)-N(4)	104.23(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1, -y, -z+1$

Table 6.2.3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ni(1)	27(1)	32(1)	23(1)	2(1)	2(1)	5(1)
N(1)	30(1)	35(1)	27(1)	2(1)	1(1)	4(1)
N(2)	31(1)	35(1)	24(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(1)	43(1)	42(1)	28(1)	3(1)	7(1)	-1(1)
C(2)	38(1)	50(1)	37(1)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(3)	29(1)	44(1)	35(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
B(1)	33(1)	36(1)	30(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
N(3)	30(1)	33(1)	27(1)	1(1)	1(1)	4(1)
N(4)	29(1)	31(1)	30(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
C(4)	30(1)	33(1)	39(1)	8(1)	2(1)	5(1)
C(5)	36(1)	30(1)	45(1)	0(1)	4(1)	6(1)
C(6)	34(1)	36(1)	34(1)	-3(1)	4(1)	4(1)

Table 6.2.4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5524	1700	2322	45
H(2)	7143	1312	2831	50
H(3)	6977	182	4198	43
H(1B1)	3742	-711	3570	39
H(2B1)	3731	1393	2872	39
H(4)	3012	4924	3613	41
H(5)	3129	6673	4901	44
H(6)	4092	4206	5710	41

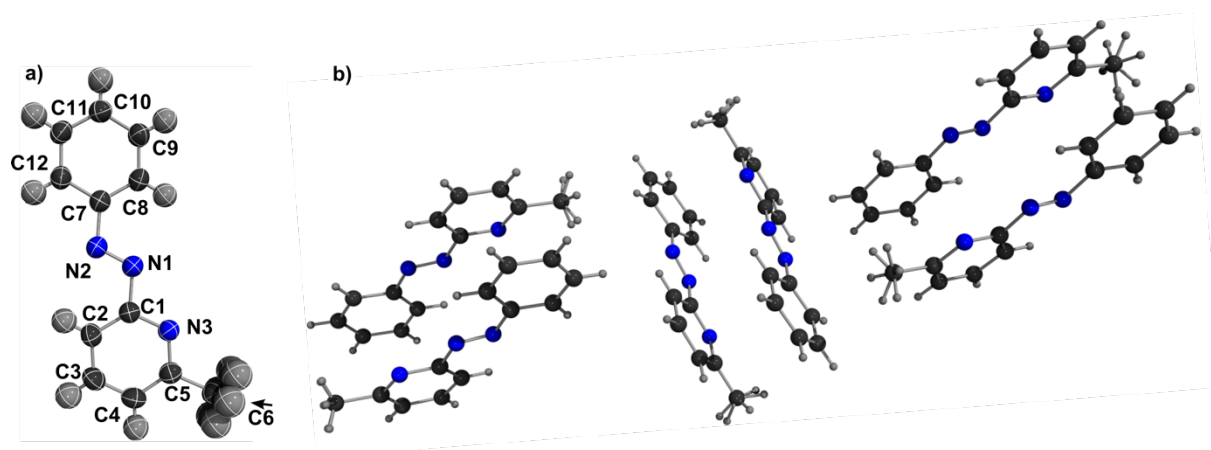
6.3 Kristallstrukturdaten von 2-Methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridin

Table 6.3.1. Crystal data and structure refinement for 2-methyl-6-(2-phenyldiazenyl)-pyridine.

Empirical formula	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	
Formula weight	197.24	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 6.2346(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.4985(8) Å	$\beta = 95.032(5)^\circ$.
	c = 15.9493(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1039.92(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.260 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻¹	
F(000)	416	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.33 to 25.00°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	7176	
Independent reflections	1822 [R(int) = 0.0453]	
Completeness to theta = 25.00°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1822 / 0 / 138	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1073	
R indices (all data)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1156	
Extinction coefficient	0.086(13)	
Largest diff. peak and hole	0.099 and -0.119 e.Å ⁻³	

Remarks: All non H atoms were refined anisotropic. The H atoms were placed in ideal positions and were refined with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ (1.5 for methyl H atoms) using a riding model. The methyl H atoms are disordered and were refined using a split model with two orientations rotated by 60° relative to each other.

