

Fragen der molekularen Systemorganisation — I Eisen-Phenantrolin-Komplexe

Viktor Gutmann* und Gerhard Resch

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien,
Österreich

(Eingegangen 21. Januar 1985. Angenommen 11. Februar 1985)

Questions of Molecular System Organization—I. Iron-Phenantroline Complexes

The rationalization of the properties of iron-phenantroline complexes has led to their description in terms of Molecular System Organizations. In tris(phenantroline)iron complexes the coordination centre and its immediate environment, i.e. the FeN_6 group is highly symmetrical and found nearly invariant towards changes in oxidation number, in substitution and in molecular environment. Its decisive regulating functions suggest its operation as the highest hierarchic level of the system. Subordinated to this hierarchic level appear the peripheric charge density regions of the complex ion, which are responsible for flexible adaptation of the system to its environment. The actions of this level are supported by the high flexibility of the π -electron system of the ligands and by the structural framework, both of which are considered to provide the lowest level.

As long as the highest level can provide for the invariance of the symmetrical framework of the FeN_6 group, the complex is maintained in a low spin state. Distortion of the symmetry of the FeN_6 group, as for example effectuated by a substituent in 2-position leads to an increase in dynamic properties and to the establishment of the high spin state, which is found also in bis(phenantroline)iron complexes (with less symmetrically arranged central regions). It is emphasized that an $LS \rightarrow HS$ transition involves passage of a state of high dynamic order. It is suggested to use *Arrhenius* plots of the rate coefficients of homologous reactions as a measure of the system organization, which appears to be improved as the k -values are approaching those evaluated for the isokinetic temperature. It is finally emphasized that it is principally impossible to acquire full and precise knowledge of the molecular organization of a real system. The limited knowledge accessible may, however, lead to new aspects both in materials science and in biochemical aspects of biological systems.

(*Keywords: Molecular system organization; Invariance of electron density at coordination centre; Low spin \rightarrow high spin transitions; Isokinetic relationships; Significance of various hierarchic levels within the molecule*)

Einleitung

Mit Hilfe der modernen strukturellen Untersuchungsmethoden wurden zahlreiche Molekülstrukturen aufgeklärt. Andererseits hat die Quantenmechanik gezeigt, daß die Forderung nach Konkretisierbarkeit einzelner Teile (Atome, Elektronen) nicht streng erfüllbar ist, und daß Fragen nach der Einordnung einzelner erkennbarer Teilbereiche innerhalb des Gesamtsystems gestellt werden müssen.

Fragen nach übergeordneten Zusammenhängen werden z. B. im Rahmen der „*Bootstrap Philosophy*“¹ behandelt. Sie betrachtet das Universum als dynamisches Gewebe zusammenhängender Vorgänge, wobei keine der Eigenschaften eines Teiles fundamental sein kann; erst die Gesamtübereinstimmung der gegenseitigen Wechselbeziehungen bestimmt die Struktur und die Eigenschaften des ganzen Gewebes. *Bohm*² betont, daß die Quantentheorie auf dem Wahrnehmen einer neuen Ordnung beruht, und fordert, die Physik umzukehren, statt mit den Einzelheiten anzufangen und zu zeigen, wie sie zusammenarbeiten, mit dem ununterbrochenen Ganzen, mit dem, was ist, zu beginnen. *Primas*³ weist mit Nachdruck darauf hin, daß in der Quantenmechanik Muster nur dann erzeugt werden, wenn die holistischen Effekte durch Abstraktion von *Einstein-Podolsky-Rosen-Korrelationen*⁴ eliminiert werden.

Wir gehen davon aus, daß die unterschiedlichen Eigenschaften der Teile eines Systems weniger von den Teilen selbst, als vom Ganzen her bestimmt werden. Das erfordert eine *Systemorganisation, eine gestaltende Ordnung*, der sich die Teile nach ihrem Vermögen den jeweiligen Erfordernissen für das Gesamtsystem fügen. Mit dieser Aussage kommt man mit dem in Physik und Chemie als bewährt geltenden Ordnungsbegriff in Schwierigkeiten. Nach diesem wird perfekte Ordnung einem fiktiven Idealkristall zugeschrieben, für welchen das Monotone, Gleichmäßige, streng Periodische, nicht Differenzierte und Zeitlose kennzeichnend ist. Demgegenüber beschreibt *Weiss*⁵ als Kennzeichen einer Ordnung, die sich in der besonderen Form und regelmäßigen Anordnung manifestiert, die diesen zugrundeliegende, wirksame Dynamik. Um eine Verwechslung mit dem in Physik und Chemie verwendeten, auf Statisches und Statistisches reduzierten Ordnungsbegriff zu vermeiden, hat *Bohm*² den die dynamischen Aspekte der Ordnung berücksichtigenden Begriff der „*implikativen Ordnung*“ vorgeschlagen. Innerhalb der vorliegenden Arbeit, die sich mit einem konkreten Problem, wenn auch aus übergeordneter Sicht, zu befassen sucht, ist es nicht möglich, die verwendeten Begriffe einer Untersuchung mit wünschenswerter Gründlichkeit zu unterziehen, denn eine solche würde — wiewohl der Arbeit zugrunde liegend — die ersten Schritte der Untersuchung unübersichtlicher machen und daher sehr erschweren.

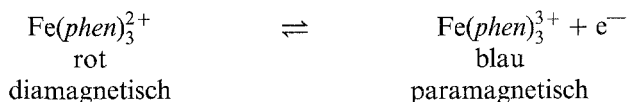
Während auf Grund der bewährten physikalisch-chemischen Erkenntnismethode von Teilen und Teilaspekten ausgegangen und mit Hilfe hereingebrachter Denkvorstellungen eine vereinfachte Beschreibung der Zusammenhänge gesucht wird, sollen in der vorliegenden Arbeit zuerst Fragen nach dem Ganzen und nach seinen speziellen Aufgaben gestellt werden, nach denen sich Struktur und Eigenschaften richten. Dazu ist es notwendig, die untersuchten Systeme unter verschiedenartigsten, natürlichen Bedingungen zu kennen, alle Erfahrungen, vor allem diejenigen, welche sich nicht in bewährte Modellvorstellungen einordnen lassen, in Betracht zu ziehen und nach übergeordneten Gesichtspunkten zu suchen. Eine „Anomalie“ oder „Kuriosität“ zeigt nicht die Unvollkommenheit der Natur, sondern der von uns hereingebrachten Modellvorstellungen an!

Dieses Bestreben, übergeordnete Zusammenhänge aufzufinden, wollen wir zunächst am konkreten Fall der Tris(phenantrolin)eisen-Komplexe erproben.

