

**Einführung in die computerchemische Betrachtung  
basischemischer Sachverhalte mittels frei erhältlicher  
Software**

**sowie**

**Darstellung von  $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexen mit Citrato- und  
Tartratoliganden**

Zulassungsarbeit aus dem Fachgebiet  
Anorganische Chemie

von

Tobias Riggermann

München

2011



Erklärung zur Hausarbeit gemäß § 30 (Abs. 6) LPO I

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Hausarbeit von mir selbstständig verfasst wurde und dass keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt wurden. Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, sind in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht.

Diese Erklärung erstreckt sich auch auf etwa in der Arbeit enthaltene Grafiken, Zeichnungen, Kartenskizzen und bildliche Darstellungen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2011 bis September 2011 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers durchgeführt.

## Danksagung

Für die interessante, abwechslungsreiche und praktisch anspruchsvolle Themenstellung möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. P. Klüfers bedanken, genauso wie für die hilfreichen Anmerkungen und den Freiraum in der Laborarbeit und Themenausarbeitung.

Sämtlichen Mitarbeitern des Arbeitskreises, mit Namen Sandra Albrecht, Dr. Thorsten Allscher, Anna Gallien, David Heß, Sarah Illi, Xaver Kästele, Leonie Lindner, Dr. Peter Mayer, Tobias Mayer, Christine Neumann, Maximilian Pfister, Felix Roeßner, Johanna Schulten, Martin Steinborn, Markus Wolf und Xaver Wurzenberger möchte ich meinen Dank aussprechen für das gute Arbeitsklima, das sich durch stetige Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung auszeichnete.

Ein besonderer Dank geht an Anna ehem. Filser (jetzt immer noch nicht ganz von Römern besetzt), ohne die diese fachwissenschaftliche Zulassungsarbeit nicht zustande gekommen wäre.

Im Besonderen möchte ich Xaver Kästele für die Einführung in die Schutzgastechnik sowie die Funktionsweise, des Aufbau der NO-Einleitungsanlage, die vielen Schilderungen seiner Versuche und die weiteren versuchstechnischen Ratschläge danken.

Leonie Lindner danke ich für das stets offen Ohr bei Fragen, das offene Auge beim Betrachten vermeintlicher Kristalle unter dem Mikroskop und die angenehme Arbeitsatmosphäre in D2.040.

Besonders bedanke ich mich auch bei Nicole Sandner, Sonja Werner und Katharina Wimmer, die sich für die Durchsicht meiner Zulassungsarbeit bereiterklärt hatten.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung dieses Studiums, für die finanzielle Unterstützung und für den Rückhalt, an dem es nie mangelt.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die computerchemische Betrachtung basischemischer Sachverhalte mittels frei erhältlicher Software .....	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	<i>Gabedit</i> – freie GUI-Software als Schnittstelle für verschiedene computerchemische Programme (CCP) .....	2
1.2.1	Allgemeines und Beschaffung von <i>Gabedit</i> .....	2
1.2.2	Navigation in <i>Gabedit</i> .....	3
1.2.3	Zusammenbau von Molekülen .....	4
1.2.4	Erste Optimierungen mit <i>Molecular Mechanics Methods</i> (MM-Methoden) .....	6
1.2.5	Erstellen von Eingabedateien für CCP.....	7
1.3	Computerchemische Basisbegriffe und <i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i> ( <i>GAMESS</i> ) .....	8
1.3.1	Klärung essentieller Begriffe der Computerchemie.....	8
a	Hartree–Fock-Methode und Dichtefunktionaltheorie .....	8
b	Die Korrelationsmethode .....	11
c	Die Wahl des Basissatzes .....	12
d	Der Kostenaspekt .....	14
1.3.2	Allgemeines und Beschaffung von <i>Gamess</i> .....	14
1.4	Rechnen mit <i>Gamess</i> über <i>Gabedit</i> .....	15
1.4.1	Einstellen der Rechenparameter.....	15
a	Einstellungen für die Molekülsymmetrie .....	15
b	Einstellungen für die Rechenmethode.....	16
c	Einstellung der Ladung und der Multiplizität .....	17
d	Einstellung des Basissatzes .....	17
e	Weitere Einstellungen für SCF und Initial Guess .....	17
f	Struktur der Eingabe- und Ausgabedatei.....	18
1.4.2	Strukturoptimierung und Darstellung von Molekülorbitalen .....	20
a	Atomorbitaldarstellung am Beispiel des Ne-Atoms.....	20
b	Die Molekülorbitale des H <sub>2</sub> -Moleküls.....	24
c	Tendenzen in den Bindungslängen und Bedeutung der Bindungsordnung.....	27
d	Die Molekülorbitale des CH <sub>4</sub> -Moleküls.....	29
e	Polare kovalente Bindungen am Beispiel des HCl-Moleküls .....	29

1.4.3	Berechnung von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität .....	30
a	Ionisierungsenergie am Beispiel von Magnesium.....	30
b	Elektronenaffinität am Beispiel von Sauerstoff .....	33
1.4.4	Berechnung der CO <sub>2</sub> - und NO-Valenzschwingungen .....	34
1.5	Zusammenfassung .....	37
2	Darstellung von {FeNO} <sup>7</sup> -Komplexen mit Tartrato- und Citratoliganden .....	38
2.1	Bedeutung von NO und seinen Komplexen .....	38
2.1.1	Atmosphärisches Vorkommen von NO .....	38
2.1.2	NO als lokales Effektormolekül in der Biochemie.....	39
2.1.3	Bindungszustände von NO – Enemark–Feltham-Notation und PLI .....	40
2.2	Charakterisierung der Hydroxycarboxylat-Liganden .....	43
2.2.1	Citronensäure als Bioligand .....	43
a	Bindungsmodi in Übergangsmetallkomplexen .....	43
b	Schwierigkeiten der Fe-Citrat-Komplexchemie.....	44
c	Biologische Bedeutung von Fe-citrato-Komplexen – Die Aconitase-Reaktion.....	45
2.2.2	L-Weinsäure als Ligand.....	47
a	Koordinationsmodi von L-Weinsäure in ÜM-Komplexen .....	47
b	Bedeutung von Fe-tartrato-Komplexen in Industrie und Technik.....	48
2.3	Zielsetzung.....	48
2.4	Material und Methoden.....	49
2.4.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik.....	49
2.4.2	Verwendete Geräte .....	50
2.4.3	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien.....	51
2.4.4	Darstellung des [Fe <sup>II</sup> (H <sub>x</sub> cit) <sub>y</sub> (NO)] <sup>z</sup> -Komplexes .....	52
a	Ansatz Cit-1.....	52
b	Ansatz Cit-2.....	53
c	Ansatz Cit-3.....	54
d	Ansatz Cit-4.....	55
e	Ansatz Cit-5.....	56
f	Ansatz Cit-6.....	57
g	Ansatz Cit-7.....	58
h	Ansatz Cit-8.....	59
i	Ansatz Cit-9: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung.....	60

j	Kristallisationsansätze aus wässriger Lösung .....	61
k	Ansatz Cit-10: Darstellung des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{Cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplexes in methanolischer Lösung .....	62
2.4.5	Darstellung des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{tart})_y(\text{NO})]^z$ -Komplexes .....	62
a	Ansatz Tart-1 .....	63
b	Ansatz Tart-2 .....	64
c	Ansatz Tart-3 .....	65
d	Ansatz Tart-4 .....	66
e	Ansatz Tart-5 .....	67
f	Ansatz Tart-6 .....	68
g	Ansatz Tart-7 .....	69
h	Ansatz Tart-8 .....	70
i	Ansatz Tart-9 .....	71
j	Ansatz Tart-10: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung .....	72
k	Kristallisationsansätze aus wässriger Lösung .....	73
l	Darstellung des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{tart})_y(\text{NO})]^z$ -Komplexes in methanolischer Lösung .....	74
	(Tart-11 und Tart-12) .....	74
2.4.6	Einstellungen Probenbereitung für die Spektroskopie und Nachweisreaktionen .....	76
a	Einstellungen und Probenbereitung für die IR-Spektroskopie .....	76
b	Einstellungen und Probenbereitung für die UV/VIS-Spektroskopie .....	76
c	Fe-Ionen-Charakterisierung mit $\text{NH}_4\text{SCN}$ bzw. 1,10-Phenanthrolin .....	76
2.5	Ergebnisse und Diskussion .....	77
2.5.1	Edukt-Spektren .....	77
2.5.2	Spektren der Ansätze für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	81
a	Ansatz Cit-1 .....	81
b	Ansatz Cit-2 .....	82
c	Ansatz Cit-3 .....	84
d	Ansatz Cit-4 .....	86
e	Ansatz Cit-5 .....	87
f	Ansatz Cit-6 .....	89
g	Ansatz Cit-7 .....	90
h	Ansatz Cit-8 .....	91
i	Ansatz Cit-9 .....	92
j	Ansatz Cit-10 .....	101
2.5.3	Spektren der Ansätze für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{tart})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	104

a	Ansatz Tart-1 .....	104
b	Ansatz Tart-2 .....	106
c	Ansatz Tart-3 und Tart-4 .....	108
d	Ansatz Tart-5 .....	109
e	Ansatz Tart-6 .....	111
f	Ansatz Tart-7 .....	113
g	Ansatz Tart-8 und Tart-10 .....	115
h	Ansatz Tart-9 .....	118
i	Ansatz Tart-10 .....	119
j	Ansatz Tart-11 .....	134
k	Ansatz Tart-12 .....	136
2.5.4	Untersuchung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung .....	138
a	Zeit- und Temperaturabhängigkeit für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	138
b	Zeit- und Temperaturabhängigkeit für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{tart})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	140
2.5.5	Korrelation zwischen IR- und UV/VIS-Absorptionswerten .....	142
a	Korrelation für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	142
b	Korrelation für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex .....	142
2.5.6	Ergebnisse aus den Kristallisationsansätzen .....	143
2.6	Ergebniszusammenfassung mit Diskussion .....	144
2.7	Zusammenfassung und Ausblick .....	151
3	Zusammenfassung .....	152
4	Anhang .....	153
5	Abbildungsverzeichnis .....	168
6	Tabellenverzeichnis .....	178
7	Literaturverzeichnis .....	179

# 1 Einführung in die computerchemische Betrachtung basischemischer Sachverhalte mittels frei erhältlicher Software

“What a strange and complicated beast a wavefunction is.”

C. J. Cramer

## 1.1 Einleitung

Zur Zeit besitzt Japan den leistungsfähigsten Computer auf der Welt.[3] Der „K-Computer“ erreicht eine Leistung von bis zu einer Billion Gleitkommarechnungen pro Sekunde und entspricht damit der Leistung von ca. einer Million Vier-Kern-Standardprozessoren in Heimcomputern.[4] Mit solchen „Supercomputern“ können sehr komplexe Systeme berechnet und analysiert werden. Sei es für das Militär oder so etwas Alltägliches wie die Simulation des Wetters für die Wettervorhersage oder nicht intuitive Vorgänge auf submikroskopischer und subatomarer Ebene aus den Bereichen der Physik und Chemie.[3]

Durch die stetige Steigerung der Rechenleistung gefolgt von Preisverfall der Produkte ist es heutzutage auch möglich, einfache quantenmechanische Berechnungen von jedem üblichen Heimcomputer, wenn es nach der Leistung geht sogar Smartphone, erledigen zu lassen. Gerade die Berechnung von Strukturen und physikalisch-chemischen Eigenschaften kleiner, schulisch alltäglicher Moleküle kann problemlos an den in Schulen vorhandenen Rechnern vollzogen werden. Vielen Schulen mangelt es an Räumlichkeiten und apparativer Ausstattung, um mit den Schülerinnen und Schülern (SuS) ausreichend und sinnvoll chemische Praktika durchführen zu können. Einen Computerraum jedoch besitzt selbstverständlich jede Schule. So könnte der Chemieunterricht durch den Einsatz computerchemischer Methoden um einen weiteren anwendungs- und schülerorientierten Aspekt bereichert werden, der Möglichkeiten einer tieferen Ebene der Erkenntnisgewinnung im chemisch-theoretischen Bereich bietet.