Table 6.3.2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for felix114. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.



	x	y	z	U(eq)
N(1)	6117(2)	6212(1)	4300(1)	49(1)
N(2)	5264(2)	5500(1)	3738(1)	48(1)
N(3)	5645(2)	7788(1)	5258(1)	48(1)
C(1)	4651(3)	7080(1)	4645(1)	44(1)
C(2)	2484(3)	7169(2)	4385(1)	52(1)
C(3)	1266(3)	8023(2)	4800(1)	59(1)
C(4)	2260(3)	8755(2)	5439(1)	56(1)
C(5)	4455(3)	8622(2)	5655(1)	49(1)
C(6)	5606(3)	9387(2)	6350(1)	62(1)
C(7)	6728(3)	4624(1)	3405(1)	45(1)
C(8)	8833(3)	4438(2)	3747(1)	49(1)
C(9)	10120(3)	3558(2)	3389(1)	53(1)
C(10)	9326(3)	2864(2)	2694(1)	52(1)
C(11)	7236(3)	3045(2)	2353(1)	54(1)
C(12)	5927(3)	3923(2)	2707(1)	51(1)

Table 6.3.2. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-N(2)	1.2491(19)	C(4)-C(5)	1.388(3)
N(1)-C(1)	1.434(2)	C(5)-C(6)	1.500(2)
N(2)-C(7)	1.431(2)	C(7)-C(8)	1.390(2)
N(3)-C(1)	1.336(2)	C(7)-C(12)	1.390(2)
N(3)-C(5)	1.342(2)	C(8)-C(9)	1.379(2)
C(1)-C(2)	1.381(2)	C(9)-C(10)	1.383(2)
C(2)-C(3)	1.380(2)	C(10)-C(11)	1.380(3)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(11)-C(12)	1.384(2)

Table 6.3.3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(2)-N(1)-C(1)	114.19(14)	N(3)-C(5)-C(6)	116.73(16)
N(1)-N(2)-C(7)	113.95(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.79(16)
C(1)-N(3)-C(5)	117.91(14)	C(8)-C(7)-C(12)	120.01(15)
N(3)-C(1)-C(2)	124.06(15)	C(8)-C(7)-N(2)	123.78(14)
N(3)-C(1)-N(1)	111.34(14)	C(12)-C(7)-N(2)	116.21(15)
C(2)-C(1)-N(1)	124.60(15)	C(9)-C(8)-C(7)	119.74(15)
C(3)-C(2)-C(1)	117.72(16)	C(8)-C(9)-C(10)	120.25(16)
C(4)-C(3)-C(2)	119.03(17)	C(11)-C(10)-C(9)	120.21(16)
C(3)-C(4)-C(5)	119.78(17)	C(10)-C(11)-C(12)	120.06(16)
N(3)-C(5)-C(4)	121.48(16)	C(11)-C(12)-C(7)	119.73(17)

Table 6.3.4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
N(1)	50(1)	49(1)	48(1)	-5(1)	3(1)	1(1)
N(2)	50(1)	47(1)	47(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
N(3)	50(1)	47(1)	48(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(1)	46(1)	44(1)	43(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(2)	46(1)	55(1)	56(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
C(3)	45(1)	63(1)	70(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(4)	53(1)	53(1)	63(1)	1(1)	13(1)	6(1)
C(5)	55(1)	44(1)	49(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(6)	70(1)	56(1)	60(1)	-12(1)	4(1)	2(1)
C(7)	49(1)	43(1)	42(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	54(1)	47(1)	45(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(9)	52(1)	54(1)	50(1)	0(1)	-3(1)	5(1)
C(10)	56(1)	52(1)	48(1)	-1(1)	6(1)	4(1)
C(11)	59(1)	57(1)	47(1)	-8(1)	3(1)	-3(1)
C(12)	49(1)	57(1)	48(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)

Table 6.3.5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1853	6659	3937	63
H(3)	-235	8105	4647	71
H(4)	1446	9348	5730	67
H(6A)	7127	9470	6249	94
H(6B)	5488	8956	6889	94
H(6C)	4953	10235	6366	94
H(6D)	4585	9637	6754	94
H(6E)	6225	10152	6114	94
H(6F)	6759	8873	6637	94
H(8)	9383	4915	4224	59
H(9)	11559	3428	3623	63
H(10)	10221	2261	2449	63
H(11)	6696	2567	1874	65
H(12)	4488	4047	2473	62