Ergebnisse und Diskussion

Eigenschaften von Tris(phenantrolin)eisen-Komplexen

Tris(phenantrolin)eisen-Komplexe sind im oxidierten Zustand blau und im reduzierten rot gefärbt. Der reversible Farbumschlag blau \rightleftharpoons rot hat ihre Anwendung als Redoxindikatoren herbeigeführt⁶:



Das unterschiedliche magnetische Verhalten wird auf die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen zurückgeführt: in der blauen Form ($3d^5$) wird dem Eisenatom die Oxidationszahl + III, in der roten Form ($3d^6$) die Oxidationszahl + II zugeteilt. Bisher war man der Meinung, daß die im Verlauf einer Redoxreaktion eintretende Änderung der Gesamtladung entsprechende Veränderungen am Koordinationszentrum hervorruft. Die unterschiedlichen Redox Eigenschaften werden auf die Unterschiede der redox-aktiven Orbitale des Koordinationszentrums zurückgeführt⁷. Es wurde vermutet, daß die Außenbereiche des Tris(phenantrolin)eisen-Komplexes durch Redoxreaktionen kaum verändert werden und das Redoxsystem gegenüber dem Lösungsmittel bzw. der Lösung weitgehend invariant bleibt. Im Versuch, das genannte System als Referenzsystem für elektrochemische Untersuchungen in nicht-wässrigen Lösungen einzusetzen⁸, wurde jedoch festgestellt, daß die äußeren Ligandenbereiche im Verlauf des Redoxvorganges merklich verändert werden¹⁰ und das System als Referenzsystem nicht geeignet ist⁹.

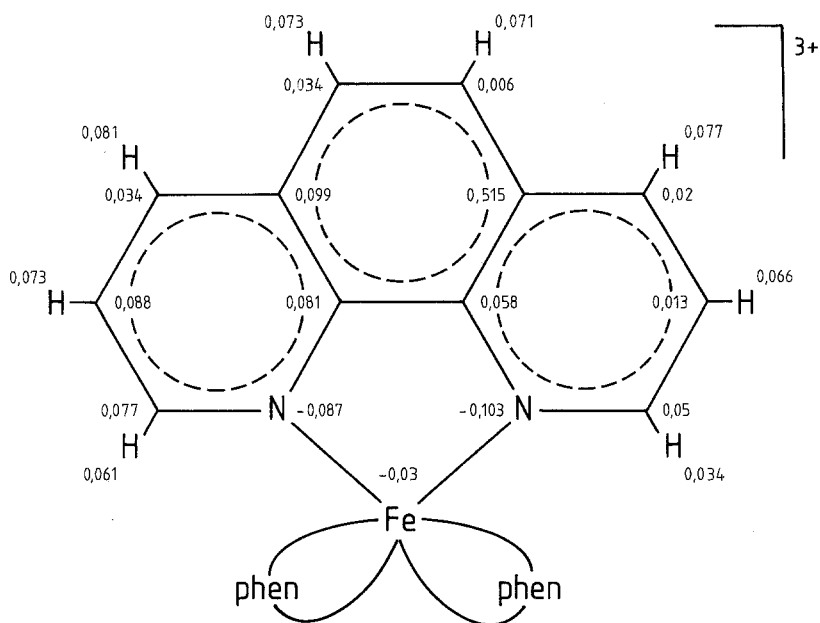


Abb. 1. Nettoladungen (in Elementareinheiten) für $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{ClO}_4]_3$ auf Grund der Ergebnisse von CNDO/2-Berechnungen²¹

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß der Farbwechsel blau \rightarrow rot, also die Reduktion Eisen(III) \rightarrow Eisen(II) nicht nur durch Reduktionsmittel, sondern auch durch *Lewis*-Basen — wie Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphortriamid — erfolgt. Ihr Angriff könnte am Koordinationszentrum erfolgen¹⁰, wenn die *Lewis*-Base in die zwischen den weitgehend flachen Liganden sich befindlichen „Taschen“ eindringt. Diese sind durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt worden¹¹. In Tris(phenanthrolin)eisen(III)-perchlorat-Monohydrat dürfte eine der Taschen ein Wassermolekül enthalten.

Andererseits wurde vermutet, daß der Angriff der *Lewis*-Base an einem peripheren Wasserstoffatom der Liganden erfolgen könnte. Wir werden an die umfassenden Säure-Base-Definitionen von *Ussanovich*¹² sowie an die Formulierungen der chemischen Funktionslehre¹³ erinnert.

Zur Beschreibung der aufgefundenen Substituenteneffekte an den Liganden auf das Redoxverhalten nimmt man an, daß zunehmende Acceptorfunktionen der Substituenten mit abnehmenden Elektronendichten am Koordinationszentrum verbunden sind. Die oxidierenden Eigenschaften der blauen Komplexe und ihre Reduktionsgeschwindigkeiten nehmen bei gleichem Reduktionsmittel in folgender Reihenfolge der

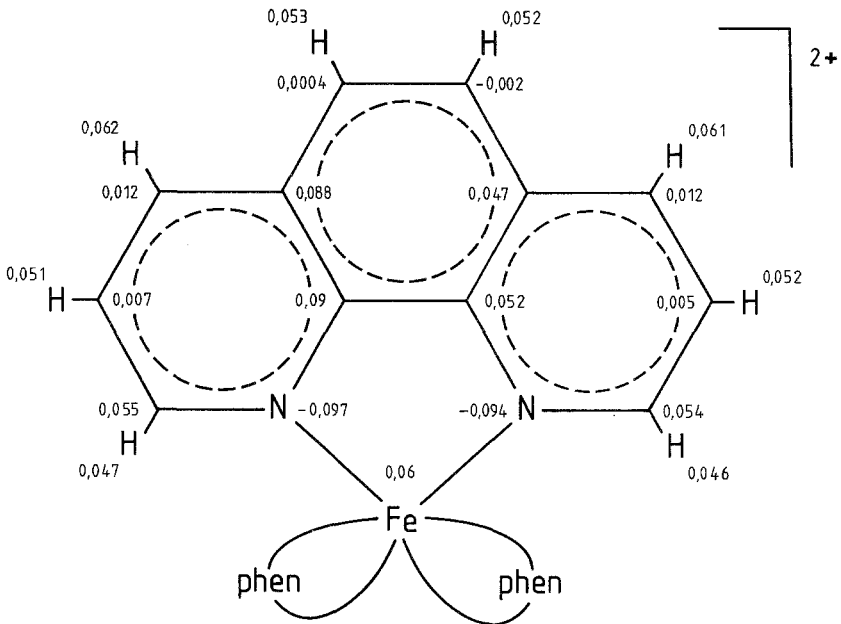


Abb. 2. Nettoladungen (in Elementareinheiten) für $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{ClO}_4]_2$ auf Grund der Ergebnisse von CNDO/2-Berechnungen²¹

Liganden zu: 3,4,5,6-Tetramethyl-1,10-phenantrolin < 5-Amino-1,10-phenantrolin < 5,6-Dimethyl-1,10-phenantrolin < 5-Methyl-1,10-phenantrolin < 1,10-Phenantrolin < 5-Methoxy-1,10-phenantrolin < 5-Chlor-1,10-phenantrolin < 5-Nitro-1,10-phenantrolin^{14–16}. Dies entspricht der Zunahme der Elektronenacceptoreigenschaften (*-I*-Effekte) der Substituenten, und letztlich auch der Vorstellung, daß die Redox-eigenschaften von den unmittelbar am Eisenkern gegebenen Elektronendichten bestimmt werden.