Hürden für eine Nutzung von sogenannter *computational chemistry software* (CCS bzw. dt. CCP) bestehen also nicht auf hardware- oder infrastruktureller Ebene, sondern sind lediglich „softwaretechnischer“ Art. Zum einen sind die Standardprogramme für die graphische Ein- und Ausgabe sowie die Rechenprogramme, die an Universitäten auch den Lehramtsstudenten vorgestellt werden, lizenziert und kostenpflichtig

(z. B. GAUSSVIEW/GAUSSIAN). Zum anderen wirken die auf den ersten Blick verwirrenden Begriffe und Bezeichnungen in der Computerchemie möglicherweise überfordernd auf Lehrkräfte und Lehramtsstudenten, da der Bereich der Computerchemie nicht verpflichtend in der Ausbildung verankert ist und ,falls behandelt, nur angerissen wird. Somit ist aufgrund der genannten fachlich-methodischen Defizite die Computerchemie als das mathematische Standbein der Chemie nicht in die Ausbildung der SuS implementiert. Um diesem Umstand entgegenzuwirken, sollen in dieser Arbeit zum einen essenzielle Begriffe aus der Computerchemie zusammengefasst dargestellt werden. Zum anderen soll anschließend mit diesem Wissen ein frei erhältliches Programm für die graphische Ein- und Ausgabe von Molekülberechnungen namens *Gabedit* und ein damit verknüpftes, kostenloses Rechenprogramm mit dem Namen *Gamess* vorgestellt und auf ihre Funktionstüchtigkeit bei der Reproduktion physikalisch-chemischer Daten einfacher, v. a. schulrelevanter chemischer Sachverhalte überprüft werden.

## **1.2 *Gabedit* – freie GUI-Software als Schnittstelle für verschiedene computerchemische Programme (CCP)**

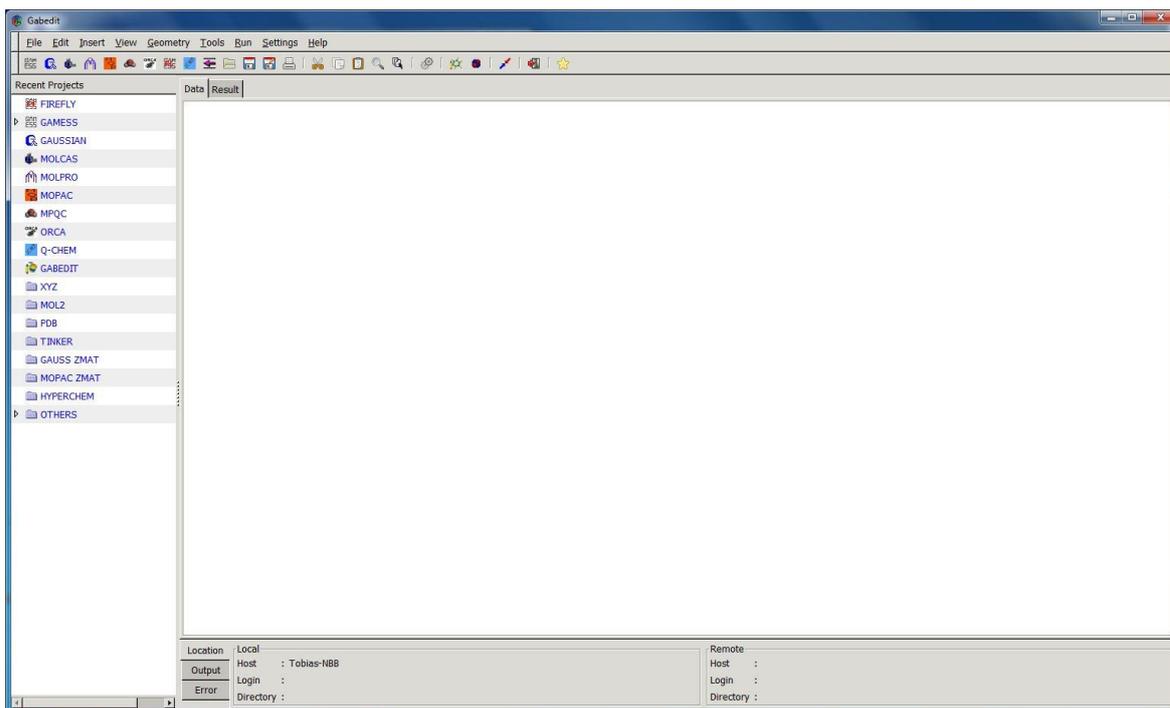
### **1.2.1 Allgemeines und Beschaffung von *Gabedit***

*Gabedit* ist ein englischsprachiges Programm zur manuellen Erstellung von Molekülstrukturen. Entwickelt wurde es von Abdul-Rahman Allouche, Professor an der Université Claude Bernard Lyon 1.[5] Die erste stabile Version erschien im Jahr 2009, seither wird das Programm ständig weiterentwickelt. Deutlich wird allein schon daran, dass die Version, mit der die Berechnungen dieser Arbeit vollzogen wurden, bereits zwei Nachfolger gefunden hat. Die Software ist als freie Software lizenziert und dank des *OS-Portable*-Formats auf den gängigen Betriebssystemen (*MS Windows, Linux*) lauffähig. Mit implementiert ist die Funktion, für insgesamt neun verschiedene CCP-Pakete die entsprechenden Eingabedateien schreiben zu lassen, die geplanten Rechnungen zu starten, die Ergebnisse anzuzeigen und auszuwerten. Somit kann dieses Programm als Knotenpunkt für den Bereich der *computational chemistry* gesehen werden, denn oft gelingt es nicht, alle gewünschten Parameter mit einem einzigen CCP adäquat zu berechnen.[6] Gerade hier punktet *Gabedit* im Forschungsbereich durch die Möglichkeit, die Schwächen des einen durch die Stärken des anderen CC-Programms ausgleichen zu können.

Die Installationsdatei für *Gabedit* kann im Rahmen der Lizenzbestimmungen kostenlos und ohne Registrierung über die Homepage des Entwicklers bezogen werden.[5] Die aktuelle Version 2.3.9 belegt knapp 20 MB Speicherplatz und ist somit sehr handlich auf der Festplatte unterzubringen. Für diese Arbeit wurde Version 2.3.7 verwendet.

### 1.2.2 Navigation in *Gabedit*

*Gabedit* sieht, wie in Abb. 1-1 erkannt werden kann, aus wie jedes andere Standardprogramm. Das Hauptfenster bietet eine Navigationsleiste mit einschlägig bekannten Menüpunkten (*File, Edit, View, Help*). Darunter befindet sich eine Schnellstartleiste mit den am häufigsten verwendeten Werkzeugen und Transformationsmöglichkeiten. Neben dem Hauptfenster wird im Hintergrund gleichzeitig ein DOS-Eingabeaufforderungsfenster geladen, in dem etwaige Probleme der Software ausgegeben werden. Leider gibt es keine Auflistung über die Bedeutung der Fehlermeldungen bzw. deren Auswirkung auf das momentane Projekt, sodass eine Fehlerkorrektur meist nicht ohne weiteres möglich erscheint.



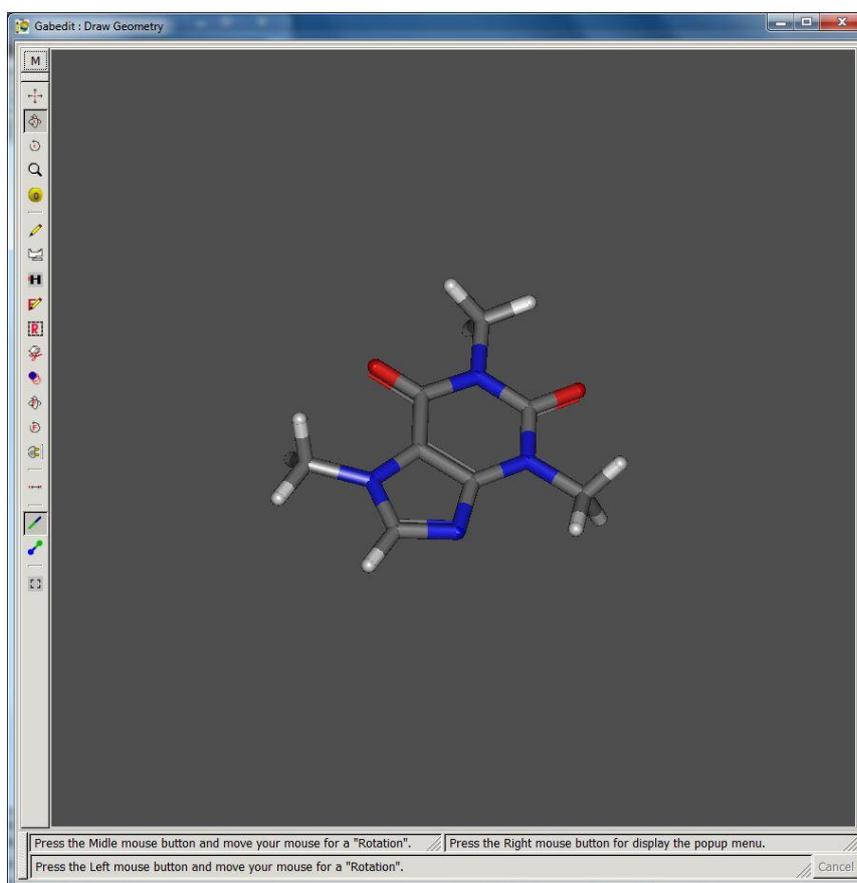
**Abb. 1-1:** Bedienungsfläche von *Gabedit*, Version 2.3.7 .

Das Hauptfenster besteht aus zwei Teilen. In der linken Randspalte sind alle bisherigen Projekte nach dem jeweils verwendeten Rechenprogramm aufgelistet. Diese Spalte kann aber ganz einfach durch Ziehen des rechten Randes verkleinert werden. Die großen, leeren Felder mit der Bezeichnung *Data* und *Result*, zwischen denen hin und her gesprungen werden kann, sind für die Eingabedaten sowie die Ausgabe der Rechenergebnisse

vorgesehen. Am Anfang eines Projekts steht ein weiteres Fenster, das Moleküldarstellungsfenster *Draw Geometry*.

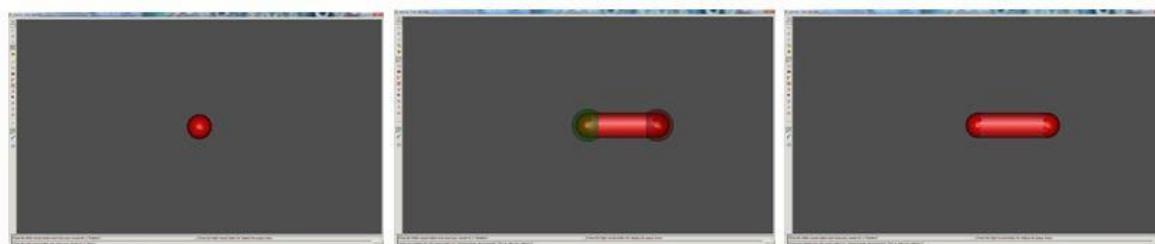
### 1.2.3 Zusammenbau von Molekülen

Das Moleküldarstellungsfenster wird wie die meisten Funktionen entweder über die Navigationsleiste oder die Schnellstartleiste erreicht. Wie in Abb. 1-2 zu sehen, besitzt es eine eigene Menüleiste am linken Fensterrand. Am unteren Fensterrand findet sich ein Bereich, in dem beschrieben wird, was mit dem momentan ausgewählten Werkzeug bzw. der momentan gewählten Funktion wie modifiziert werden kann. Abb. 1-1 zeigt zudem schon eine weitere Eigenschaft von *Gabedit*. Es beinhaltet standardmäßig bereits etliche Vorlagen für Moleküle und Molekülbestandteile (hier Coffein), sodass auch größere Strukturen relativ simpel durch Zusammensetzen der passenden Teile gebaut werden können. Beispielsweise lässt sich das Methanolmolekül sehr einfach zusammenbauen, indem man die Vorlage für den Methylrest platziert und daran ein Wasserstoffatom gegen die Vorlage für die Hydroxy-Funktion substituiert.



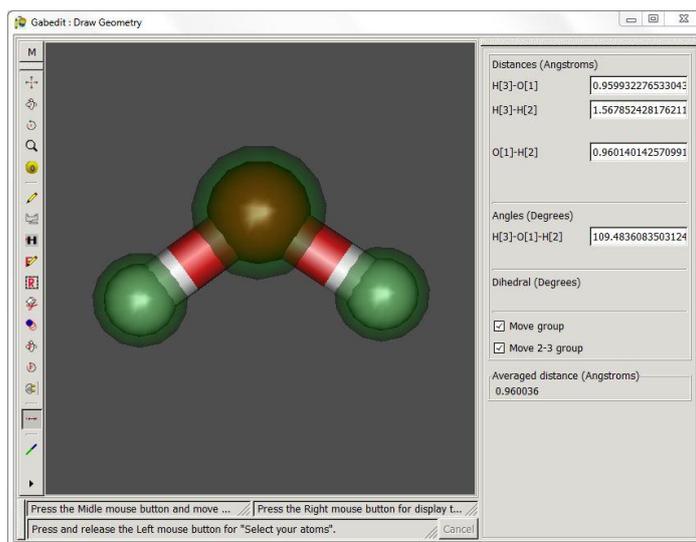
**Abb. 1-2:** Moleküldarstellungsfenster mit Menüleiste. Dargestellt ist das als Vorlage vorhandene Coffein-Molekül.

