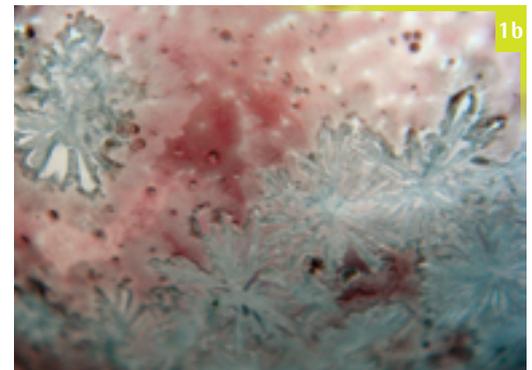
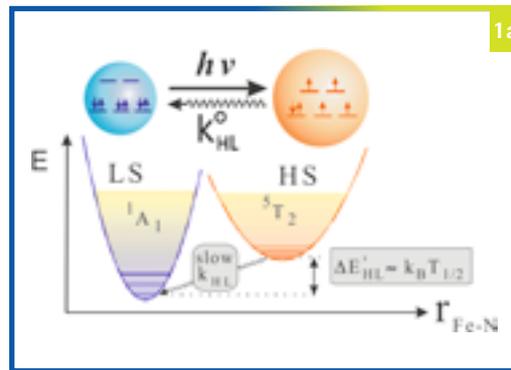


# Komplexe Nano-Schalter

WINZIGE SCHALTER BIETEN VIELFÄLTIGE NUTZUNGSMÖGLICHKEITEN

Ein spannendes, modernes Forschungsgebiet ist die Entdeckung, Erkundung und Entwicklung von Schaltern im molekularen Nano-Maßstab. Molekulare Schaltvorgänge sind fächerübergreifend von potenzieller Wichtigkeit. Sie kommen in Natur und Technik etwa als Speichermedium, Schalter oder als Puffer zur Vermeidung von Erderschütterungen zum Einsatz. Sechs Wissenschaftler vom Institut für Anorganische Chemie zeigen die Vielfalt von Schalteffekten und die daraus resultierenden zahlreichen Anwendungsfelder dieser Nano-Schalter.



Neben den klassischen »EIN«- und »AUS«-Schaltzuständen eines makroskopischen Schalters, wie etwa eines mechanischen Lichtschalters in der Küche, können solche molekularen Schalter sowohl eine Vielzahl von Zuständen einnehmen als auch durch eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Auslösung gebracht werden. Die molekularen Schalter können sowohl physikalisch als auch chemisch geschaltet werden [Ren10]. Physikalisch erfolgt die Schaltung zum Beispiel durch Temperaturänderung, Lichteinstrahlung, Druckänderung oder durch elektrische oder magnetische Feldänderung, während sie chemisch durch Anlagerung von Lösungsmolekülen (Solvaten), Änderung des pH-Wertes, Ligandenaustausch oder durch ähnliche Änderungen erfolgt.

Die einzelnen Zustände unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, zum Beispiel ändern

sich in einem Eisen(II)-Komplex zwischen High-Spin(HS)- und Low-Spin(LS)-Zustand drastisch die Farbe (wie bei einem Chamäleon), die Größe (manche Bindungslängen sogar um circa zehn Prozent), der Magnetismus, das Wärmespeichervermögen, die Schallgeschwindigkeit, die Bindungsstärke und andere Eigenschaften (siehe Bild 1). Der Eisen(II)-Schalter hat im High-Spin-Zustand vier ungepaarte Elektronen und ist dadurch paramagnetisch, das heißt er wird von einem Magnetfeld angezogen. Im Low-Spin-Zustand hat er nur gepaarte Elektronen und ist diamagnetisch, das heißt er wird von einem Magnetfeld abgestoßen.

Auf Grund der Spinänderung wird dieses Schaltphänomen auch als Spin-Übergang (engl. spin crossover oder spin transition) bezeichnet.

Der thermische Spin-Übergang wurde erstmals Anfang

der 1930er-Jahre entdeckt: Wird beim Erwärmen (= thermische Anregung  $kT$ ) eine gewisse Energiedifferenz überschritten, dann geht der LS- in den HS-Zustand über und bei Abkühlung zurück vom HS- zum LS-Zustand.

Der mit Licht angeregte Spin-Übergang wurde in den 1980er-Jahren entdeckt (LIESST = Light Induced Excited Spin State Trapping). Nimmt ein Fe(II)-Komplex-Schalter ein grünes Lichtteilchen auf (Absorption), so hat er genug Energie, um sich vom LS- zum HS-Zustand umzuwandeln. Mit rotem Licht oder thermisch wird der Prozess umgekehrt.