Demnach ist zu erwarten, daß die *Mössbauer*-Isomerie-Verschiebungen — als Maß der s-Elektronendichte am Eisenkern — in der blauen Form (d^5) geringer sein sollten als in der roten (d^6). Auf Grund der Meßergebnisse ist das aber nicht der Fall^{17–19}. Die Unterschiede der *Mössbauer*-Isomerie-Verschiebungen sind sowohl zwischen oxidierten und reduzierten Formen^{18,19} als auch im Blick auf Substituenteneinflüsse¹⁷, z. B. 5- NO_2 -phen, 5-Cl-phen, 5,6-(CH_3)₂-phen, 3,4,7,8-(CH_3)₄-phen und 5- C_6H_5 -phen außerordentlich gering. Entgegen allen bisherigen Erwartungen zeigen die Ergebnisse an, daß die Elektronendichte am Eisenkern in der oxidierten Form (d^5) ein wenig höher sein dürfte als in der reduzierten (d^6)^{18,19}.

Die mit Hilfe von CNDO/2-Berechnungen²⁰ erhaltenen Ergebnisse²¹ sind im Einklang mit den genannten Befunden der *Mössbauer*-Isomer-Verschiebung: Auf Grund der Berechnung ist die Partialladung am Eisen in der reduzierten Form etwas größer als Null und in der oxidierten Form etwas kleiner als Null, was im Widerspruch zu den zugeteilten formalen Oxidationszahlen des Eisens steht²¹. Der Vergleich von 5-Chlor-1,10-phenantrolin und 1,10-Phenantrolin als Liganden zeigt ebenfalls an, daß der Substituenteneinfluß am Liganden das Koordinationszentrum praktisch unverändert läßt. Auf Grund der Ergebnisse der Berechnungen sind die unterschiedlichen Ladungen der Komplexe über die äußeren Komplexbereiche verteilt: Für die peripheren Atome der oxidierten Form werden höhere positive Partialladungen erhalten als für diejenigen der reduzierten Form²¹.

Die Spindichte ungepaarter Elektronen, die formal nach der Kristallfeldtheorie auf t_{2g} -Niveaus beschränkt sind, erstrecken sich z. B. in Tris(acetylacetonato)vanadin(III) über das π -Elektronensystem der Liganden auf die 1s-Funktionen der Ringprotonen, wie auf Grund der NMR-Spektren gefolgert wurde.

Deutliche Unterschiede werden in den Quadrupolaufspaltungen der *Mössbauer*-Spektren gefunden¹⁸. Diese werden dahingehend interpretiert, daß die elektrischen Feldgradienten an den Koordinationszentren unterschiedlich sind, daß also bei etwa gleichen s-Elektronendichten an den Eisenkernen deutliche Unterschiede in der Differenziertheit des Ladungsdichtemusters bestehen²¹. In Übereinstimmung mit diesen experimentell festgestellten Befunden¹⁸ stehen die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen, welche die unterschiedlichen Differenziertheiten in hervorragender Weise illustrieren²¹.

Um alle bisher beschriebenen Beobachtungen unter einen Hut zu bringen, mußte die übliche Beschreibung insofern erweitert werden, als die π -Elektronenbereiche der aromatischen Ringsysteme in ihren Wechselwirkungen mit den e_g -Niveaus am Koordinationszentrum nicht nur als π -Elektronendonoren fungieren können, sondern auch als π -Elektronen-acceptoren²¹. Die jeweilige Funktionsausübung richtet sich nach den jeweiligen Bedingungen, wie Substituenteneinfluß und Gesamtladung des Komplexions. Das bedeutet, daß sein gesamtes Ladungsdichtemuster auf Veränderungen der genannten Bedingungen derart anpassungsfähig ist, daß der Erfordernis nach nahezu unveränderter Ladungsdichte am Eisenkern entsprochen wird. In anderen Worten: Die jeweiligen π -Wechselwirkungen richten sich nach der jeweiligen σ -Acceptorfunktion derart, daß die Ladungsdichte am Koordinationszentrum möglichst unverändert bleibt.

Wenn die entscheidenden Veränderungen im Zuge einer Redoxreaktion nicht — wie bisher vermutet worden war — am Koordinationszen-

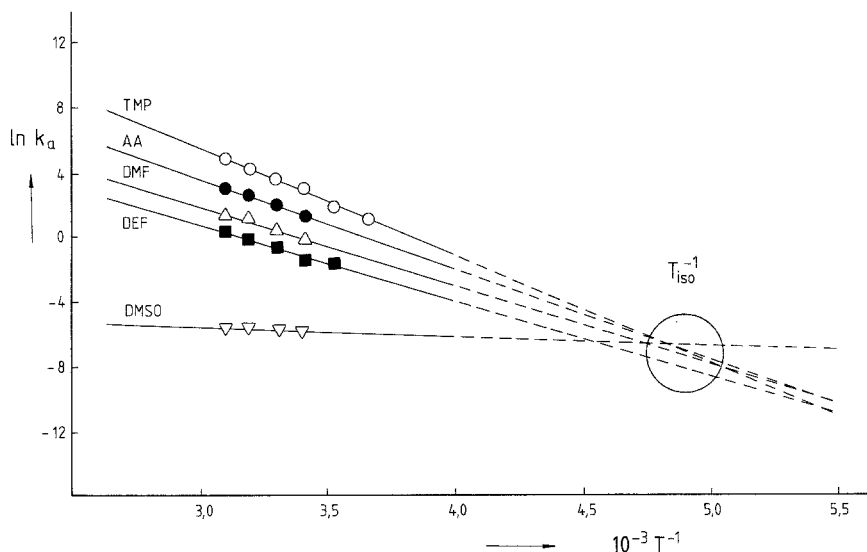


Abb. 3. Arrhenius-Beziehung für den Zerfall des kinetisch aufgefundenen Komplexes $\text{FeL}_5^{3+} \cdot \text{Fe}(\text{tm-phen})_3^{2+}$ (tm-phen = 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenantrolin) für $L = \text{TMP}$ (Trimethylphosphat), AA (Acetamid), DMF (Dimethylformamid), DEF (Diethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid)