Will man ein neues Molekül konstruieren, so geht man wie folgt vor. Zum Einfügen eines bestimmten Atoms klickt man in der Menüleiste auf das Stiftsymbol und anschließend auf das weiße Symbol darunter, das ein Periodensystem darstellen soll. Dadurch öffnet sich ein weiteres Fenster, in dem die jeweils gewünschte Atomsorte ausgewählt werden kann. Klickt man nun auf ein bereits platziertes Atom, hält die Maustaste gedrückt und bewegt den Zeiger in irgendeine Richtung weg vom gesetzten Atom (s. Abb. 1-3, Mitte), so wird eine Bindung zu einem zweiten Atom aufgebaut. Die platzierten Atome können nach Belieben verschoben und wieder gelöscht werden.



**Abb. 1-3:** Zusammenbauen eines  $O_2$ -Moleküls. Links: Platzierung des ersten Atoms, Mitte: Anfügen eines zweiten Atoms, Rechts: Fertiges  $O_2$ -Molekül.

Auch die Ansicht kann mit den obersten fünf Funktionen beliebig gedreht und gezoomt werden, sodass die entstehende Struktur von allen Seiten dreidimensional betrachtet werden kann. Neben der Darstellung als Stabmodell bietet *Gabedit* auch ein Drahtmodell, ein Kugel-Stab-Modell oder ein Kalottenmodell zu Auswahl an. Eine besondere Bedeutung kommt dem *Measure*-Knopf zu, mit dem Abstände und Winkel zwischen Atomen und Verbindungsachsen angezeigt und verändert werden können (s. Abb. 1-4).



**Abb. 1-4:** Messfunktion *Measure* am Beispiel des Wassermoleküls.

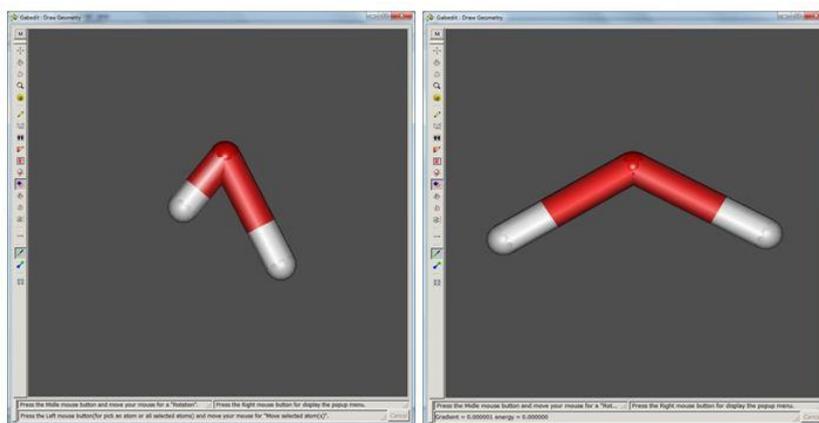
*Gabedit* kann dementsprechend in der Schule auch einen Einsatz ohne Rechnungsanwendungen finden, beispielsweise wenn in der 8. Jahrgangsstufe der räumliche Bau von Molekülen behandelt wird.[7] Fertig gerechnete Strukturen können den SuS zur eigenen Betrachtung und Vermessung präsentiert werden und ihnen somit eine weitere Gelegenheit geboten werden, den räumlichen Bau molekularer Stoffe begreifen zu können. Die meisten Funktionen sind allerdings nicht im Fenster sichtbar, sondern werden über einen Rechtsklick in der Zeichenebene aufgerufen. Hierbei öffnet sich eine weitere Menüliste, die den letztendlichen Funktionsumfang des Programms zum Vorschein bringt. Im Fortgang dieser Arbeit kann und wird dieses Repertoire nicht vollständig vorgestellt, sondern nur auf die wichtigsten, in den folgenden Abschnitten verwendeten Funktionen eingegangen.

Bei der großen Bandbreite an Einstellungsmöglichkeiten in *Gabedit* gibt es allerdings ein paar entscheidende und unangenehme Auffälligkeiten. Zunächst sei hier das wohl größte Defizit genannt: Das Fehlen einer Rückgängig-Funktion in sämtlichen Programmteilen. Es lohnt sich daher, die gemachten Fortschritte vor einschneidenden Erweiterungen oder Änderungen am Projekt vorsichtshalber immer wieder zwischenzuspeichern. Gesicherte Daten können ganz einfach erneut eingeladen werden. Des Weiteren ist es störend, dass die sich neu öffnenden Fenster nicht stets im Vordergrund erscheinen und deshalb umständlich über die Taskleiste angewählt werden müssen, da ein Minimieren eines der Fenster zum Minimieren aller Fenster inklusive des Hauptfensters und des DOS-Eingabeaufforderungsfensters führt. Möglicherweise werden solche Probleme aber in zukünftigen Programmversionen behoben.

#### **1.2.4 Erste Optimierungen mit *Molecular Mechanics Methods* (MM-Methoden)**

Eine der oben angedeuteten Rechtsklickfunktionen stellt die Optimierung mit sogenannten molekülmechanischen Methoden (engl. *molecular mechanics*) dar. Diese basieren auf der Definition eines Kräftefeldes (engl. *force field*) für alle beteiligten Atome und Molekülteile und der Wechselwirkungen dieser Kräftefelder untereinander.[8] Dabei fließen u. a. experimentelle Daten aus der Spektroskopie und Größen wie die van-der-Waals-Wechselwirkung in die Konstruktion mit ein.[8] In der Hauptsache sind hier also klassisch physikalische Phänomene berücksichtigt. Eine optimierte Struktur ist hierbei als der energetisch günstigste Zustand zu verstehen. Die in *Gabedit* verwendete Methode trägt die Bezeichnung *Assisted Model Building with Energy Refinement*, kurz *AMBER*. [9] Diese und andere molekülmechanische Methoden werden zur Strukturbestimmung sehr großer Moleküle, wie Proteine oder DNA-Abschnitte verwendet, für die sich extrem aufwändige

und kostenintensive MO-Rechnungen ergeben würden. Nichtsdestotrotz ist es auch auf einfacherer Molekülebene sinnvoll, Strukturen vorzuoptimieren, um den späteren Rechenaufwand zu vermindern. Als Beispiel sei hier noch einmal auf das Molekül Wasser zurückgegriffen. In Abb. 1-5 ist auf der linken Seite ein noch unförmiges H<sub>2</sub>O-Molekül zu sehen. Wählt man nun nach dem Rechtsklick im Fenster den Punkt *Molecular Mechanics* und dann *Optimierung* aus, so kann das Molekül per Knopfdruck voroptimiert werden.



**Abb. 1-5:** Anwendung von MM-Methoden am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls. Links vor der Optimierung, rechts danach.

Nach der Optimierung sind die H-O-Bindungen genau gleich lang und der Winkel zwischen den Bindungsachsen beträgt 120°. Dass hier nicht auf den Tetraederwinkel optimiert wird und auch die Bindungslängen von den experimentellen Werten abweichen, ist dadurch zu erklären, dass nur klassische Wechselwirkungen in die Voroptimierung mit einfließen, keine MO-theoretischen Betrachtungen.

### 1.2.5 Erstellen von Eingabedateien für CCP

Der nächste Schritt hin zu einer optimierten Struktur bzw. der Berechnung der gewünschten Atom- und Molekülparameter führt zur Erstellung der Eingabedatei (engl. *input file*) für das verwendete Rechenprogramm. Dies geschieht ganz simpel über die Navigationsleiste oder die Schnellstartleiste, indem man den Befehl „*new ... input file*“ wählt. Im sich nun öffnenden Fenster (s. Abb.1-9), das je nach verwendetem Rechenprogramm ein wenig anders gestaltet ist, können die Optionen für den Rechenvorgang eingestellt werden. Diese werden im Rahmen der Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Rechenprogramms *Gamess* kurz erläutert, um das Verständnis für den Ablauf solch einer Berechnung beim unerfahrenen Benutzer bzw. dem Schüler oder der Schülerin zu erhöhen.

## 1.3 Computerchemische Basisbegriffe und *General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)*

### 1.3.1 Klärung essentieller Begriffe der Computerchemie

#### *a Hartree–Fock-Methode und Dichtefunktionaltheorie*

Die Berechnung der Molekülstruktur verlangt nach der Lösung der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

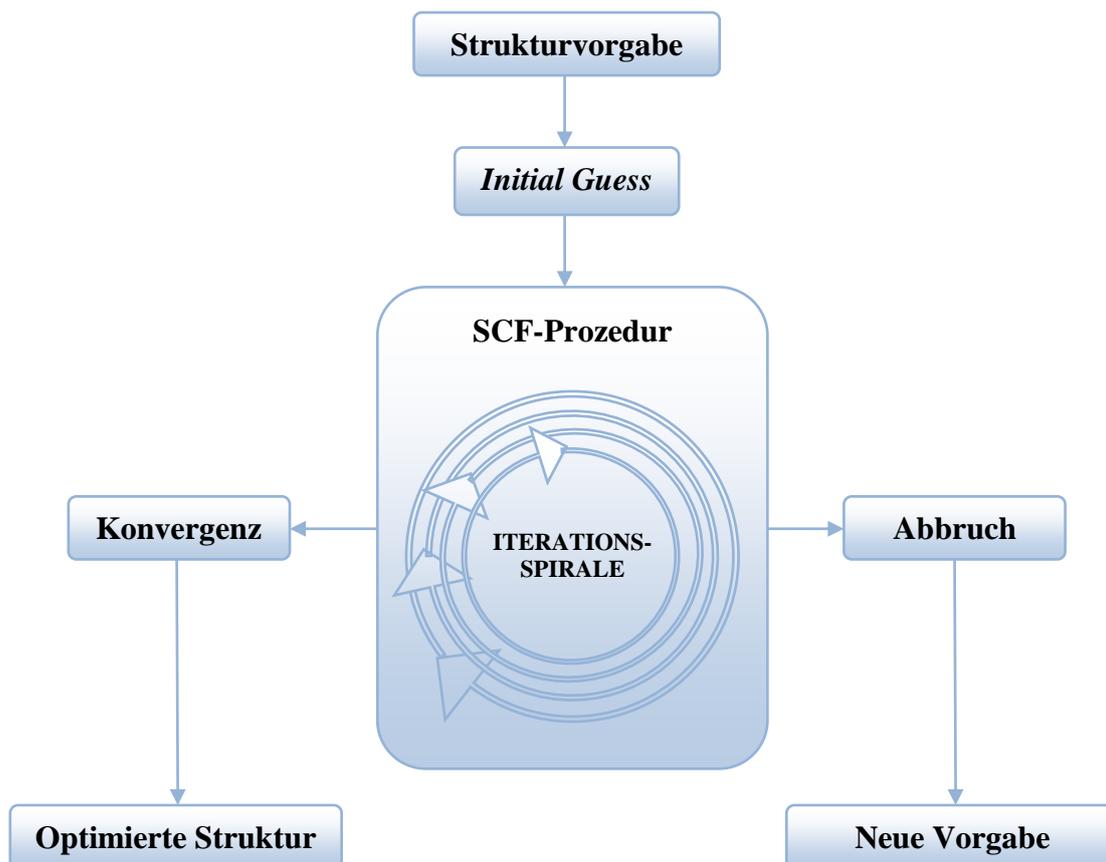
Die Lösung der Schrödingergleichung liefert die Wellenfunktion für ein Elektron des Systems und somit dessen Energie und wahrscheinlichen Aufenthaltsbereich.[8] Kennt man diese Parameter für alle Elektronen des Systems kann daraus die Struktur berechnet werden. Eine exakte Lösung für die Schrödingergleichung ist aber nur im Falle des Ein-Elektron-ein-Proton-Systems des H-Atoms möglich. Für mehrkernige Mehrelektronensysteme existieren daher nur Näherungsverfahren, um möglichst adäquate Wellenfunktionen ermitteln zu können.[8] Bei diesen Verfahren wird versucht, der Wellenfunktion eines jeden Elektrons näherzukommen, indem man aus einem Pool von Wellenfunktionen diejenigen so miteinander kombiniert, dass durch die resultierende Funktion näherungsweise die Schrödingergleichung erfüllt wird. Formal ausgedrückt sucht man die entsprechende Linearkombination, die den Zustand des jeweiligen Elektrons bestmöglich wiederzugeben vermag. (s. Gleichung 2)

$$\phi = \sum_{i=1}^N a^i \varphi^i \quad (2)$$

Die an der Kombination beteiligten Wellenfunktionen  $\varphi^i$  werden durch die entsprechenden Atomorbital-Wellenfunktionen (AO-Wellenfunktionen) des Funktionen-Pools repräsentiert.[8] Dessen Größe variiert mit der Elektronenkonfiguration der an der Struktur beteiligten Atomsorten. Konkret heißt das beispielsweise, dass das  $1\sigma$ -bindende Molekülorbital des  $H_2$ -Moleküls aus zwei  $1s$ -AO-Wellenfunktionen zusammengesetzt sein wird.