**Schaltmechanismus:  
Sequenzielle und  
konzertierte Schaltung**

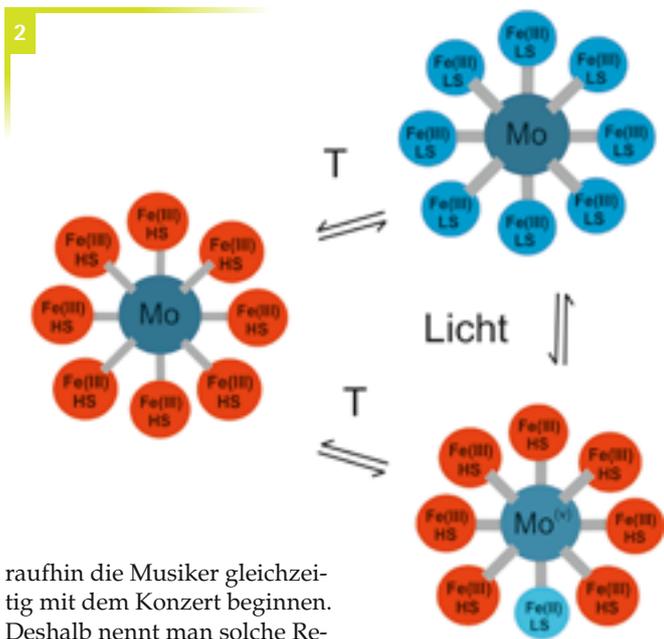
Die Schaltung kann zeitlich sequenziell oder konzertiert erfolgen (siehe Bild 2). Verbind-

dungen mit einem Metall-Zentrum sind einkernig und zeigen sowohl thermisch als auch optisch einen sequenziellen Schaltmechanismus. In mehrkernigen Verbindungen wurde neben der sequenziellen Zustandsänderung auch erstmals ein gleichzeitiger Übergang mehrerer Systeme nach nur einer Anregung beobachtet. Hierbei entspricht die Anregung dem Dirigenten eines Orchesters, der mit seinem Taktstock das Signal gibt, wo-

Das ist im Vergleich dazu eine Verlängerung von einem Jahr auf 100.000.000.000 oder 100 Milliarden Jahre oder ein Vielfaches des Alters des Universum (13,7 Milliarden Jahre) [Ren00].

**Anwendungen**

**Geologie** ■ In der vergangenen Dekade wurden Spin-Übergänge auch in Verbindungen der Erdkruste entdeckt



raufhin die Musiker gleichzeitig mit dem Konzert beginnen. Deshalb nennt man solche Reaktionen auch konzertiert. Während in der organischen Chemie für konzertierte Reaktionen bereits viele Nobelpreise vergeben wurden, wurde bis dato die Existenz in anorganischen Systemen theoretisch ausgeschlossen. 2003 konnte erstmals eine konzertierte Reaktion in einem anorganischen System beobachtet werden [Ren04].

Die Lebensdauer des Schaltzustands – meist ist der angeregte Zustand der HS-Zustand – kann durch chemische Synthese verändert werden. Der Rekord liegt in einem Fe(II)-Starkfeld-Komplex, bei dem die Lebensdauer des angeregten Zustands um mehr als 11 Größenordnungen verlängert werden konnte.

(zum Beispiel Wüstit (FeO) und andere), wo durch die Anpassung an den Druck eine Pufferwirkung erzeugt wird, die in ihrer Wirkung einem mechanischen Puffer in Autos entspricht. Durch Kalibrationsarbeiten wurde ein Weg gefunden, solche Systeme zu beobachten [Van02].

Diese Arbeiten haben direkte Auswirkungen auf etwa die Erdbebenvoraussagen und die Interpretationen der seismologischen Daten, da während der Schaltung auch die Schallgeschwindigkeiten im Material geändert werden.

Neben der Erdkruste werden solche Systeme auch auf dem

roten Planeten Mars im Rahmen der NASA Mars Exploration Rover Missionen Spirit und Opportunity studiert [Mor04].

**Biologie und Medizin** ■ Enzyme haben ein aktives Zentrum und übernehmen wichtige Funktionen in allen bekannten Lebensformen. In mehr als der Hälfte aller Enzyme steckt ein Metall im aktiven Zentrum mit einer Schaltfunktion, zum Beispiel Eisen in Hämoglobin (siehe Bild 3).



Die Farbe des Blutes wechselt zwischen rot und blau, ein Umstand, der aus den zwei Zuständen des Eisen-Hämoglobin-Komplexes resultiert. Dieser ist für den Sauerstofftransport in unserem Körper lebensnotwendig. Bereits nach einigen Minuten ohne Sauerstoff ist unser Leben bedroht.