trum erfolgen, sondern über die Bereiche der Ligandenhülle verteilt sind, so kann auch die Forderung nach Unempfindlichkeit auf die molekulare Umgebung (Gegenionen im Kristall, Lösungsmedium) nicht aufrechterhalten werden. Tatsächlich werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Redoxreaktionen in bestimmter Weise von den Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflusst. Bei der Reaktion von Tris(tetramethylphenantrolin)eisen(II) mit FeL_6^{3+} ($L = \text{Trimethylphosphat}$, Dimethylformamid , Diethylformamid , Acetamid oder Dimethylsulfoxid) wurden Zwischenstufen $[\text{FeL}_5 \cdot \text{Fe}(\text{phen})_3]^{5+}$ für das Eintreten der Elektronenübertragungsreaktionen kinetisch festgestellt²². Die Geschwindigkeitskoeffizienten derselben hängen vom Liganden L ab, die Aktivierungsenergien nehmen mit steigender Donorzahl²³ von L ab (Abb. 3). Die Untersuchung ergab das Vorliegen einer „isokinetischen Beziehung“. Die Variation der Liganden übt bei der isokinetischen Temperatur keinen (nennenswerten) Einfluß auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Elektronenübertragungsreaktion aus. Für $L = \text{Dimethylsulfoxid}$ wurde im Arrhenius-Diagramm $\left(\log k \text{ vs. } \frac{1}{T}\right)$ eine der Abszisse nahezu parallele Gerade erhalten (welche den isokinetischen Bereich durchheilt)²². Für $L = \text{DMSO}$

ist der Geschwindigkeitskoeffizient von der Temperatur nahezu unabhängig (Abb. 3) und *DMSO* als isokinetisches Lösungsmittel bezeichnet. *Die isokinetische Reaktionsgeschwindigkeit wird experimentell erreicht* (nicht als Ergebnis einer Extrapolation), und zwar für eine Elektronenübertragungsreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient gegenüber den durch Temperaturänderung hervorgerufenen Veränderungen der Gesamtenergie invariant bleibt. Das bedeutet, daß die durch Änderung der Temperatur erfolgende Energieänderung des Gesamtsystems innerhalb desselben in besonderer Weise umverteilt werden muß, was eine *hoch entwickelte Systemorganisation* erfordert²¹.

Zur Kenntnis der Molekülorganisation

Wir haben gesehen, daß das jeweilige Verhalten des untersuchten Systems sich nach seinen Möglichkeiten unter den jeweils gegebenen äußeren Bedingungen zu richten scheint. Das ist nur dann möglich, wenn System und Umgebung einander gegenseitig „erkennen“ können, d. h. wenn entsprechende Organisationsformen vorhanden sind. Diese erfordern, daß unterschiedliche Bereiche unterschiedliche Aufgaben erfüllen, deren Koordinationen und wechselseitige Abstimmungen nach übergeordneten Gesichtspunkten, nach einer Art „Einsatzplan“ erfolgen müssen, dessen Vollzug durch die äußeren und inneren Bedingungen bestimmt wird. Eine solche Systemorganisation erfordert, daß seine Teile einander über- und untergeordnet sind, und zwar nach übergeordneten Gesichtspunkten, wie dies für eine sogenannte *hierarchische Ordnung* charakteristisch ist. Nach *Elsasser*²⁴ existiert hierarchische Ordnung aus ihrem Wesen, in dem es Abstufungen gibt. Dazu könnte man vereinfachend sagen, daß Abstufung nach oben umfassender bedeutet, und Abstufung nach unten weniger befähigt, das Gesamtverhalten zu beeinflussen, aber notwendig, um es überhaupt zu ermöglichen. Das hierarchisch Höhere zeigt sich in der Fähigkeit, das hierarchisch Niedere *optimal* einzusetzen²⁵, und nicht zu „versklaven“:

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß in Festkörpern und Flüssigkeiten hierarchische Organisationen vorliegen^{25–30}, ja es wurde geschlossen, daß *kein materielles System ohne hierarchische Organisation existieren könnte*³¹.

*Primas*³² hat ausgesprochen, daß das *einfachste hierarchische System ein Molekül* ist. Wir wollen seinem Hinweis folgen und zunächst die Fragen nach der Systemdifferenzierung in Eisenphenantrolin-Komplexen behandeln. Dabei müssen wir bedenken, daß erfahrbar und meßbar nur diskrete Übergänge zwischen unterschiedlichen Energiezuständen sind, und daß daher im kontinuierlichen Zusammenhang die Systemdifferenzierung nicht vollständig erkannt werden kann.

Um dennoch ineinander verlaufende Übergänge zu erfassen, führen wir mit Hilfe der Abstraktion diskontinuierliche Schritte ein, bringen gestuft Gedachtes insofern künstlich in die Untersuchung hinein, als wir auswählend jene Unterschiede herausheben, welche für die Fragen nach einer hierarchischen Organisation von Bedeutung sind. Die Ergebnisse der Denkopoperationen können dann als richtig anerkannt werden, wenn die gemachten Aussagen mit allen Erfahrungen und Beobachtungen übereinstimmen. Nicht die Einfachheit, Übersichtlichkeit und Präzision einer leicht faßlichen Modellvorstellung dient als Kriterium für die Richtigkeit des Einordnens, sondern die Möglichkeit, die Fülle der nicht reduzierten Erfahrungen unter Einschluß aller sogenannten „Anomalien“ und „ungewöhnlichen Effekte“ einzubeziehen^{28,29}. Beim Einordnen aller Erfahrungen in natürliche Zusammenhänge, dient die durch Abstraktion gewonnene hierarchische Gliederung als Orientierungshilfe zur Sichtbarmachung und zum Verständnis der statischen und der dynamischen Aspekte.

Einführung hierarchischer Ebenen

Um die Über- und Unterordnungen in natürlichen Objekten darzustellen, ordnen wir das uns unterschiedlich Erscheinende nach gemeinsamen Kriterien und führen das unter einem bestimmten Kriterium Zusammenfaßbare als *hierarchische Ebene* ein. Eine solche ist *Teil des ganzen Systems*, weder streng eingrenzbar noch streng definierbar. Die einzelnen einander durchdringenden und in unterschiedlichem Maße wechselseitig sich beeinflussenden hierarchischen Ebenen werden so gewählt, daß bei stufenlosen Übergängen gleichbleibende Dominanzdifferenzen erkennbar werden.

Um diese zu bewerten, müssen zunächst möglichst viele Systemeigenschaften bei unterschiedlichen Bedingungen bekannt sein: strukturelle, spektroskopische, thermodynamische und kinetische Eigenschaften in verschiedenen Lösungen, unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen, unter dem Einfluß von Feldern, Strahlungen und mechanischen Einwirkungen, Hystereseerscheinungen etc. Wir stellen Fragen nach der Fähigkeit des Systems, Materie, Energie und Information aufzunehmen, zu bewahren und abzugeben, und nach der Bedeutung der unterschiedlichen Teilbereiche innerhalb des Systems. Dazu ziehen wir alle verfügbaren Meßdaten über die einzelnen Teile heran, wie Teilchenenergie, Schwingungsfrequenz, Schwingungsamplitude, Relaxationszeit. (*Primas*³² hat z. B. dargelegt, daß das hierarchisch Höhere größere Relaxationszeiten, also größere Trägheit hat, als das hierarchisch Niedrigere.)