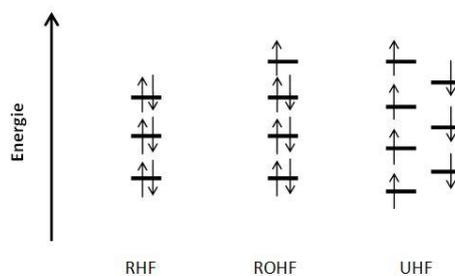
Bei der Rechnung *ab initio*, das heißt ohne Einbezug weiterer Modellannahmen und experimenteller Daten für eine Vereinfachung, erfolgen keine vorherigen Ausschlüsse für bestimmte Wellenfunktionskombinationen. Es werden also an und für sich alle möglichen Atomorbitale kombiniert. Besetzt werden die errechneten Molekülorbitale dann nach der Hund'schen Regel. Daneben gibt es auch semi-empirische Verfahren, in die Annahmen aus Hybridisierungsmodellen und experimentelle Daten einfließen, wodurch sich der Rechenaufwand meist vermindert.[8] Im Rechenprogramm *Gamess* werden Rechnungen *ab initio* durchgeführt. Dabei kann zwischen zwei, in ihrem Ausgangspunkt verschiedenen Methoden gewählt werden. Zum einen die auf der MO-Theorie beruhende Hartree–Fock-Methode (HF), zum anderen die Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Erstere hat den anfangs beschriebenen Prozess zum Ziel, eine optimierte Wellenfunktion für jedes Elektron des Systems zu finden. Letztere beschreitet einen intuitiveren Weg über die Optimierung der Elektronendichteverteilung eines Systems. Beide Strategien hängen letztendlich zusammen, da über die Elektronendichte wiederum Wellenfunktionen definierbar sind.[8] Beide Methoden versuchen ihr Ziel über einen *Self-Consistent-Field*-Prozess (SCF) zu erreichen. Dabei ist es bei der HF-Methode notwendig, die Koeffizienten  $a^i$  aus Gleichung 2 in einem sogenannten *Initial Guess* zu schätzen und von da aus schrittweise zu optimieren. Diese erste Schätzung erfolgt auf der Grundlage einer semiempirischen MO-Betrachtung (*Hückel-guess*) oder über die vorrangig nicht an der Bindungssituation beteiligten Kernorbitale als sogenannter *core-guess*. [8, 10] In der DFT wird ebenfalls ein Startwert für die Dichte aufgrund experimenteller Daten festgelegt und von diesem aus versucht, eine Optimierung zu erreichen.[10] In einer Programmschleife läuft der SCF-Prozess so lange, bis die jeweiligen Parameter so genau bestimmt sind, dass das Ergebnis der aktuellen Schleife nur noch marginal von dem der vorhergehenden Schleife abweicht. Dazu wird ein Abweichungsgrenzwert bestimmt, unter den die Änderung des Ergebnisses fallen muss. Wird dieses Kriterium erfüllt, so gilt die SCF-Prozedur als konvergiert (engl. *converged*). Ein Durchlauf der Schleife wird als Iteration bezeichnet, deren maximale Anzahl festgelegt wird, um bei Nichterreichen des Grenzwertes einen Rechenstopp zu induzieren. Dies kann vorkommen, wenn bestimmte Rechenparameter nicht zusammenpassen oder der Schätzwert für den Start ungeeignet gewählt wurde. In Abb. 1-6 wird das grundsätzliche Schema einer Strukturoptimierung zusammenfassend dargestellt.



**Abb. 1-6:** Schema für den Programmablauf einer Strukturoptimierung.

In der HF-Methodologie wird zwischen mehreren Varianten unterschieden, die nach dem jeweiligen Rechenproblem gewählt werden sollten. Variante eins, die RHF-Methode (Restricted Hartree–Fock), wird bei Systemen verwendet, in denen ausschließlich gepaarte Elektronen vorhanden sind. Kommen neben gepaarten auch ungepaarte Elektronen vor, so wird mit der ROHF-Methode (Restricted Open-shell Hartree–Fock) gerechnet. Schließlich werden in der sogenannten UHF-Methode (Unrestricted Hartree–Fock) alle Elektronen mit ihrem jeweiligen Spin, alpha oder beta, einzeln gerechnet. Abb. 1-7 veranschaulicht nochmals die jeweiligen Modellsysteme und die genutzte Methode.



**Abb. 1-7:** Voraussetzungen für die Anwendung der drei verschiedenen HF-Varianten. Bild verändert nach *Introduction to Computational Chemistry*. [10]

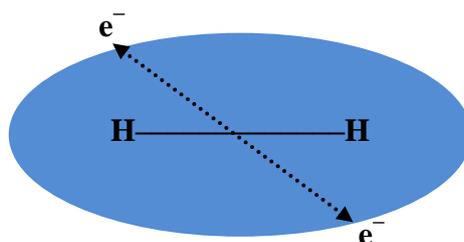
Anzumerken ist, dass die RHF- sowie die ROHF-Variante eine Vereinfachung für die Rechnung darstellen, die UHF-Methode aber generell immer angewendet werden kann. Speziell für die Berechnung von Ionisierungsenergien oder Elektronenaffinitäten scheint es sinnvoll, in der UHF-Variante zu rechnen, um einen genaueren Wert für das energetisch höchste Elektron erhalten zu können, wie in 1.4.3 geschehen.[10]

Ob HF oder DFT, grundsätzlich kann jedoch jede der beiden Methoden angewendet werden. Wie akkurat die Ergebnisse letztendlich ausfallen, hängt aber von der jeweiligen Rechenaufgabe ab. Leistungsstark zeigt sich die DFT vor allem im Bereich der offenschaligen Übergangsmetall-Komplexverbindungen und der Berechnung von Übergangszuständen.[8] Nicht geeignet ist die DFT für Systeme, bei denen Dispersionswechselwirkungen zunehmend größeren Anteil haben sowie bei Verbindungen der Hauptgruppenelemente ab der dritten Periode.[8] Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Rechnungen mit der HF-Methode ausgeführt.

#### *b Die Korrelationsmethode*

Die HF-Methode lässt eine essenzielle wirkende Kraft zunächst außen vor, die interelektronischen Wechselwirkungen bzw. die Elektronenkorrelation. Diese sind für die Strukturparameter nicht unbedingt von entscheidender Bedeutung, spielen jedoch eine große Rolle für Energien des Systems. Die Fehler in der Energie im Vergleich zu experimentellen Daten liegen relativ hoch, wie in Tab. 1-1 am Beispiel des Ionisierungspotentials und der Elektronenaffinität ersichtlich ist. Diesem Mangel wird auf zwei unterschiedliche Arten begegnet. Zum einen im Rahmen der MO-Theorie in der sogenannten Perturbationstheorie, zum anderen im Rahmen der DFT unter der *General Gradient Approximation (GGA)*.

In *Gamess* kann zwischen beiden Varianten gewählt werden. Als Vertreter der Perturbationstheorie-Korrelationsmethoden wird oft das von Møller und Plesset entwickelte Verfahren in zweiter Ordnung verwendet (MP2).[8] Eine erste Ordnung entspräche der Wechselwirkung eines Elektrons mit der Gesamtheit aller restlichen Elektronen. Die zweite Ordnung beschreibt die Wechselwirkung von jeweils zwei Elektronen untereinander. Ordnung drei und höher beschreiben die Wechselwirkungen von immer größer werdenden Elektronengruppen miteinander, z. B. Wechselwirkungen von zwei Zweiergruppen usw.[10] Als ein Beispiel zeigt Abb. 1-8 die in der MP2-Methode beachtete Korrelationswechselwirkung bei der Berechnung von H<sub>2</sub>.



**Abb. 1-8:** Verdeutlichung der mit der MP2-Methode erfassten Elektronenkorrelation am Beispiel  $H_2$ .

Tab. 1-1 zeigt ebenfalls die Verminderung des Fehlers bei der Berechnung des Ionisierungspotentials sowie der Elektronenaffinität durch die Anwendung solcher Korrelationsmethoden im Vergleich zur reinen HF-Rechnung.

**Tab. 1-1:** Vergleich der Fehlerbehaftung von Rechnungen mit und ohne Einsatz von Korrelationsmethoden. Werte entnommen aus *Essentials of Computational Chemistry*. [7]

Methode	Fehler in der Bindungslänge in Å	Fehler im Ionisierungspotential in eV	Fehler in der Elektronenaffinität in eV
HF	$\approx 0.020$	$\approx 1.00$	$\approx 1.00$
HF/MP2	$\approx 0.015$	$\approx 0.25$	$\approx 0.20$
DFT/GGA	$\approx 0.015$	$\approx 0.25$	$\approx 0.20$
HF-DFT-Hybrid	$\approx 0.010$	$\approx 0.20$	$\approx 0.15$

### c Die Wahl des Basissatzes

Der Basissatz gibt die Anzahl und Art der Wellenfunktionen an, die für die in 1.3.1a erwähnte Linearkombination zur Verfügung stehen sollen. Der Idealfall wäre ein unendlich großer Basissatz, der zur besten Wellenfunktion führen würde.[8] Da einem unendlich großen Basissatz jedoch nur endliche Hardwareressourcen zur Verfügung stehen, sogar beim K-Computer, müssen hier Abstriche gemacht werden. Der Faktor, mit dem die Größe des Basissatzes in die Rechnungskosten einfließt, ist beträchtlich und liegt bei ungefähr  $N^4$ , wobei N die Anzahl an Wellenfunktionen im Basissatz darstellt.[8] Deshalb waren und sind viele verschiedene Forschungsgruppen immer wieder mit der Aufgabe konfrontiert, mit moderat großen Basissätzen gute Ergebnisse errechnen zu können. Leider bestand zu Beginn der vielfältigen Entwicklungen keine Regelung für eine Nomenklatur der Basissätze. Die deswegen herrschende Begriffs- und Abkürzungsvielfalt macht es dem Laien nicht einfach. Letztlich spielt es, im Gegensatz zu großen, komplexen Strukturen,

jedoch bei kleinen Molekülen keine entscheidende Rolle, welche Art von Basissatz zur Rechnung verwendet wird. Somit müssen Lehrkräfte, die die Möglichkeiten der Computerchemie im Unterricht nutzen wollen, nicht notwendigerweise tief in die Basissatz-Materie einsteigen. Ein Grundverständnis sollte ausreichend sein.

Der sogenannte minimale Basissatz beinhaltet lediglich so viele Wellenfunktionen, wie gerade für die Anzahl und Art der Elektronen im System benötigt werden.[10] Der minimale Basissatz für das Wasserstoffatom ist also eine 1s-Orbital-Wellenfunktion.[10] Für höhere Perioden kommen die jeweiligen p-, d-, f- und g-Funktionen (usw.) hinzu. Meist werden dabei alle Orbitalarten beachtet, die bei den jeweiligen Atomsorten der jeweiligen Periode vorhanden sind bzw. quantenmechanisch eine Rolle spielen.[10] Auch ein Natriumatom bekommt deshalb im Basissatz 2p-Funktionen zugewiesen. Der Begriff des minimalen Basissatzes ist hier also etwas aufgeweicht und führt in der Rechnung zu einem Überschuss an möglichen Orbitalen. Diese zusätzlichen Orbitale werden als virtuelle Orbitale bezeichnet.

An einem prominenten Beispiel eines Basissatzes, dem Basissatz 6-311G von Pople *et al.*, der oft herangezogen wird und auch in den folgenden Rechnungen Verwendung findet, seien die weiteren Bestandteile und Zusätze von modernen Basissätzen erläutert.[8] Dieser Basissatz besitzt die Eigenschaft, die Orbital-Wellenfunktionen von Kernorbitalelektronen, (engl. *core orbitals*) als kontrahierte, einzelne und nicht linearkombinierte Standard-Basissatz-Funktionen zu repräsentieren.[8] Aus wie vielen Funktionen hierbei ausgewählt wird, gibt die erste Ziffer, in diesem Fall 6, an. Die Valenzelektronen werden dagegen normal behandelt und als Linearkombination der Basissatz-Funktionen dargestellt. Da hinter dem Divis-Strich drei Ziffern stehen, bedeutet dies, dass jede Funktion dreimal vorkommt. Der Basissatz wird deswegen als „Triple-Zeta-Valence“ (TZV oder VTZ)-Basissatz bezeichnet. Daneben gibt es den DZV und noch variable Multi-Zeta-Valenz-Basissätze. Je höher der Wert, desto mehr Funktionen beinhaltet der Basissatz und desto näher kommt er einem unendlichen Basissatz. Rechnet man das H<sub>2</sub>-Molekül mit einem TZV-Basissatz so ergeben sich insgesamt sechs s-Funktionen für die beiden Elektronen. Die drei Zahlen hinter dem Divis-Strich geben die Anzahl der verwendeten Funktionen für die Valenzelektronen an, hier drei s-Funktionen und jeweils eine p- und d-Funktion.