7. Publikationen & Tagungsbeiträge

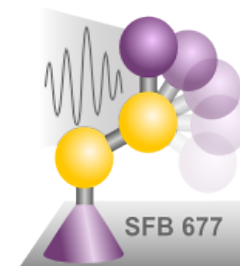
- [1] H. NAGGERT, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. van Hofe, E. Quandt, F. Tucek "First observation of light-induced spin change in vacuum deposited thin films of iron spin crossover complexes" Dalton Trans., **2011**, 40, 6364.
- [2] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. NAGGERT, A. Bannwarth, F. Tucek, R. Berndt "Elektroneninduzierter Spin-Crossover von Einzelmolekülen in einer Doppellage auf Gold" Angew. Chem. **2012**, 124(25), 6367. "Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold" Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51(25), 6262.
- [3] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. NAGGERT, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel, W. Walter, R. Berndt, W. Kuch, F. Tucek "A spin crossover complex on Au(111): Structural and electronic differences between mono- and multilayers." Chem. Europ. J., **2013**, 19, 15702.
- [4] J. Rudnik, H. NAGGERT, S. Schwarzer, F. Tucek, I. Parchmann „Künstliches Blut – Synthese eines magnetisch und farblich schaltbaren Eisen-Komplexes." CHEMKON, **2014**, 21, 85.
- [5] E. Ludwig, H. NAGGERT, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, F. Tucek „Fe(II) Spin-crossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: Elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV Licht" Angew. Chem., **2014**, 126, 3063. „Fe(II) spin-crossover complexes in ultrathin films: Electronic structure and spin-state switching by visible and vacuum-UV light" Angew. Chem. Int. Ed., **2014**, 53, 3019.
- [6] H. NAGGERT, J. Rudnik, L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, L. M. Arruda, W. Kuch, C. Näther, F. Tucek "Vacuum-evaporable spin–crossover complexes: Physicochemical properties in the crystalline bulk and in thin films deposited from the gas phase" J. Mater. Chem. C, **2015**, 3, 7870.
- [7] M. Bernien, H. NAGGERT, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle, E. Weschke, F. Tucek, W. Kuch "Highly Efficient Thermal and Light-Induced Spin-State Switching of an Fe(II) Complex in Direct Contact with a Solid Surface" ACS Nano, **2015**, 9 (9), 8960–8966.
- [8] S. O. Schmidt, H. NAGGERT, A. Buchholz, H. Brandenburg, A. Bannwarth, W. Plass, F. Tucek "Thermal and light-induced spin transitions of Fe(II) complexes with 4- and 5-(phenylazo)2,2'-bipyridine ligands: intra- vs intermolecular effects" Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 13-14, 2175–2186.

- [9] S. Ossinger, H. NAGGERT, L. Kipgen, T. Jasper-Toennies, A. Rai, J. Rudnik, F. Nickel, L. M. Arruda, M. Bernien, W. Kuch, R. Berndt, F. Tuczek *"Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact With a Solid Surface: Bismuth vs. Gold"* J. Phys. Chem. C **2017**, 121(2), 1210–1219.
- [10] L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, H. NAGGERT, A. Britton, L. Arruda, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch *"Soft-X-Ray-Induced Spin-State Switching of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Complex"* J. Phys.: Condens. Matter **2017**, 29, 394003 (7pp).
- [11] L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. NAGGERT, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll, F. Radu, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch *"Evolution of Cooperativity in the Spin Transition of an Iron(II) Complex on a Graphite Surface"* Nat. Commun. **2018**, 9, 2984.
- [12] S. Ossinger, H. NAGGERT, E. Bill, C. Näther, F. Tuczek *"Electronic Structure, Vibrational Spectra and Spincrossover Properties of Vacuum-Evaporable Iron(II) Bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate) Complexes with Diimine Coligands. Origin of Giant Raman Features"* Inorg. Chem., **2019**, 58, 19, 12873-12887.
- [13] S. Ossinger, L. Kipgen, H. NAGGERT, M. Bernien, A. Britton, F. Nickel, L. Arruda, I. Kumberg, T. Engesser, E. Golias, C. Näther, F. Tuczek, W. Kuch, *"Effect of ligand methylation on the spin-switching properties of surface-supported spin-crossover molecules"* J. Phys.: Condens. Matter, **2020**, 32, 114003.