Auf Grund des Ordners bekannter Eigenschaften von Tris(phenantrolin)eisen-Komplexen gelangten wir zu folgenden Schlüssen: Die größte

Invarianz gegenüber unterschiedlichen Bedingungen zeigt der Ladungsbe- reich um das Koordinationszentrum. Es „verharrt“ weitgehend in seinem Ladungszustand, auch wenn die Ladung des Gesamtkomplexes verändert wird. Diese seine „Trägheit“ verdankt es seiner Fähigkeit, auf Verände- rungen innerhalb eines beliebigen Molekülbereiches mehr oder weniger empfindlich zu reagieren und elektronische Veränderungen in geeigneter unterschiedlicher Weise an andere Molekülbereiche weiterzuleiten*. Ohne selbst von den Veränderungen der Elektronendichten betroffen zu bleiben, scheint das Koordinationszentrum als eine Art „Ladungsum- schlagplatz“ zu fungieren und — wie es sein Name (bisher ungewollt) zum Ausdruck bringt — koordinierende Funktionen für das Gesamtsystem auszuüben. In der üblichen Beschreibung fungiert es als σ -Acceptor und als π -Donor, wobei diese Funktionen von der Umgebung mitbestimmt und jeweils aufeinander abgestimmt werden. Als Regulierungszentrum für die Umverteilungen innerhalb des gesamten Ladungsdichtemusters ist der Bereich des Koordinationszentrums, welches die 6 N-Atome mit einschließt, also der Bereich FeN_6 , die *höchste* der Erkenntnis zugängliche *hierarchische Ebene* des Systems.

Um die Wirkungsweise der hierarchisch höchsten Ebene näher zu verstehen, haben wir zu untersuchen: 1. ihre Funktionen in bezug auf die Wirkung nach außen und 2. ihre Funktionen in bezug auf die Erhaltung der Systemstabilität (nach innen).

In bezug auf die Wechselwirkungen mit der Umgebung scheint den zwischen den Phenantrolinliganden liegenden „Taschen“ eine besondere Rolle zuzukommen, vor allem dann, wenn Wassermoleküle in ihnen enthalten sind, denn diese sind zufolge ihrer gut ausgeprägten Donor- und Acceptoreigenschaften ausgezeichnete Mittler zwischen Koordinations- zentrum, Liganden und äußerer Umgebung. Die innersten Bereiche der Taschen werden durch das Koordinationszentrum (als hierarchisch höchsten Bereich) gebildet. Als unterste Ecke der Tasche ist das regulie- rende Koordinationszentrum zugleich der am höchsten differenzierte und am stärksten dynamische Teil des Molekülaußenbereiches und kann selbst mit der Umgebung in Wechselwirkung treten. Die dadurch erfolgenden Veränderungen werden vor allem an die übrigen äußeren Randbereiche weitergeleitet. Ebenso gelangen Informationen von durch die Umgebung bewirkten Veränderungen der äußeren Randbereiche über die Ligandenbereiche an das Koordinationszentrum. Von diesem werden entsprechende Veränderungen in anderen, vor allem den äußeren Berei- chen veranlaßt.

* Nur auf Grund dieser Eigenschaft ist das Auftreten von sechs reversiblen Reduktionswellen im Polarogramm von (4,7-Diphenyl-1,10-phenantrolin)- eisen(II) erklärlich: drei der eintretenden Elektronen werden von den Liganden unter Bildung von negativen Ionen aufgenommen³³.

Demnach sind die äußeren Bereiche der Phenantrolinkomplexe dem Bereich des Koordinationszentrums untergeordnet. Zur Vermittlung ihrer Wechselwirkungen dienen alle übrigen Molekülbereiche, welche wir in der untersten hierarchischen Ebene zusammenfassen. Diese Ebene ist dafür verantwortlich, daß das Komplexion den strukturellen Rahmen und die jeweiligen thermodynamischen Eigenschaften aufrechterhält. Diesen besonderen Aufgaben wird umso eher entsprochen werden, je besser die dynamischen Ordnungsaspekte bei optimaler Erhaltung der statischen Ordnungsaspekte entwickelt sind. In den betrachteten Systemen kommt der „Offenheit“ der π -Elektronensysteme (der aromatischen Ringe) besondere Bedeutung zu. Ihre leichte Ansprechbarkeit ermöglicht die Entfaltung jener „Puffer-Funktionen“, welche die Aufrechterhaltung der statischen Strukturaspekte unter veränderten Bedingungen ermöglichen²¹. Es mag daher angebracht sein, eine weitere Differenzierung innerhalb der untersten hierarchischen Ebene in die Beschreibung hinein-zunehmen: Das leicht bewegliche π -Elektronensystem der Liganden kann als dem weniger beweglichen σ -Elektronensystem übergeordnet angesehen werden. Letzteres dient quasi der „Abstützung“ der dynamischen Moleküleigenschaften.

Zur Charakterisierung des Zusammenspiels der hierarchischen Ebenen

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit der Elektronenübertragungsreaktion im kinetisch festgestellten Übergangskomplex $[\text{Fe(III)}(\text{DMSO})_5 \cdot \text{Fe(II)}(\text{phen})_3][\text{ClO}_4]_5$ von der Temperatur nahezu unabhängig ist²². Die durch Temperaturänderung ausgelöste Veränderung der Gesamtenergie muß innerhalb des Systems derart auf die verschiedenen Ebenen verteilt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Veränderung der Gesamtenergie nahezu unabhängig bleibt. Der Geschwindigkeitskoeffizient der genannten Reaktion hat etwa denselben Wert, wie er für die homologen Systeme [in denen statt *DMSO*-Molekülen andere Lösungsmittelmoleküle an Eisen(III) koordiniert sind] für die isokinetische Temperatur extrapoliert wird. In der Unabhängigkeit von der Natur von *L* hätte das System bei der isokinetischen Temperatur hohe Anpassungsfähigkeit und dieser entsprechend hoch entwickelte Systemorganisation.

Ähnlich hohe Systemorganisationen wurden an Spin-Crossover-Komplexen im Verlauf der *LS* \rightarrow *HS*-Umwandlungen festgestellt²⁸ und bei Goldfolien bestimmter Filmdicke und Herstellungsart angetroffen²⁹. Die Bereiche der hohen Systemorganisationen sind experimentell zugänglich. Hingegen ist die isokinetische Temperatur in den meisten Fällen keine direkt zugängliche Meßgröße, sondern der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden im *Arrhenius*-Diagramm³⁴.