Des Weiteren benötigt man für die korrekte Darstellung polarisierter Bindungen zusätzliche Funktionen, die die Wellenfunktionen im Hinblick auf die Polarisation entsprechend beeinflussen können. Für Wasserstoff werden hierfür p-Funktionen verwendet, für schwerere Atome d- und f-Funktionen.[8] Verständlich gemacht werden

kann dies beispielsweise, indem man die Valenz-MOs Homo-3 bis Homo des HCl-Moleküls aus Abb. 1-26 betrachtet. Das MO setzt sich ja aus der Überlappung des 1s-Orbitals des H-Atoms und einem 2p-Orbital des Cl-Atoms zusammen. Das 1s-Orbital hat sich aber in der Art verzerrt, dass darin durchaus die Anteile einer p-Funktion erkannt werden können.

#### *d Der Kostenaspekt*

Wie oben bereits erwähnt ist der Basissatz ein Hauptaspekt für den Rechenaufwand, da sich der Rechenaufwand mit der Anzahl  $N$  der Basissatz-Funktionen in der vierten Potenz steigert, und zwar für die reine HF-Rechnung ohne Korrelationsmethode. Eine HF/MP2-Rechnung schlägt schon mit  $N^5$  zu buche.[8] Einen Vorteil bietet hier die Dichtefunktionaltheorie, deren Rate nur bei  $N^3$  liegt.[8]

Bei jeder größeren Rechnung sollte also darauf geachtet werden, ob nicht ein moderater Basissatz ebenfalls adäquate oder sogar bessere Ergebnisse bei vermindertem Rechenaufwand liefert. Für an den in dieser Arbeit gerechneten Atomen und Molekülen kann jedoch auf solch eine Kosten-Nutzen-Überlegung verzichtet werden, da alle Rechenaufgaben auch mit dem größten Basissatz im Sekunden- bis Minutenbereich erledigt werden.

### **1.3.2 Allgemeines und Beschaffung von *Gamess***

Das Computerchemie-Programm *Gamess* besitzt fast alle in der heutigen Zeit benötigten Recheninstrumente. Die Funktionsbreite reicht von Strukturoptimierung über das Berechnen von Energien, Übergangszuständen und Sattelpunkten bis hin zur Ermittlung der chemischen Verschiebung in NMR-Spektren, Frequenzen von IR- sowie Raman-aktiven Schwingungen und noch vielem mehr.[11] Maßgeblich beeinflusst und angetrieben wurde die Entwicklung Ende der 1970er, Anfang der 1980er Jahre von M. Dupuis, D. Spangler und J. J. Wendoloski. [12] Ersterer war zu dieser Zeit schon Autor eines anderen CCP mit Namen *HONDO*. [13]

Seither wird das Programm ständig erweitert, um neuen Entwicklungen in der Computerchemie gerecht werden zu können. Wie der Programmhistorie entnommen werden kann, wird die Weiterentwicklung als Gemeinschaftsprojekt zahlreicher Personen betrieben, wobei die Schirmherrschaft die Arbeitsgruppe um Prof. Gordon von den *Ames Laboratories* der *Iowa State University* innehat.[14]

Die aktuelle Version 11 wird in einer 32- und einer 64-Bit-Variante angeboten. Version 10, welche hier für die Kalkulationen verwendet wird, belegt auf der Festplatte ca. 50 MB

Speicherplatz. Dies trägt aber, denn die Datenmengen, die beim Rechnen anfallen sind teilweise immens, sodass nach Abschluss aller im Folgenden gerechneten Aufgaben das Stammverzeichnis eine Größe mehrerer GB aufweist. Da jedoch nur die Eingabe- und Ausgabedateien für eine weitere Verwendung von Bedeutung sind und diese nur in der Größenordnung von einigen MB rangieren, können andersartige speicherplatzextensive Projektdateien eliminiert werden. Diese finden sich im Programmverzeichnis im Ordner *scratch*.

## 1.4 Rechnen mit *Gamess* über *Gabedit*

Konstruiert man mit Hilfe von *Gabedit*, wie in 1.2.3 beschrieben, nun das gewünschte Molekül und versucht eine Eingabedatei für *Gamess* erstellen zu lassen, müssen im sich öffnenden Fenster (s. Abb. 1-9) noch einige Parameter für die Rechnung festgelegt werden. Diese beziehen sich auf die eben beschriebenen Grundbegriffe der Computerchemie.

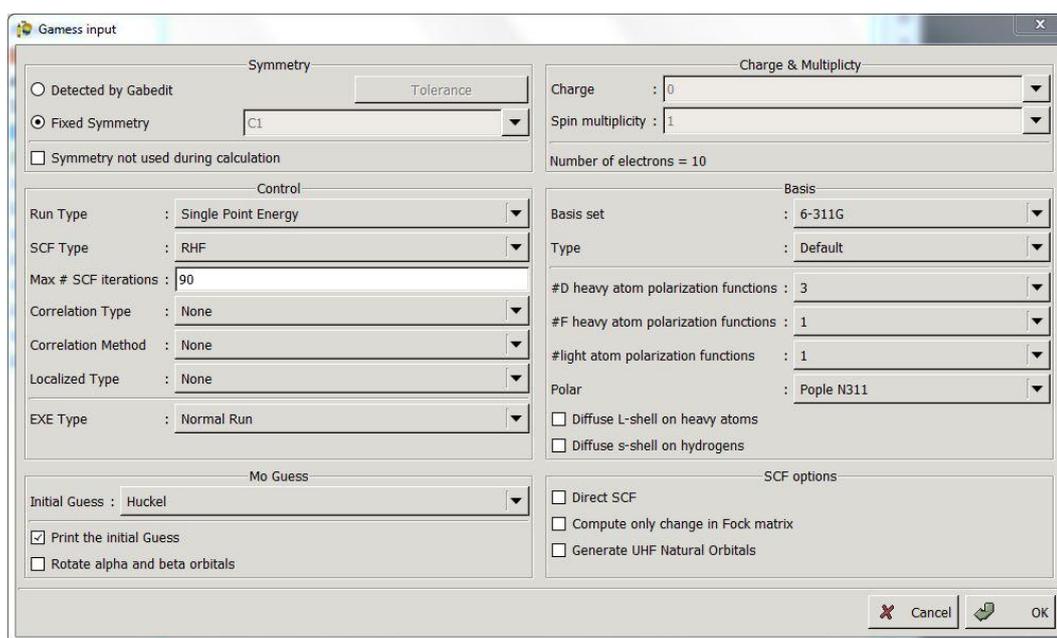


Abb. 1-9: Fenster für die Einstellung der Rechenvariablen für eine *Gamess*-Eingabedatei.

### 1.4.1 Einstellen der Rechenparameter

#### a Einstellungen für die Molekülsymmetrie

Zunächst kann man die Punktgruppensymmetrie des zu rechnenden Moleküls entweder eigenhändig festlegen oder von *Gabedit* erkennen lassen. Werden die Symmetrieeigenschaften während der Rechnung auch beachtet, so erfolgt die Auszeichnung der späteren Molekülorbitale samt der wie sie transformierenden Symmetrierasse. Wird die Symmetrie nicht verwendet, so wird im Ergebnis auch keine Angabe zur Symmetrie gemacht.

Die Erkennung der Symmetrie über *Gabedit* funktioniert jedoch nicht einwandfrei. Es gibt auch bei Molekülen mit eigentlich eindeutigen Symmetrien des Öfteren Probleme bei der automatischen Bestimmung. So wird das CO- sowie das NO-Molekül zur Punktgruppe  $C_{4v}$  zugeteilt, obwohl diese als lineare, um die Bindungsachse rotationssymmetrische Moleküle der Punktgruppe  $D_{\infty h}$  angehören. Dadurch wird auch die Rechnung nicht mehr brauchbar bzw. wird schließlich abgebrochen. Sollte die Symmetrie also nicht korrekt erkannt werden, kann man entweder den Toleranzbereich der Erkennung unter *Tolerance* ändern, um eine eventuelle Erkennung doch zu ermöglichen, die Symmetrieeigenschaften manuell bestimmen oder sogar in der Eingabedatei selbst noch ändern (s. Abb. 1-10). Allerdings findet sich weder in der Auswahlliste im Fenster, noch in der *Gamess*-Beschreibung, wie eine unendliche Anzahl an Drehachsen in der Eingabedatei bezeichnet wird.

#### *b*      *Einstellungen für die Rechenmethode*

Im Bereich *Control* werden das Ziel der Rechnung, die Rechenmethode und die Korrelationsmethode angegeben. Im Feld für den *Run Type* wird gewählt, ob eine Strukturoptimierung (*Equilibrium geometry*), eine reine Energieberechnung ohne Optimierung (*Single Point Energy*), die Berechnung von IR-Frequenzen (*Frequencies*) oder chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren (*NMR*) stattfinden soll. Daneben gibt es noch weitere Auswahlmöglichkeiten, die in dieser Arbeit aber nicht verwendet werden. Die Bedeutung und Funktion dieser *Run Types* kann in der Zusammenfassung für die Eingabedatei der Gordon-Group nachgeschlagen werden.[15] Neben anderen Optionen gibt es beim *SCF Typ* auch die vorgestellten Methoden RHF, ROHF und UHF sowie unter der Rubrik *Correlation Type* sowohl MP2 also auch die DFT zur Auswahl. Da in der DFT viele verschiedene Funktionale für die Korrelationsrechnungen entwickelt wurden, kann hier nochmals eine Auswahl getroffen werden. Die Methode mit der Bezeichnung B3LYP ist eine der am häufigsten verwendeten Korrelationsmethoden in der DFT und steht deshalb an erster Stelle.[10] Zudem kann die Anzahl der maximalen Iterationsschritte für das Erreichen der Konvergenz im SCF-Prozess unter *Max # SCF iterations* festgelegt werden. Standardmäßig sind hier 30 Durchgänge eingestellt. Für manche Rechnungen reicht dies nicht unbedingt aus. Im Falle des Falles wird darauf in der Ausgabedatei einer abgebrochenen Rechnung unter der SCF-Prozedur hingewiesen (s. Abb. 1-11).

### c *Einstellung der Ladung und der Multiplizität*

Im Normalfall erkennt *Gabedit* auch die jeweilige Anzahl der Elektronen im System und schlägt einen Wert für die Gesamtladung sowie die Multiplizität vor. Es ist also leicht überprüfbar, ob ein Atom zu viel oder zu wenig im Moleküldarstellungsfenster platziert wurde. Die Multiplizität bestimmt auch indirekt die Rechenmethode und so wird bei einem Wert für die Multiplizität, der einer ungeraden Anzahl von Elektronen entspricht, sinnvollerweise automatisch auf den *SCF Type UHF* umgestellt.

### d *Einstellung des Basissatzes*

Im Bereich *Basis* kann der zu verwendende Basissatz aus einer langen Liste von Möglichkeiten ausgewählt werden. Basissätze, deren Bezeichnungen sich ähneln, sind meist von denselben Personen/Arbeitsgruppen oder auf der gleichen mathematischen Basis entwickelt worden. Unter anderem findet sich hier auch der zuvor beschriebene Basissatz von Pople *et al.*. Die Bezeichnungsfamilien sind nach der Anzahl der darin enthaltenen Wellenfunktionen geordnet respektive nach dem voraussichtlichen Rechenaufwand. Der jeweils erste Basissatz stellt die kostengünstigste Variante der Familie dar. Zudem kann hier die Art der verwendeten Koordinatenform festgelegt werden. Es bietet sich die Option, zwischen kartesischen und sphärischen Koordinaten zu wählen. Manche Basissätze erfordern einen bestimmten Koordinatentyp, weshalb es sinnvoll erscheint, den Wert auf dem Standard stehen zu lassen.

Des Weiteren wird hier die Anzahl und Art der zu benutzenden Polarisationsfunktionen eingestellt und entschieden, ob eine diffuse Verteilung von Valenzelektronen an schweren und leichten Atomen mit beachtet werden soll.[8] Letzteres spielt eine Rolle bei der Berechnung von London-Wechselwirkungen.[8] Will man also zum Beispiel van-der-Waals-Radien genau bestimmen, so sollten solche diffusen Funktionen mit einbezogen werden.

### e *Weitere Einstellungen für SCF und Initial Guess*

Die bei der SCF-Prozedur anfallenden Daten sind zahlreich und können entweder für die weitere Verwendung zwischengespeichert werden oder für den Gebrauch jeweils neu berechnet werden. Letzteres wird als *direct SCF* bezeichnet und gilt als die übliche Form, da die Neuberechnung *in situ* oft kürzer dauert als das Einladen der gespeicherten Daten. Für den *Initial guess* kann zwischen den beiden Varianten gewählt werden. Standardmäßig ist hier die Hückel-Methode gewählt. Die Berechnung der Startwerte für den *Initial Guess* können wahlweise auch mit in die Ausgabedatei geschrieben werden (*print initial guess*).