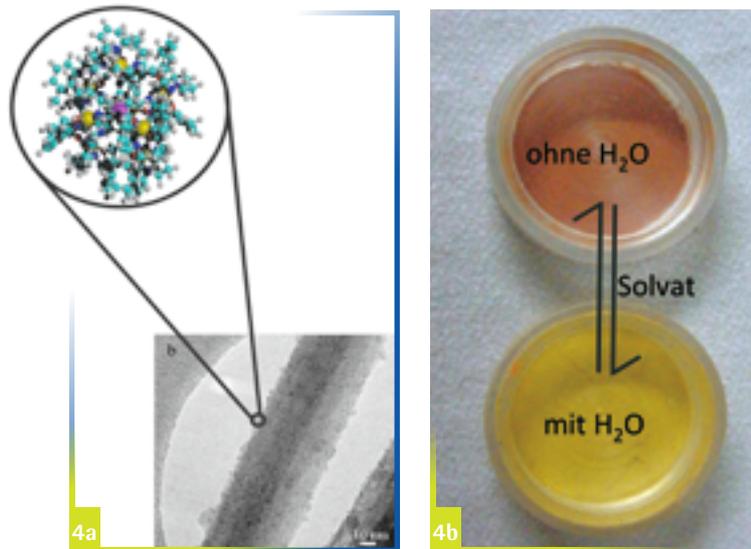
Bringen wir unseren Körper in ein Magnetfeld, so werden die paramagnetischen Verbindungen von diesem Magnetfeld angezogen und die diamagnetischen Verbindungen werden abgestoßen. Dies hat der Nobelpreisträger Linus Pauling bereits 1934 beobachtet und ist wichtig für moderne Untersuchungsmethoden. So wird etwa durch MRT oder Kernspintomographie das Körperinnere mithilfe von starken Magnetfeldern abgebildet. Zum anderen können wir solche Eigenschaften zur Diagnose und Therapie von bestimmten Krankheitsbildern verwenden.

Bild 1 Molekulare Schalter ändern ihre Farbe wie ein Chamäleon. Links: Der gezeigte Eisen(II)-Komplex-Schalter ist paramagnetisch, größer und rot im High-Spin-Zustand und kleiner, diamagnetisch und blau im Low-Spin-Zustand. Die Schaltung zwischen den Energiepotenzialtöpfen erfolgt durch Erwärmung oder grünes Licht vom LS- zum HS- und durch Abkühlung oder rotes Licht vom HS- zum LS-Zustand. Rechts: Fe(II)-Schalter, der beim

Übergang vom amorphen in einen kristallinen Zustand in seiner Farbe von rot (LS-Zustand) zu weiß (HS-Zustand) wechselt. Quelle: Renz

Bild 2 In dieser 9-kernigen Koordinations-Verbindung MoFe<sub>8</sub> wurden erstmals neben der thermisch sequenziellen, also zeitlich nacheinander erfolgenden, Schaltung (hier: zwischen links und rechts) Hinweise auf einen konzertierten Schaltmechanismus (hier: von oben nach unten) entdeckt. Quelle: Renz

Bild 3 Molekulare Schalter in der Biologie und Medizin: Unser Blut ist rot (Arterien in Lippen) und blau (Venen unter der Haut). Dies resultiert aus zwei Zuständen des Eisens im Hämoglobin. Dieses ist für den Sauerstofftransport in unserem Körper lebensnotwendig. Quelle: Renz



**Bild 4**  
 Technik: Links: Nano-Schalter auf TiO<sub>2</sub>-Nanostäben (Weißpigment). Nanoskopische Schalter sind kleiner und haben damit eine vielfach größere Speicherdichte als gängige Speicher. Rechts: Fe(II)-Schalter bei hoher und niedriger Luftfeuchtigkeit (Hygrometer).  
 Quelle: Renz, Fragment verwendet in [Tah09]

**Technik** ■ Nanoskopische Schalter sind in der Technik als Indikator, Sensor (zum Beispiel als Wassersensor [Ren02]), Druckpuffer oder Speichermedium von potenzieller Wichtigkeit. Dafür ist die direkte Anbindung von solchen Schaltern auf Oberflächen, zum Beispiel Weißpigment-Nadeln [Tah09], notwendig (siehe Bild 4).

Wellenlängen in der Größenordnung der Moleküle (siehe Bild 5). Durch den kontaktlosen direkten Zugriff auf die atomare Ebene kann daher die Beobachtung einer Reihe von neuartigen Folgeeffekten erwartet werden.