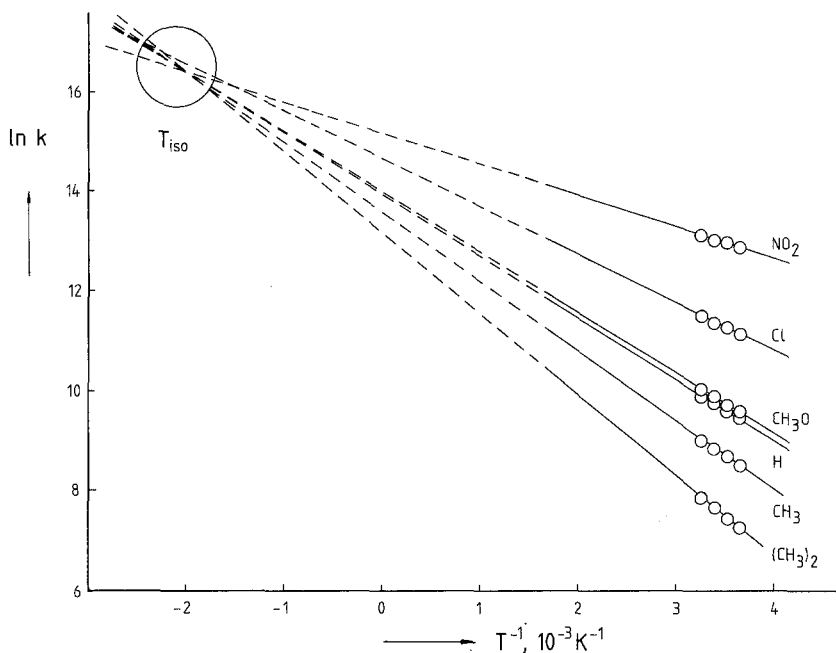


Abb. 4. *Arrhenius*-Beziehung für die Reduktion von $\text{Fe}(\text{phen}X)_3^{3+}$ mit $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ in Abhängigkeit von X

Die Aussage der optimal entwickelten molekularen Systemorganisation bei der isokinetischen Temperatur gilt daher in der eingeschränkten Weise, daß die molekulare Organisation des jeweils betrachteten Systems umso besser entwickelt ist, je näher der Meßpunkt der isokinetischen Bedingung ist. Beim Vergleich verschiedener Systeme innerhalb einer homologen Reihe gilt dasjenige als höher in der Systemorganisation, dessen Gerade im *Arrhenius*-Diagramm die geringere Steigung aufweist. Auf Grund der kinetischen Ergebnisse an der besprochenen Reaktion nimmt die Systemorganisation in der Reihe der Liganden am Eisen(III) in folgender Reihenfolge²¹ zu: $\text{TMP} < \text{AA} < \text{DMF} < \text{DEF} < \text{DMSO}$ (Abb. 3). Auf Grund der kinetischen Untersuchung des Substituenteneinflusses an den Phenantrolinliganden auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reduktion von $(\text{phen})_3\text{Fe}^{3+}$ mit $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_6^{2+}$ läßt sich aussagen, daß die Systemorganisation bei Variation der Liganden in 5-Position in folgender Reihenfolge¹⁴ zunimmt (Abb. 4): $(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{CH}_3\text{O} < \text{Cl} < \text{NO}_2$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Systemorganisation von äußeren Einflüssen *und* von Veränderungen im System beeinflusst wird, welche *nicht* in der hierarchisch höchsten Ebene ansetzen müssen.

Um die wechselseitigen Beziehungen zwischen den verschiedenen hierarchischen Ebenen verstehen zu lernen, muß zunächst anerkannt werden, daß Systemorganisation nur im Hinblick auf die ihr übergeordneten Aufgaben verstanden werden kann. Sofern die Systemorganisation der Erhaltung der Grundeigenschaften des Systems dient, so müssen diese vorgegeben sein. Die für das System charakteristischen strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften bieten damit den zur Ausübung der Systemorganisation notwendigen Rahmen, dessen Aufrechterhaltung die Systemorganisation dient. Das Übergeordnete bedingt in seiner Dynamik das Untergeordnete in seiner Stabilität, und dieses bietet in seiner Stabilität dem Übergeordneten den bestimmenden Rahmen. Man könnte sagen, daß das hierarchisch Höhere über die strukturellen Bedingungen verfügt, denen es sich aber gleichzeitig fügen muß. Wir wollen im folgenden diese allgemeine Aussage erläutern.

Hohe Invarianz der Ladungsdichte im Bereich des Koordinationszentrums ist gleichbedeutend mit Aufrechterhaltung hoher Symmetrie. Bei gleichartigen Liganden ist diese Forderung gleichbedeutend mit derjenigen nach Symmetrie der geometrischen Anordnung der Atome. Die bisher besprochenen Komplexe sind bei oktaedrischer Anordnung der FeN_6 -Gruppierung bei Zimmertemperatur im *LS*-Zustand. Solange die hohe Symmetrie bei gleichartigen Fe—N-Abständen aufrechterhalten wird, bleibt der *LS*-Zustand auch im Verlauf von Redoxreaktionen, der Einführung oder Veränderung von Substituenten, (z. B. in 5-Positionen), der Veränderung des Lösungsmittels oder der Anionen und der Veränderung der Temperatur beibehalten. Eine Verzerrung der symmetrischen Anordnung innerhalb der FeN_6 -Gruppierung wird z. B. durch Substitution in der 2-Stellung der Phenantrolinliganden bewirkt: die Basizität des dem Substituenten näher gelegenen N-Atoms wird stärker verändert als diejenige des ferner gelegenen; die zu einem Phenantrolinring führenden Fe—N-Abstände werden unterschiedlich und das Ligandenfeld wird geschwächt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CNDO/2-Berechnungen³⁵ nimmt die Ligandenfeldstärke in der Reihenfolge der Substituenten $Y = \text{H} < \text{CH}_3\text{O} < \text{CH}_3 < \text{Cl}$ ab. Das Ausmaß der Veränderungen richtet sich nach den durch die Substitution ausgelösten induktiven Effekten, wobei es nicht so sehr darauf ankommt, ob es sich um +*I*- oder -*I*-Effekte handelt, sondern auf das Ausmaß der im Koordinationsbereich FeN_6 hervorgerufenen Differenzierung.