### f Struktur der Eingabe- und Ausgabedatei

In Abb. 1-10 ist die von *Gabedit* erstellte Eingabedatei zu sehen. Hier können alle vorher gewählten Rechenparameter erkannt und manuell nochmals verändert werden.

```

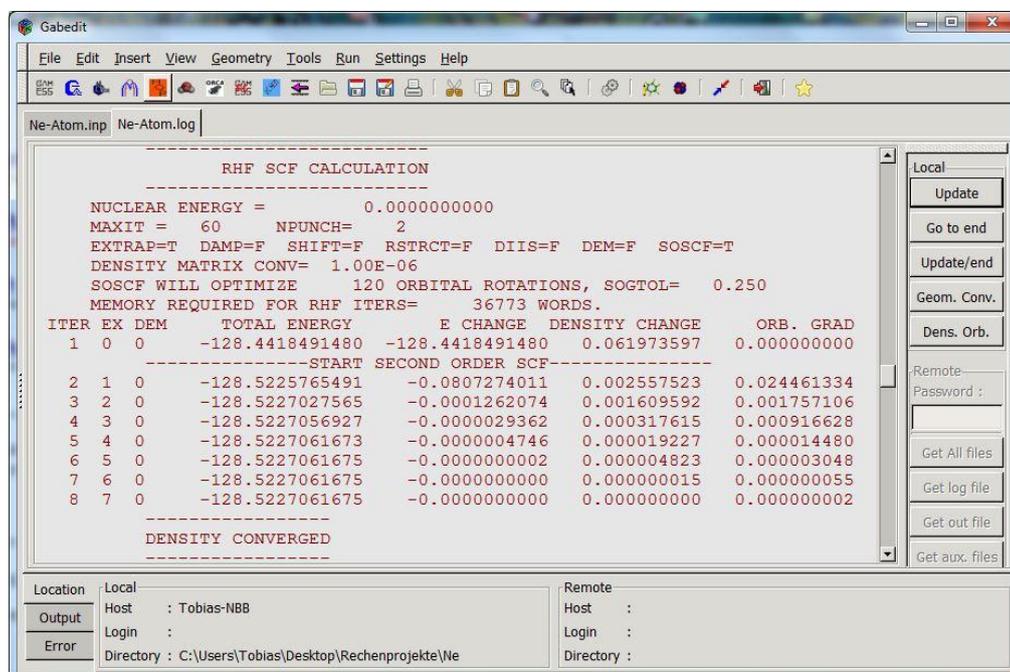
Ne-Atom.inp  Ne-Atom.log
! =====
! This file was generated by Gabedit
! =====
$SYSTEM MWORDS=20 $END
$CONTRL RUNTYP=Energy $END
$CONTRL SCFTYP=RHF $END
$CONTRL MAXIT=60 $END
$CONTRL MPLEVL=2 $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 $END
$BASIS NDFUNC=1 NFFUNC=1 NPFUNC=1 POLAR=POPN311 $END
$GUESS PRTMO=.TRUE. $END
$DATA
Molecule specification
C1
Ne 10.000000 0.057939 1.622295 0.000000
$END
Location: Local
Output: Host :Tobias-NBB
Error: Login :
Directory: E:\Users\Tobias\Desktop\Rechenprojekte\Ne
Remote: Host :
Login :
Directory :

```

**Abb. 1-10:** Format der von *Gabedit* erstellte Eingabedatei für die *Gamess*-Rechnung am Beispiel des Ne-Atoms.

Das Programm fasst verschiedene einstellbare Parameter unter sogenannten *input groups* zusammen. Diese sind immer mit dem  $\$$ -Zeichen vor der Gruppenbezeichnung versehen. Hinter der Bezeichnung stehen die Variablen mit den jeweils zugeordneten Werten. Zu erkennen sind der *Run Type*, der *SCF Type*, die festgelegte maximale Anzahl an Iterationen (MAXIT), die Korrelationsmethode (MPLEVL), die Ladung (ICHARG), die Multiplicität (MULT) sowie die Einstellungen für den Basissatz (GBASIS, NGAUSS, NDFUNC, NFFUNC, NPFUNC, POLAR). Das N kann als “*number of*“ gelesen werden. Die erste Zeile legt fest, wie viele Ressourcen für die Rechnung verwendet werden dürfen, um eine Überlastung des Systems zu vermeiden. In diesem Fall betragen die maximal vom Programm beanspruchten Ressourcen 20 *Megawords*, wobei 1 *Megaword* 2 MB entspricht. Die Gruppe *Data group* schließlich beinhaltet die Informationen über die Symmetrie (hier  $C_1$ ) und die Koordinaten der Atome aus dem Moleküldarstellungsfenster. Die erste Spalte gibt die Anzahl der Elektronen des Atoms an. Eine Zusammenfassung aller möglichen *input groups* samt deren Variablen und Werten kann über die Homepage der Gordon-Group bezogen werden.[15]

In der Ausgabedatei, die die Dateieindung „log“ bekommt, sind zu Beginn Informationen über die *Gamess*-Programmversion und nochmals eine Wiederholung der Eingabedateiangaben zu sehen. Es können alle erfolgten Rechenschritte nachgelesen werden, z. B. auch die SCF-Rechnung für das Molekül, wie hier in Abb. 1-11 gezeigt.



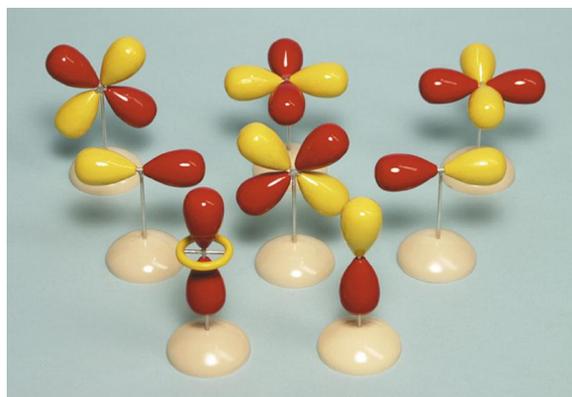
**Abb. 1-11:** Ausgabedaten der SCF-Prozedur für die Berechnung der Energien des Ne-Atoms.

Hinter dem Wert für die DENSITY MATRIX CONV steckt der in 1.3.1a beschriebene Grenzwert für die Konvergenz. Dieser ist bei der Rechnung bereits nach acht Iterationsschritten erreicht und der Abschluss der SCF-Prozedur wird anschließend mit der Schlussmeldung “DENSITY CONVERGED“ bestätigt.

Ein erfolgreicher Abschluss einer Rechnung wird am Ende der Ausgabedatei mit dem Schriftzug “EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY“ vermerkt. Wird die Rechnung aus irgendwelchen Gründen abgebrochen, wird dies ebenfalls am Ende vermerkt. Zusätzlich dazu werden Gründe für den Abbruch der Rechnung aufgeführt und Hinweise gegeben, wie die aufgetretenen Probleme beseitigt werden können. Auf die Knöpfe „Geom. Conv.“ und „Dens. Orb.“ auf der rechten Seite wird in den folgenden Rechenbeispielen eingegangen. Die oberen drei Knöpfe dienen der Aktualisierung der Ausgabedatei, falls man eine länger dauernde Rechnung mitverfolgen will.

### 1.4.2 Strukturoptimierung und Darstellung von Molekülorbitalen

Bereits in der 9. Jahrgangsstufe des Bayerischen Gymnasiums setzt der Lehrplan zum Ziel, den SuS das Orbital als Aufenthaltsraum von Elektronen vorzustellen.[16] Dies geschieht meist nur anhand von Styropor- oder neuerdings Kunststoffmodellen (s. Abb. 1-12), die den Orbitallappen nachempfunden sind.



**Abb. 1-12:** d- und p-Orbitalset aus Kunststoff von *Wiemann Lehrmittel*<sup>®</sup>. [17]

Um den SuS eine weitere Erfahrungsebene für die abstrakte MO-Theorie zu bieten, könnten diese die Orbitale selbst berechnen. Auch die Veränderung von Bindungslängen bei veränderter Bindungsordnung kann sehr einfach gerechnet und dargestellt werden. Weitere Themen der 9. Jahrgangsstufe, die ebenfalls computerchemisch erschlossen werden können, sind die polare kovalente Bindung sowie die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität (s. 1.4.3).[16]

#### *a Atomorbitaldarstellung am Beispiel des Ne-Atoms*

Die Angaben für die Rechnung des Ne-Atoms sind der Abb. 4-1 im Anhang zu entnehmen. Nach erfolgter Rechnung können die Atomorbitale über den vorher erwähnten Knopf *Dens. Orb.* erreicht werden. Dazu führt man im sich neu öffnenden Fenster mit der Bezeichnung *Orbitals/Density/Vibration* einen Rechtsklick aus, wählt unter *Orbitals* den Punkt *Read geometry and orbitals from a Gamess output file* und sucht die gewünschte log-Datei im entsprechenden Verzeichnis, wobei als Standardauswahl die zuletzt erstellte Ausgabedatei markiert wird. Es öffnet sich ein weiteres Fenster mit dem Titel *Orbitals*, das in Abb. 1-13 zu sehen ist.

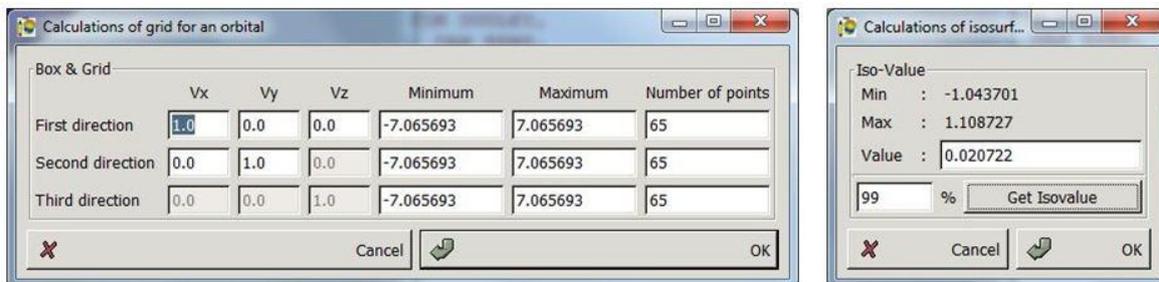
Alpha Orbitals				Beta Orbitals		
Nr	Energy	Occ.	Sym.	Atom	Type	Coef.
1	-32.758700	1.000000	A	Ne[1]	S	-0.000000
2	-1.919500	1.000000	A	Ne[1]	S	-0.000000
3	-0.841400	1.000000	A	Ne[1]	Px	-0.148781
4	-0.841400	1.000000	A	Ne[1]	Py	+0.092205
5	-0.841400	1.000000	A	Ne[1]	Pz	+0.276442
6	1.393400	0.000000	A	Ne[1]	S	-0.000000
7	1.393400	0.000000	A	Ne[1]	Px	-0.222760
8	1.393400	0.000000	A	Ne[1]	Py	+0.138053
9	1.393400	0.000000	A	Ne[1]	Pz	+0.413901
10	1.509300	0.000000	A	Ne[1]	S	-0.000000
11	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Px	-0.188276
12	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Py	+0.116681
13	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Pz	+0.349827
14	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Dx2	-0.000000
15	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Dy2	-0.000000
16	5.411200	0.000000	A	Ne[1]	Dz2	-0.000000
17	8.071000	0.000000	A	Ne[1]	Dxy	-0.000000
18	8.071000	0.000000	A	Ne[1]	Dxz	-0.000000
19	8.071000	0.000000	A	Ne[1]	Dyz	-0.000000
20	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fx3	+0.001718
21	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fy3	-0.001064
22	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fz3	-0.003191
23	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fx2y	-0.000476
24	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fy2z	-0.001477
25	9.495300	0.000000	A	Ne[1]	Fz2x	-0.001477

**Abb. 1-13:** Fenster der berechneten Orbitale mit Darstellung der Energie, der Symmetrie sowie den Koeffizienten der Wellenfunktionen.

Die nummerierten Orbitale befinden sich in der linken Hälfte. Sie sind vom energetisch stabilsten Orbital aus geordnet. Die Energie wird in der Einheit *Hartree* angegeben, kann aber über den integrierten Einheitenrechner in der Schnellstartleiste in eV oder  $\text{kJ mol}^{-1}$  umgerechnet werden. Für jedes Orbital ist angegeben, mit wie vielen Elektronen des jeweiligen Spins es besetzt wird und, falls mit einer bestimmten Symmetrie gerechnet wurde, die jeweilige Symmetrie des Orbitals. An der großen Anzahl der unbesetzten Orbitale kann erkannt werden, dass der verwendete Basissatz entsprechend groß war, viele Kombinationsmöglichkeiten erlaubte und viele virtuelle Orbitale vorhanden sind.