SFB-Graduiertenkolleg und SFB-Projektmeeting

05.-07. Oktober im Hotel Waldschlößchen in Schleswig

Poster "SCO-Komplexe zur Spinschaltung in Lösung und dünnen Filmen"



8. Koordinationschemikertreffen 2012

26.-28. Februar in Dortmund

Poster „Vacuum deposited iron(II)-complex for molecular switch“

Ausgezeichnet mit dem ZAAC-Posterpreis



SFB 677-Tagung: Molecular Switches 2012

20.-22. August in der Fielmann Akademie, Schloss Plön

Poster „Vakuumdeponierte Eisenkoordinationsverbindung als molekularer Schalter“

15. Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2012

24.-25. September in Krelingen

Poster „Vakuumdeponierte Eisenkoordinationsverbindung als molekularer Schalter“



16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung 2012

26.-28. September in Göttingen

Poster „Vacuum deposited iron(II)-complex for molecular switches“



SFB-Graduiertenkolleg und SFB-Projektmeeting

15. August im Hotel Waldschlößchen in Schleswig

Poster "A spin crossover complex on Au(111): Structural and electronic differences between mono- and multilayers"

GDCh Wissenschaftsforum 2013

2.-4. September in Darmstadt

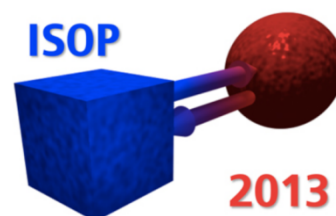
Poster „Vacuum deposited iron(II)-complex for molecular switch“



International Symposium of Photochromism (ISOP) 2013

23.-25. September in Berlin

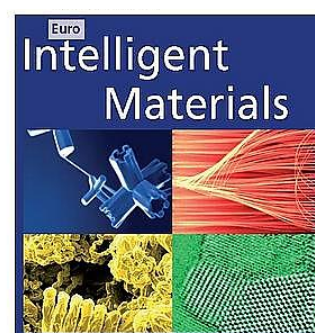
Poster „Vacuum deposited iron(II)-complex for molecular switch“



DGM Euro Intelligent Materials 2013

25.-27. September in Kiel

Poster „Vacuum deposited iron(II)-complex for molecular switch“



5th EuCheMS Chemistry Congress 2014

31. August - 4. September in Istanbul, Türkei

Poster „Iron Spin Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin State Switching by Visible and Vacuum-UV Light“



17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium 2014

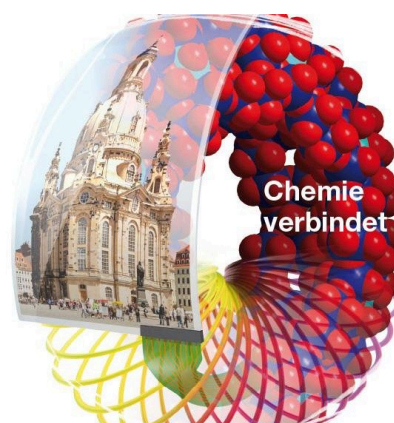
11.-12. September in Rostock

Vortrag „Spinschaltung von Eisen(II)-Koordinationsverbindungen in vakuumdeponierten Filmen“

GDCh Wissenschaftsforum 2015

30. August - 2. September in Dresden

Poster “Vacuum-evaporable spin–crossover complexes: Physicochemical properties in the crystalline bulk and in thin films deposited from the gas phase”



8. Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek für die zahlreichen Diskussion, Ratschläge und Kritiken sowie der wissenschaftlichen Begleitung der Forschungsthemen. Ich danke Prof. Dr. Christian Näther für das Zweitgutachten. Der Arbeitsgruppe und dem Sonderforschungsbereich 677 sei gedankt für die angenehme und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre, den lehrreichen SFB-Sommerschulen und den Sehlendorf-Symposien. Besonders danke ich Michaela Klaß, Hannah Brandenburg und Wiebke von Osten für den stetigen Ausbau des Labors. Ebenfalls sei Hanne Jacob, Sven-Olaf Schmidt und Bettina Schwager für die Zusammenarbeit in der 2.Generation der Subgroup „Spinschaltung“ gedankt. Aus den ersten Tagen meiner Forschungszeit danke ich Matthias Wiechen für die Einführung in Pov-Ray und Prof. Dr. Philipp Kurz und Dr. Ludger Söncksen für die stets hilfreichen Ratschläge. Ein besonderer Dank an Dr. Jan Krahmer für die zahlreichen NMR-Messungen, dem Korrekturlesen der Dissertation und deinem offenen Ohr. Für die Aufnahme zahlreicher Schwingungsspektren und Elementaranalysen danke ich Ursula Cornelissen, Helga Offerdinger, Stephanie Pehlke und Jaqueline Pick. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bensch, Prof. Dr. Stock und Prof. Dr. Näther sei gedankt für die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen, DTA-TG und der Einkristallstrukturanalytik. Der organischen Chemie insbesondere der spektroskopischen Abteilung danke ich für weitere NMR-Messungen und massenspektroskopischer Analytik. Insbesondere danke ich Prof. Dr. R. Herges, Steffen Thies, Benjamin Sahlmann und Marcel Dommaschk für die inspirierende Diskussionen. Ich danke der spannenden Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Kuch, insbesondere Dr. Matthias Bernien und Fabian Nickel für die beeindruckenden NEXAFS-Messungen und die stets vertrauensvollen Zusammenarbeit. Der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Lutz Kipp und Prof. Dr. Kai Rossnagel mit den Kollegen Dr. Matthias Kalläne, Dr. Eric Ludwig und Sebastian Rohlf sei gedankt für hervorragende Valenzbandspektroskopie. Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Richard Berndt, Dr. Thiruvancheril G. Gopakumar, Thomas Knaak, Svenja Mühlenberend und Thorben Jasper-Tönnis für beeindruckende Tieftemperatur-STM-Messungen. Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Ilka Parchmann, Dr. Stefan Schwarzer und Julian Rudnik aus dem Leibnitz-Institut für Pädagogik der Naturwissenschaften. Danke an Dr. Stefan Permien für die zahlreichen Gespräche und vorallem die gute Zeit auf dem Wasser beim Kitesurfen. Diese Forschungsarbeit wurde tatkräftig von Studentinnen und Studenten der Chemie unterstützt und ich bedanke mich bei Julian Rudnik, Sascha Ossinger, Jesper Rönn, Daniel Krüger, Leonie Fitschen und Jan Grunwald für die wertschätzende Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten. Ich danke zahlreichen kollegialen Freundschaften, die im Laufe dieser Forschungszeit in der Universität und vor allem in der Freizeit entstanden sind.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie für die ermutigenden Worte in jeder Lebenslage und der Unterstützung die Dissertation abzuschließen.

Ich liebe Euch von Herzen Lena und Jonte – Danke für euren Auf- und Rückenwind!

9. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Holger Naggert, an Eides statt dass ich die vorliegende Doktorarbeit mit dem Titel *Spin-Crossover in vakuumdeponierten Eisen(II)-komplexen und lichtgetriebene Spinschaltung in Lösung* nach Form und Inhalt selbstständig unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Felix Tuczek unter Einhaltung guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt, dies ist mein erster Promotionsversuch und mir wurde kein akademischer Grad entzogen.

Die Publikation mit dem Titel *Fe^{II}-Spincrossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV-Licht* hat im Rahmen des Promotionsverfahrens von Eric B. Ludwig an der Christian-Albrechts-Universität vorgelegen.

Die Publikationen mit dem Titel *Electronic Structure, Vibrational Spectra and Spincrossover Properties of Vacuum-Evaporable Iron(II) Bis(dihydrobis(pyrazolyl)borate) Complexes with Diimine Coligands. Origin of Giant Raman Features* und *Vacuum-Evaporable Spin-Crossover Complexes in Direct Contact with a Solid Surface: Bismuth vs. Gold* haben im Rahmen des Promotionsverfahrens von Sascha Ossinger an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel vorgelegen.

Kiel, den 15.8.2024



Holger Naggert