Der durch Substituenten in 2-Stellung hervorgerufenen Störung der Symmetrie innerhalb der FeN_6 -Gruppe kann die über das Koordinationszentrum erfolgende Regulierung nicht mehr entgegenwirken. Die statischen Ordnungsaspekte entsprechen nicht mehr den zur Aufrechterhaltung des *LS*-Zustandes notwendigen Voraussetzungen. Auf die erhöhte strukturelle Differenziertheit antwortet das System durch Erhöhung

seiner dynamischen Aspekte durch Übergang in den höher differenzierten und energetisch höheren *HS*-Zustand. Im Verlauf der Umwandlung wird ein Bereich besonders hoher Differenziertheit, der gegenseitigen Durchdringung von *LS*- und *HS*-Bereichen, oder — wie gesagt wurde — ein Bereich höchster dynamischer Ordnung (*HDO*) durchlaufen²⁸. Die im *HS*-Zustand höhere Dynamik erlaubt sowohl die Aufrechterhaltung der Asymmetrie als auch die Ausübung der Systemfunktionen innerhalb derselben. Es scheint allgemein zu gelten, daß die Moleküle im *LS*-Zustand „steifer“ sind als im *HS*-Zustand. Das würde bedeuten, daß das Hämoglobinmolekül, welches durch Sauerstoffaufnahme vom *HS*- in den *LS*-Zustand übergeht, dadurch steifer geworden ist.

Je weniger die durch 2-Substitution ausgelöste Asymmetrie der FeN_6 -Gruppe ausgeprägt ist, desto eher kann der *LS*-Zustand noch erhalten werden, desto gleitender die Umwandlung $LS \rightarrow HS$ erfolgen. Bei $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{O-phen})_3]X_2$ ist die $LS \rightarrow HS$ -Umwandlung gleitender als bei $[\text{Fe}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]X_2$ ^{36–38}. Die Asymmetrie scheint im $[\text{Fe}(2\text{-Cl-phen})_3][\text{ClO}_4]_2$ so stark ausgeprägt zu sein, daß dieses schon oberhalb 4.2 K nur im *HS*-Zustand vorliegt^{39–41}.

Diese Überlegungen scheinen auch auf das Verhalten der Bis(phenantrolin)-Komplexe anwendbar zu sein. Obwohl in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2$ -Komplexen ($X = \text{S}$ oder Se) die $\text{Fe-N}(\text{phen})$ - und die $\text{Fe-N}(\text{NCX})$ -Bindungen bei tiefer Temperatur nicht gleich lang sind, so dürfte doch eine symmetrische Ladungsverteilung vorliegen, wie sie für einen *LS*-Zustand erforderlich zu sein scheint. Beim Erwärmen werden die $\text{Fe-N}(\text{phen})$ -Bindungen verlängert und die $\text{Fe-N}(\text{NCX})$ -Bindungen verkürzt. Dadurch wird die Ladungssymmetrie gestört und der *HS*-Zustand erreicht. In diesem sind die Fe-N_6 -Gruppierungen verzerrter als in der *LS*-Form^{42,43}.

Allgemeine Gesichtspunkte

Systemdenken erfordert das Hinausgehen über das vor uns Liegende und Fragestellungen nach diesem übergeordneten Zusammenhängen. Die Fragen nach den Erfordernissen zur Aufrechterhaltung des *LS*-Zustandes und die Spin-Crossover-Phänomene können auf Grund der Strukturmuster und der Natur der Liganden allein nicht befriedigend beantwortet werden. Fast alle Spin-Crossover-Komplexe haben verschiedene Liganden und unterschiedliche Abstände zwischen Koordinationszentrum und Donoratomen der Liganden. Die Frage mag angebracht sein, inwiefern für den *LS*-Zustand die dynamische Aufrechterhaltung der Ladungssymmetrie um das Koordinationszentrum erforderlich ist. Eine solche würde nur bei gleichartigen Liganden mit der Struktursymmetrie Hand in Hand gehen.

Den vorhergehenden Betrachtungen ist weiters zu entnehmen, daß sich die Dynamik der höheren Ebenen nur innerhalb des vorgegebenen Rahmens der statischen Struktur Aspekte entwickeln kann, an dem sich die Dynamik quasi abstützt und den sie andererseits dynamisch erhält. Hier zeigt sich der Einfluß der Eigenschaften der unteren Ebenen auf die Funktionsmöglichkeiten der höheren Ebenen. Letztere richtet sich demnach einerseits nach den Gegebenheiten des Gesamtsystems innerhalb seines Strukturrahmens und richtet andererseits das Verhalten der untergeordneten Ebenen im Hinblick auf ihre Aufgaben innerhalb des Gesamtsystems aus. Daher wäre es unrichtig zu sagen, daß in jeder Koordinationsverbindung das Koordinationszentrum als hierarchisch höchster Bereich anzusehen sei. Am ehesten wird das in jenen Komplexen der Fall sein, in denen — ähnlich wie in den Phenantrolin-Eisen-Komplexen — das Koordinationszentrum in Molekültaschen sitzend mit der Umgebung direkt in Wechselwirkungen treten kann und außerdem die Bindungen zu den Liganden mit Hilfe der sogenannten Back-Donation erfolgen. Diese Voraussetzungen sind bei zahlreichen Naturstoffen — wie Hämoglobin, Enzymen und Vitaminen — erfüllt.

Es ist nicht leicht, dem Verständnis des unterschiedlichen „Verhaltens“ der einzelnen Systembereiche, ihrer unterschiedlichen Aufgabenverteilung im Hinblick auf die der direkten Beobachtung nicht zugänglichen molekularen Systemorganisation näherzukommen. Vor allem muß zur Kenntnis genommen werden, daß eine molekulare Systemorganisation grundsätzlich nicht bis ins Letzte erkannt werden kann. Ihre vollständige Erkenntnis würde erfordern, unter voller Aufrechterhaltung der Systemfunktionen die einzelnen Systemelemente zu kennen. Da diese zu untersuchenden Eigenschaften nur unter Zerlegung des Systems zu erfahren sind, dabei aber die Systemorganisation verlorengeht, gilt es grundsätzlich die „Unschärfe“ der Erkenntnis der (molekularen) Systemorganisation (natürlicher Systeme) anzuerkennen.

Nicht vollständig erfahrbar sind im gegenständlichen Fall:

1. Die vielfältigen Möglichkeiten der Differenziertheit am Koordinationszentrum, auf welche auch bei annähernd gleicher σ -Elektronendichte auf Grund der unterschiedlichen *Mössbauer*-Quadrupolaufspaltungen geschlossen werden muß. Ihre Einzelheiten können nicht vollständig erkannt werden, wiewohl sie auch durch die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen illustriert werden, ohne daß damit die Differenziertheiten des Realen erreicht werden könnten.

2. Die vielfältigen Möglichkeiten der Differenziertheiten und der Schwingungen der Randbereiche, auf welche auf Grund der unterschiedlichen Reaktivitäten geschlossen werden muß und welche ebenfalls mit Hilfe der Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen illustriert werden.

3. Ebenfalls auf indirektem Wege muß geschlossen werden, daß innerhalb der π -Elektronensysteme eine Unzahl von Differenzierungsmöglichkeiten realisiert werden können.

4. Im besonderen sei auf die sich auf Grund der Systemorganisation ergebende Vielfalt der Prägungsmöglichkeiten auf die molekulare Umgebung — z. B. die Lösung — hingewiesen, welche ebenfalls der direkten Erfahrbarkeit entzogen sind. Das bedeutet zugleich, daß wir unser Augenmerk auch auf die hierarchischen Systemorganisationen der Lösungen wenden sollten^{27,30}.