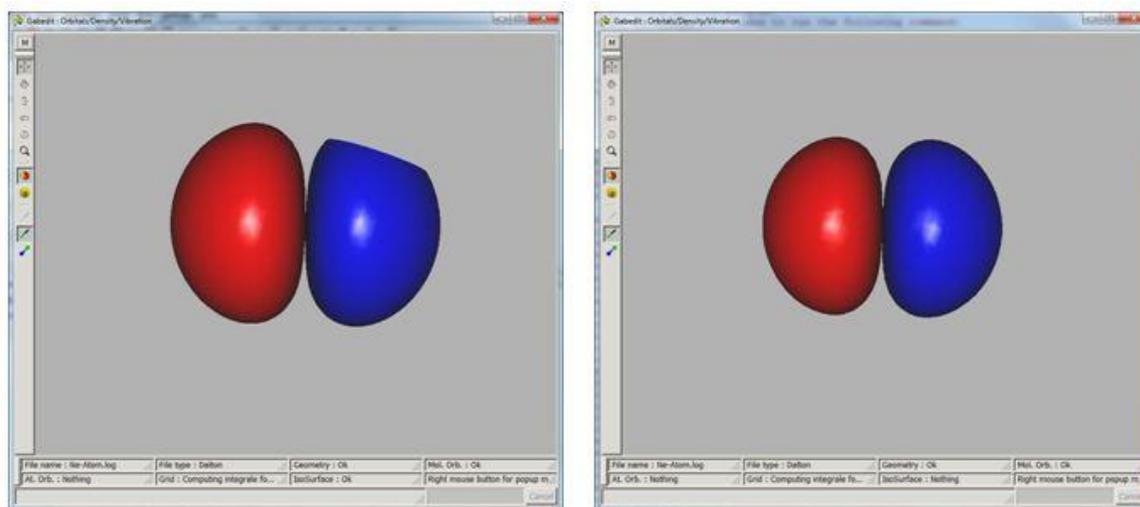
Auf der rechten Hälfte sind die Koeffizienten der für die Orbital-Wellenfunktion des jeweiligen Elektrons eingesetzten anteiligen Wellenfunktionen ( $a^i$  aus Gleichung 2) ersichtlich. Das in Abb. 1-13 ausgewählte Orbital hat z. B. keine Beiträge einer s-Funktion und ist, wie in Abb. 1-15 rechts zu sehen, ein klassisches p-Orbital. Die graphische Darstellung der Orbitallappen erfolgt entweder über einen Doppelklick auf das Orbital oder den *OK*-Knopf. Im sich öffnenden Fenster (s. Abb. 1-14 links) muss der für die Orbitaldarstellung benutzte Bildausschnitt in der Größe festgelegt werden. Wird dieser zu klein gewählt, so ergeben sich „abgeschnittene“ Orbitallappen, wie in Abb. 1-15 links zu sehen. Will man eine feine Oberflächenstruktur der Orbitale erhalten, so muss die *Points*-Zahl erhöht werden. Klickt man auf *OK*, so öffnet sich erneut ein kleines Fenster (s. Abb. 1-14 rechts), in dem der sogenannte *Isovalue* festgelegt werden soll. Dieser gibt an, welche Aufenthaltswahrscheinlichkeit das Elektron im Raumvolumen des darzustellenden

Orbitals besitzen soll. In der Lehrbuchdefinition bezeichnet ein Orbital den Aufenthaltsraum des Elektrons, in dem es sich zu 99 % Wahrscheinlichkeit aufhält.[18] Für die Berechnung genau dieses *Isovalues* bzw. beliebigen Prozentsatzes wurde hier die Funktion *Get Isovalue* implementiert.



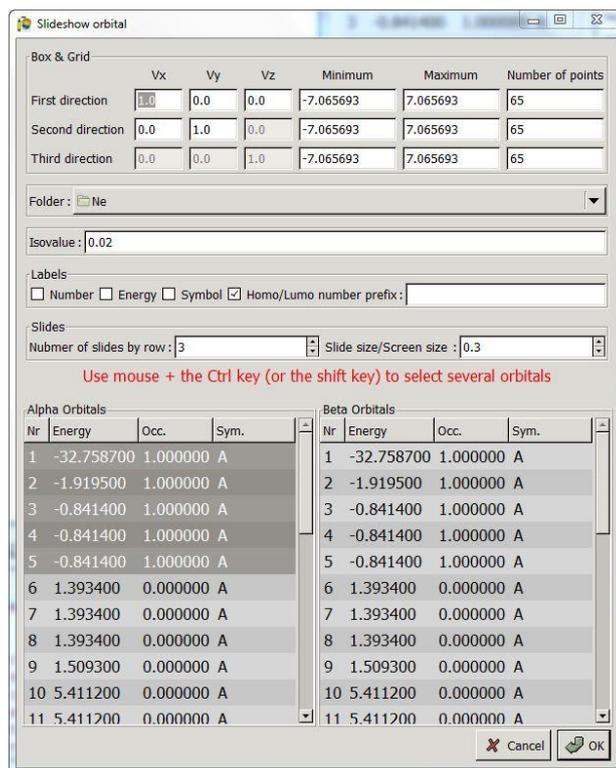
**Abb. 1-14:** Links: Fenster für die Einstellungen der Größe des Orbitaldarstellungsbereichs, Rechts: Fenster für die Bestimmung des *Isovalue*.

Diese wurde für die Darstellung in Abb. 1-15 ausgeführt. Wie zuvor im Moleküldarstellungsfenster lassen sich auch die Orbitale beliebig drehen und wenden, um einen ganzheitlichen Eindruck der Darstellung bekommen zu können.



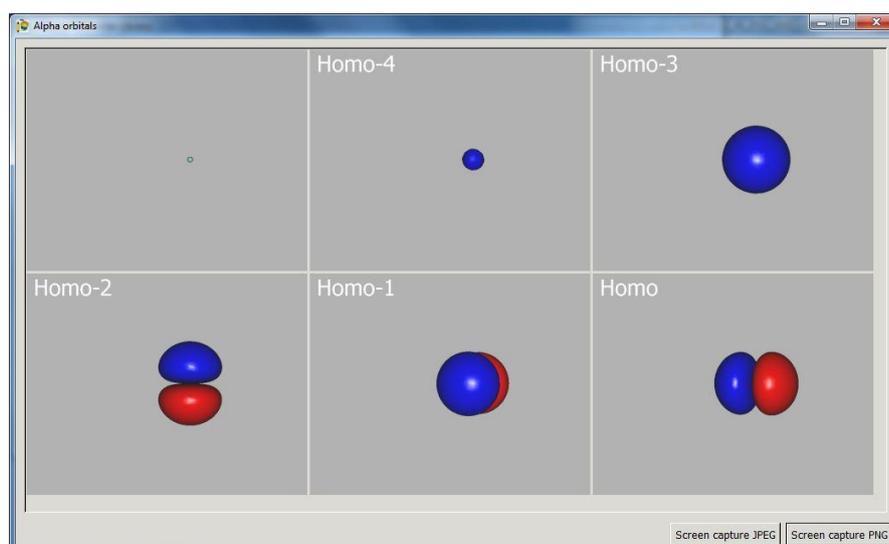
**Abb. 1-15:** Links: Darstellung eines abgeschnittenen  $p_z$ -Orbitals von Ne, Rechts: Korrigierte Darstellung desselben Orbitals, *Isovalue* = 0,02.

Um eine Übersicht über alle besetzten Orbitale zu bekommen, ist es auch möglich, eine Diaschau zu erstellen. Dazu wählt man über die Rechtsklickfunktion den Punkt *Orbitals* und weiter *Slideshow*. Im sich öffnenden Fenster, das in Abb. 1-16 zu sehen ist, muss nun ebenfalls ein Bereich für die Darstellung und ein *Isovalue* gewählt werden.



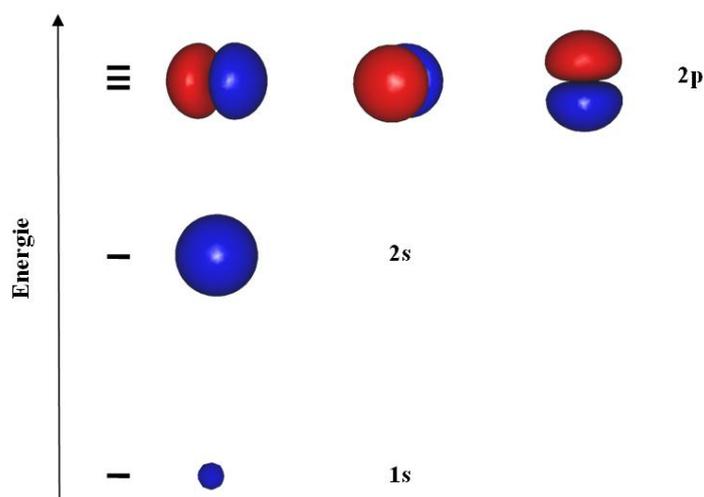
**Abb. 1-16:** Darstellung des Fensters für die Erstellung einer Diaschau der Orbitale.

Nun werden alle gewählten Orbitale nacheinander in kleinen Bildern auf einer Seite dargestellt. Wichtig ist hierbei, zuvor die Ausrichtung der Orbitale zu prüfen, um die gewünschte Ansichtsrichtung zu erhalten nachdem der gewünschte *Isovalue* eingestellt wurde. Abb. 1-17 zeigt die Diaschau der Orbitale des Neon-Atoms. Die Bezeichnung für die Orbitale kann im vorherigen Fenster beliebig geändert werden. Zuerst ist das Atom selbst abgebildet, anschließend die Orbitale in energetischer Reihenfolge.



**Abb. 1-17:** Darstellung der Diaschau der Orbitale des Neon-Atoms. *Isovalue* = 0,02.

Gut zu erkennen sind zum einen die Größenverhältnisse zwischen den beiden s-Orbitalen Homo-4 und Homo-3, die dem 1s- bzw. 2s-Orbital des Ne-Atoms entsprechen, zum anderen die drei hantelförmigen p-Orbitale mit jeweils einer Knotenebene durch den Atomkern, die laut der Orbitalliste energetisch entartet sind. Abb. 1-18 zeigt das Atomorbitalschema von Ne, welches allerdings nur mühsam mit den Einzelbildern der AO mit der Funktion *Screen capture* zusammengestellt werden kann.

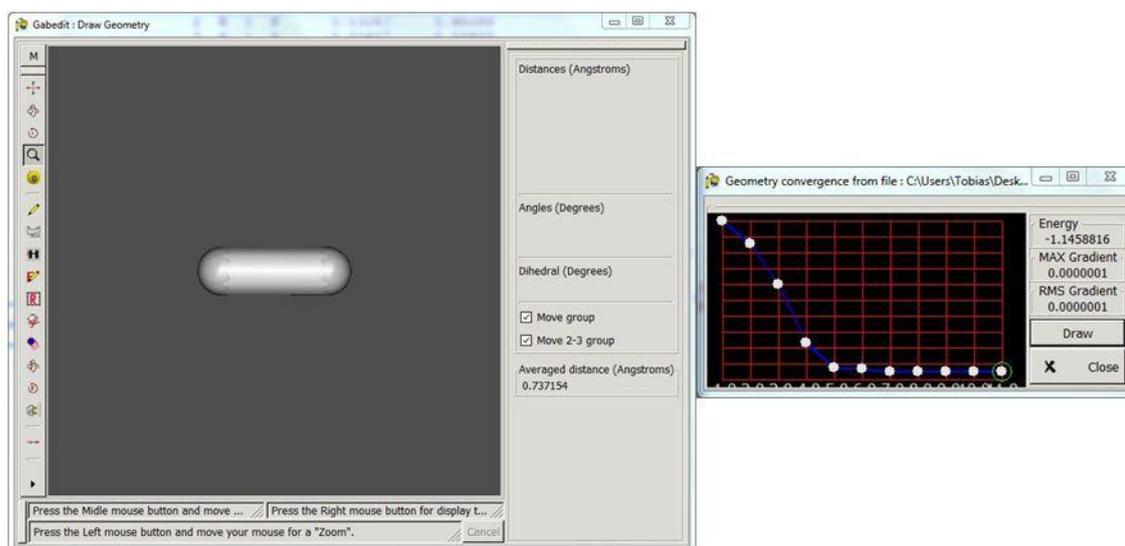


**Abb. 1-18:** Atomorbitalschema von Ne, erstellt mit den zuvor berechneten Orbitalen.

#### *b Die Molekülorbitale des H<sub>2</sub>-Moleküls*

Das einfachste Molekül das mit den Elementen des Periodensystems gebaut werden kann ist elementarer Wasserstoff. Am Beispiel des H<sub>2</sub>-Moleküls kann sehr einfach die Bedeutung der Molekülorbitaltheorie und somit die Grundlage einer kovalenten Bindung herausgearbeitet werden. Die Angaben für die Rechnung des H<sub>2</sub>-Moleküls sind der Abb. 4-1 im Anhang zu entnehmen. Diesmal wird keine reine Energierechnung getätigt, sondern der Atomabstand für die optimale Überlappung der Orbitale soll ebenfalls bestimmt werden. Es wird also eine Strukturoptimierung vorgenommen.