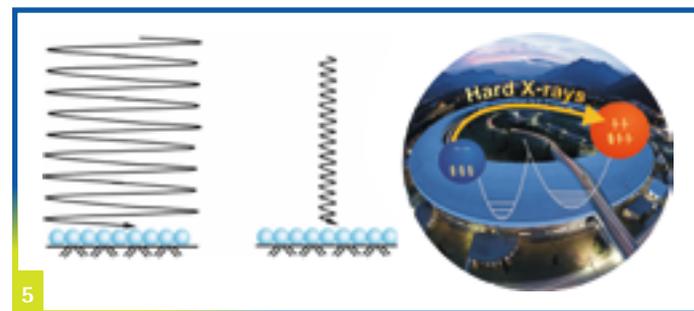
**Zusammenfassung und Ausblick**

Komplexe Nano-Schalter zählen zu den kleinstmöglichen Schaltern im Nano-Maßstab und sind fächerübergreifend von potenzieller Wichtigkeit in vielen Bereichen der Natur. Der Zugriff auf die Nano-Ebe-

**Literatur**

- [Mor04] R. V. Morris, G. Klingelhöfer, B. Bernhardt, C. Schröder, D. S. Rodionov, P. A. de Souza, Jr., A. Yen, R. Gellert, E. N. Evlanov, J. Foh, E. Kankeleit, P. Güttlich, D. W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S. W. Squyres, R. E. Arvidson, Science, Vol 305, Issue 5685, 833–836, 6 August 2004.
- [Ren00] F. Renz, H. Oshio, P. Güttlich et al. Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 3699–3700; Angew. Chem. **2000**, 112, 3832–3834.
- [Ren02] F. Renz, P. A. de Souza jun., G. Klingelhöfer, H. A. Goodwin, Hyperfine Interactions **2002**, 139, 699–704.
- [Ren04] F. Renz, P. Kerep, Hyperfine Interactions **2004**, 156/157, 371–377; P. Kerep Diplomarbeit, Universität Mainz 2003.
- [Ren10] F. Renz, Journal of Physics: Conf. Ser. 217 (2010) 012022.
- [Tah09] M. N. Tahir, F. Renz, W. Tremel, et al., Polyhedron **2009**, 28 (9–10), 1728–1733.
- [Van02] G. Vankó, T. Neisius, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, A. Mirone, F. de Groot, Highlights **2002**, 59–60.
- [Van07] G. Vanko, F. Renz, et al., Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 43, 5306–5309; Angew. Chem. **2007**, 119, 5400–5403.

**Bild 5**  
 Die direkte Adressierung von Nano-Schaltern mit der Auflösung von einzelnen Atomen (rechts). Dafür wurde das kurzwellige Licht der Synchrotronstrahlung benutzt (mittig; links davon: zum Vergleich mit sichtbarem Licht) [Van07].  
 Quelle: Renz, Fragment verwendet in [Van07]



Röntgenstrahlung (HAXIESST) konnten kontaktlos (optisch) Informationen geschrieben gelesen und gelöscht werden. Im Gegensatz zu optischen Schaltungen mit sichtbarem Licht erfolgt die Schaltung mit

ne steht erst am Anfang und die Forschung in diesem Gebiet wird neben neuartigen Schalteffekten auch viele weitere Entwicklungen für Technik, Biologie, Medizin und Geologie bringen.

**Prof. Dr. Franz Renz**

Jahrgang 1968, lehrt seit 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Seine Forschungsschwerpunkte sind Koordinationschemie, multistabile Zustandsänderungen, Eisen-Verbindungen und Mößbauer-Spektroskopie. Kontakt: [franz.renz@acd.uni-hannover.de](mailto:franz.renz@acd.uni-hannover.de)

**Dr. Michael Klein**

Jahrgang 1971, ist seit 2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Seine Forschungsschwerpunkte sind multistabile Koordinationsverbindungen und die Mößbauer-Spektroskopie. Kontakt: [michael.klein@acd.uni-hannover.de](mailto:michael.klein@acd.uni-hannover.de)

**Dipl.-Chem. Stefan Jung**

Jahrgang 1981, ist seit 2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover mit den Forschungsschwerpunkten multistabile Koordinationsverbindungen und Mößbauer-Spektroskopie. Kontakt: [stefan.jung@acd.uni-hannover.de](mailto:stefan.jung@acd.uni-hannover.de)

**Dipl.-Chem. Patrick Homenya**

Jahrgang 1983, ist seit 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Sein Forschungsschwerpunkt sind oberflächen-gebundene Spin-Crossover-Systeme. Kontakt: [patrick.homenya@acd.uni-hannover.de](mailto:patrick.homenya@acd.uni-hannover.de)

**Dipl.-Chem. Reza Saadat**

Jahrgang 1984, ist seit 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover mit dem Forschungsschwerpunkt medizinisch anwendbare Schaltermoleküle. Kontakt: [reza.saadat@acd.uni-hannover.de](mailto:reza.saadat@acd.uni-hannover.de)

**Dipl.-Chem. Driss Nariaki**

Jahrgang 1965, ist seit 2009 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Sein Forschungsschwerpunkt sind schaltbare dendritische Systeme. Kontakt: [driss.nariaki@acd.uni-hannover.de](mailto:driss.nariaki@acd.uni-hannover.de)