Die Behandlung der Fragen nach den molekularen Organisationen bietet *Ergänzung und Überformung der bisherigen Kenntnisse*. In einer vorhergehenden Arbeit wurde ausführlich dargelegt²¹, daß die hier erläuterten Phänomene auch im Bilde der bisherigen Vorstellungen beschrieben werden können. Die vorliegenden Betrachtungen mögen jedoch ein vertieftes Verständnis für das jeweilige Verhalten der Moleküle ermöglichen.

Die für Phenantrolin-Eisen-Komplexe dargelegte Organisation ist für diese charakteristisch. Allgemein mag gelten, daß Metallkomplexe, in welchen π -Back-Donation erfolgt, und in welchen bewegliche Elektronensysteme in den Liganden vorliegen, über hoch entwickelte Organisationsformen verfügen und in charakteristischer Weise auf die Umgebung ansprechen. Dies scheint bei den in *biologischen Systemen wirksamen Molekülen* der Fall zu sein.

Ebenso sollte der besonderen Rolle des Wassers entsprechende Beachtung gewidmet werden. Die Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussungen unter verschiedenartigsten Bedingungen sollte Anhaltspunkte dafür liefern, die jeweilige *hierarchische Bedeutung kleiner Moleküle im komplexen Zusammenhang*, also ihre Einordnung in die übergeordneten Zusammenhänge verstehen zu lernen³⁰.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Förderung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes Nr. 5443 und Herrn Dr. W. Linert für die Gelegenheit zur Diskussion der Ergebnisse.

Literatur

- ¹ Chew C. F., Science **161**, 762 (1968); Physics Today **23**, 23 (1970).
- ² Bohm D., Wholeness and Implicate Order. London: Routledge and Kegan Paul. 1980.
- ³ Primas H., Chimia **36**, 293 (1982).
- ⁴ Einstein A., Podolsky B., Rosen N., Phys. Rev. **47**, 777 (1935); siehe auch Bell J. S., Physics **1**, 195 (1964); sowie Freedman S., Clausen J., Phys. Rev. Letters **28**, 938 (1972).
- ⁵ Weiss P. A., Within the Gates of Science and Beyond. New York: Futura Publishing Company. 1971.

- ⁶ Schild A. A., Analytical Application of Phenantroline and Related Compounds. London-New York: Pergamon Press. 1969.
- ⁷ Vlček A. A., Chem. Revs. **43**, 39 (1983); Rev. Chim. Min. **20**, 612 (1983).
- ⁸ Koepf H. M., Wendi H., Strehlow H., Z. Elektrochem. **64**, 483 (1960); Nelson I. V., Iwamoto R. T., Anal. Chem. **35**, 867 (1963).
- ⁹ Gritzner G., Kuta J., Pure Applied Chem. **56**, 461 (1984).
- ¹⁰ Mayer U., Kotocova A., Gutmann V., J. Electroanal. Chem. **103**, 409 (1979).
- ¹¹ Baker F., Engelhardt L. M., Figgs B. N., White A. H., J. Chem. Soc. Dalton **1975**, 530.
- ¹² Ussanovich M., Zhur. obshch. Khim. **9**, 182 (1939).
- ¹³ Gutmann V., Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- ¹⁴ Schmid R., Han L., Inorg. Chim. Acta **69**, 127 (1983).
- ¹⁵ Bond-Smith M. H., Sutin L., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1831 (1981).
- ¹⁶ Ugara K., Miyamoto K., Electrochim. Acta **22**, 1357 (1977).
- ¹⁷ Epstein M. L., J. chem. Phys. **40**, 435 (1964).
- ¹⁸ Greenwood N. N., Gibbs T. C., Mössbauer Spectroscopy. London: Chapman and Hall. 1971.
- ¹⁹ Gray V. K., Malathi Puri S. P., Chem. Phys. Letters **11**, 393 (1979).
- ²⁰ Levison K. A., Perkins P. G., Theor. Chim. Acta **14**, 206 (1969).
- ²¹ Linert W., Gutmann V., Wiesinger G., Perkins P. G., Z. physik. Chem. (Leipzig), im Druck.
- ²² Schmid R., Soukup R. W., Arasteh M. K., Gutmann V., Inorg. Chim. Acta **73**, 21 (1983).
- ²³ Gutmann V., The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. New York: Plenum Press. 1978.
- ²⁴ Elsaesser M. V., The Chief Abstractions of Biology. Amsterdam: North-Holland. 1975.
- ²⁵ Gutmann V., Resch G., Kratz R., Schauer H., Monatsh. Chem. **115**, 551 (1984).
- ²⁶ Resch G., Gutmann V., Z. physik. Chem. (n. F.) **121**, 211 (1980).
- ²⁷ Resch G., Gutmann V., Z. physik. Chem. (n. F.) **126**, 223 (1981).
- ²⁸ Gutmann V., Resch G., Inorg. Chim. Acta **72**, 269 (1983).
- ²⁹ Gutmann V., Resch G., Monatsh. Chem. **114**, 839 (1983).
- ³⁰ Gutmann V., Resch G., Pure Applied Chem. **53**, 1447 (1981).
- ³¹ Gutmann V., Resch G., Comments Inorg. Chem. **1**, 265 (1982).
- ³² Primas H., Chemistry Quantum Mechanics and Reductionism. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1983.
- ³³ Saji T., Fukai T., Aoyagui S., J. Electroanal. Chem. **66**, 81 (1975).
- ³⁴ Schmid R., Sapunov V., Non Formal Kinetics in Search for Chemical Reaction Pathways. Weinheim-New York: Verlag Chemie. 1982. Exner O., Phys. Org. Chem. **10**, 411 (1973).
- ³⁵ Fleisch J., Gütlich P., Hasselbach K. M., Inorg. Chem. **16**, 1979 (1977).
- ³⁶ König E., Ritter G., Goodwin H. A., J. Inorg. Nucl. Chem. **39**, 1773 (1977).
- ³⁷ Goodwin H. A., Sylva R. N., Austral. J. Chem. **21**, 83 (1968).
- ³⁸ Fleisch J., Gütlich P., Hasselbach K. M., Müller W., Inorg. Chem. **15**, 598 (1976).
- ³⁹ Reiff W. M., Long C. J., Inorg. Chem. **13**, 2150 (1974).
- ⁴⁰ Fleisch J., Gütlich P., Hasselbach K. M., Müller W., J. Physique **35** (12) C 6-659 (1974).
- ⁴¹ Fleisch J., Gütlich P., Hasselbach K. M., Inorg. Chim. Acta **17**, 51 (1976).
- ⁴² Gütlich P., Structure and Bonding **44**, 83 (1981).
- ⁴³ König E., Watson K. J., Chem. Phys. Letters **6**, 457 (1970).