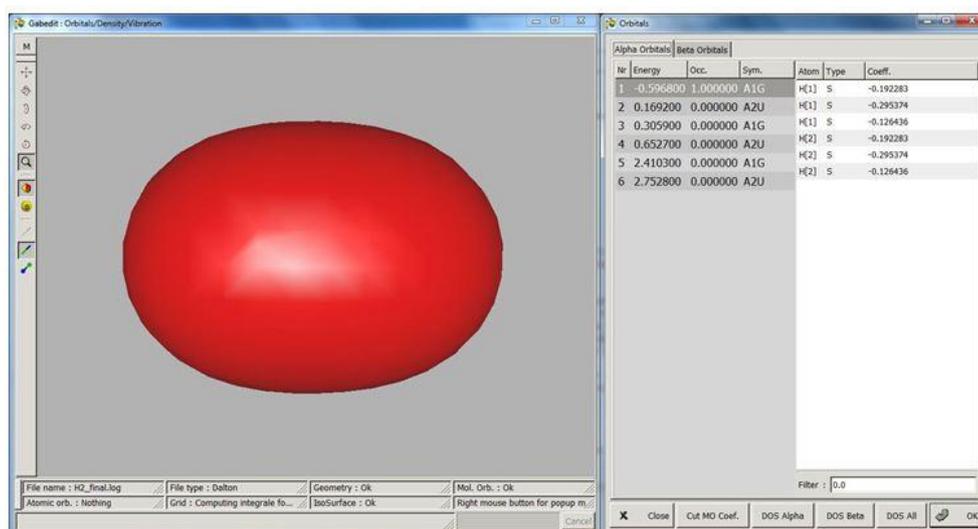
Die einzelnen Optimierungsschritte sind nach Beendigung der Kalkulation bzw. schon währenddessen über die Funktion *Geom. conv.* darstellbar. Das rechte Bild in Abb. 1-19 zeigt den typischen Verlauf einer Strukturoptimierungs-Rechnung. Durch Klicken auf *Draw* öffnet sich das Moleküldarstellungsfenster (s. Abb. 1-19 links) mit dem jeweils angewählten Punkt des Optimierungsdiagramms. Somit können die Schritte durch die Veränderung des Moleküls im Bild verfolgt werden. Durch die *Measure*-Funktion lässt sich beispielsweise auch die Veränderung des Atomabstandes mit verfolgen.



**Abb. 1-19:** Darstellung des Ergebnisses der Strukturoptimierung am H<sub>2</sub>-Molekül. Der Atomabstand beträgt 0,737 Å.

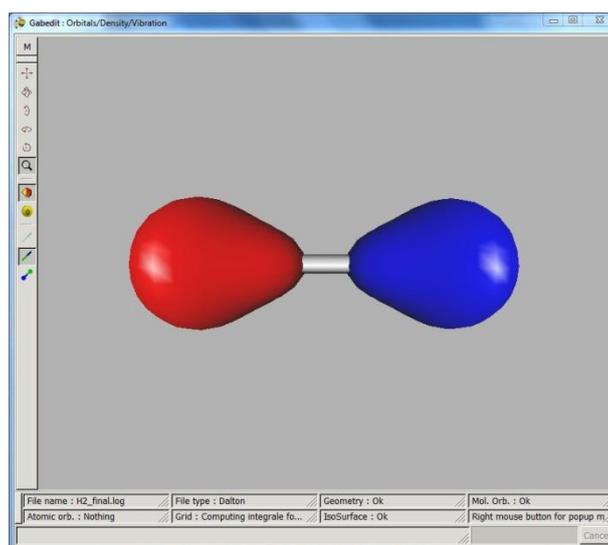
Der berechnete Atomabstand beträgt 0,737 Å. Der Literaturwert für die Distanz der beiden H-Atome im Wasserstoffmolekül beträgt 0,74 Å.[18] Die Abweichung liegt also in der Größenordnung der nach Tab. 1-1 erwartbaren Abweichungen. Eine reine HF-Rechnung ohne Korrelationsmethode ergibt einen Abstand von 0,732 Å. Dies verdeutlicht den nicht unwesentlichen Beitrag der Elektronenkorrelation, selbst wenn das System nur aus zwei Elektronen besteht.

Abb. 1-20 zeigt das 1σ-Molekülorbital des elementaren Wasserstoffs. Hieran kann sehr eindrucksvoll die Konsequenz der Überlappung der AOs der einzelnen Wasserstoffatome demonstriert werden. Die Wellenfunktion für das Molekülorbital besitzt eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen und die Elektronen können sich über das gesamte zweikernige System verteilen. In der Liste der Orbitale auf der rechten Seite der Abb. 1-20 sieht man nun auch die jeweiligen Symmetriebezeichnungen der Orbitale. Das bindende Orbital bekommt die Transformationseigenschaft der Rasse A<sub>1g</sub> zugewiesen, was den gruppentheoretischen Erwartungen entspricht.



**Abb. 1-20:** Darstellung des bindenden  $1\sigma$ -MO des  $H_2$ -Moleküls. *Isovalue* = 0,15.

Auch das antibindende Orbital wird den Erwartungen entsprechend mit einer Knotenebene senkrecht zur Bindungsachse dargestellt (s. Abb. 1-21).

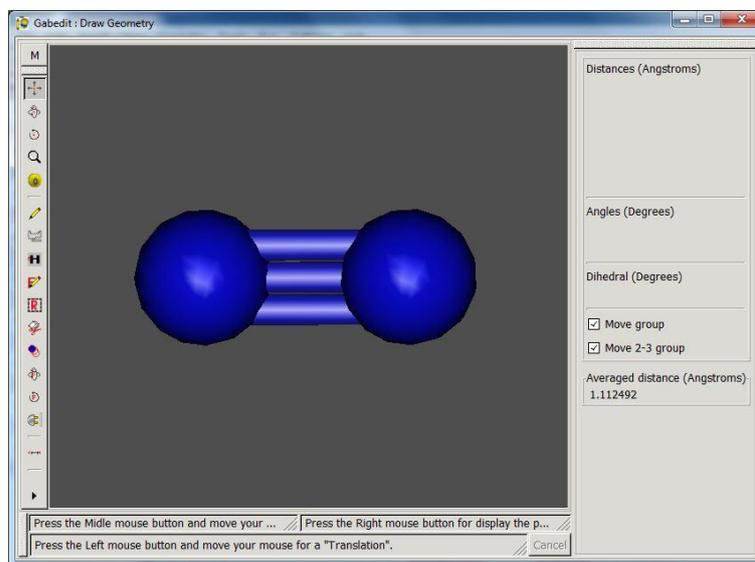


**Abb. 1-21:** Darstellung des  $2\sigma$ -Orbitals des  $H_2$ -Moleküls. *Isovalue* = 0,09.

Die Rechnung ermöglicht also, den Charakter der MO-Theorie anschaulich zu erklären und die Leistungsfähigkeit von *Gamess* bezüglich der Reproduktion tatsächlicher Bindungslängen aufzuzeigen.

c *Tendenzen in den Bindungslängen und Bedeutung der Bindungsordnung*

In gängigen Lehrbüchern (z. B. *Mortimer*) über Grundkenntnisse in Chemie findet sich die Aussage, dass bei steigender Bindungsordnung die Bindungslänge abnimmt.[18] Auch dieser Aussage kann durch eine Beispielrechnung anhand der Bindungslängenveränderung von  $N_2$  über  $O_2$  zu  $F_2$  Nachdruck verliehen werden. Die Angaben für die Rechnung des  $N_2$ -,  $O_2$ - und  $F_2$ -Moleküls sind den Abb. 4-3 bis Abb. 4-5 im Anhang zu entnehmen. Für die Rechnung von  $O_2$  muss darauf geachtet werden, die richtige Multiplizität zu wählen. Außerdem darf bei  $N_2$  die Symmetrie nicht über *Gabedit* bestimmt werden. Aus unbekanntem Gründen führt die Punktgruppe  $D_{\infty h}$  zu einer Endlosschleife in der Rechnung.



**Abb. 1-22:** Darstellung des  $N_2$ -Moleküls nach Optimierung als *Kugel-Stab-Modell*.

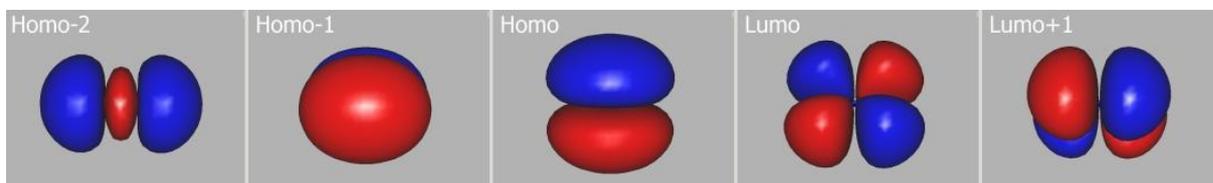
Abb. 1-22 zeigt beispielhaft das Aussehen der Dreifachbindung beim  $N_2$ -Molekül als Kugel-Stab-Modell. Tab. 1-2 zeigt die Entwicklung der Bindungslänge über die drei Moleküle.

**Tab. 1-2:** Vergleich der Bindungslängen von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung an den Beispielen  $N_2$ ,  $O_2$  und  $F_2$ . Die experimentellen Daten sind dem *Mortimer* entnommen.[17]

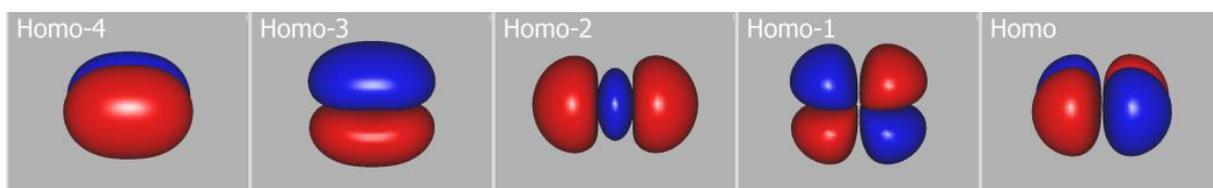
Molekül	Bindungslänge in Å	
	berechnet	experimentell
$N_2$	1,112	1,110
$O_2$	1,222	1,207
$F_2$	1,390	1,420

Bei dem Vergleich der drei Moleküle kann auch explizit darauf eingegangen werden, woraus die entsprechend niedrigere Bindungsordnung respektive die Verlängerung der Bindung beruht. Abb. 1-23 zeigt eine vergleichende Aufstellung der Valenz-MOs von  $N_2$  und  $O_2$ .

### $N_2$ -Valenzorbitale

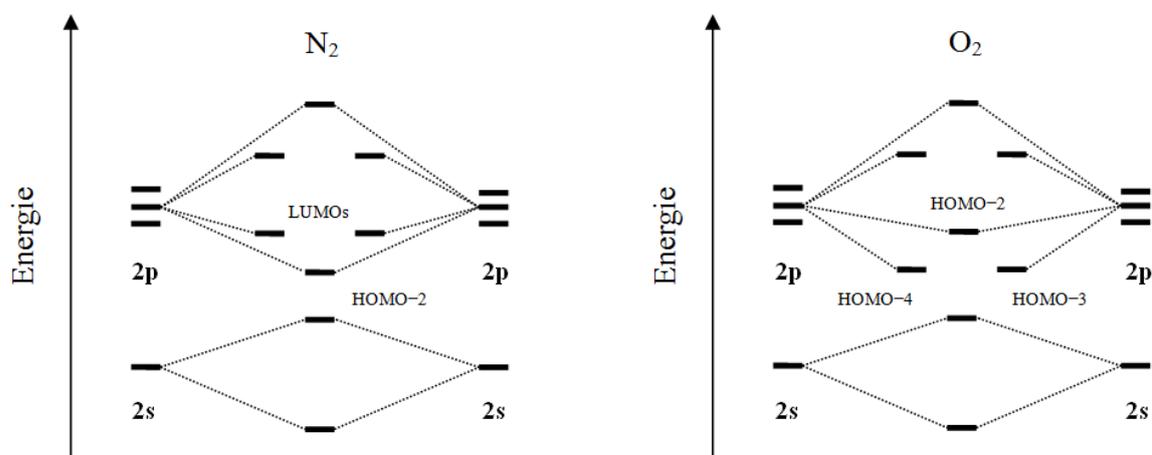


### $O_2$ -Valenzorbitale



**Abb. 1-23:** Darstellung der Valenz-MOs ohne s-Orbitalwechselwirkungen der Moleküle  $N_2$  (obere Reihe) und  $O_2$  (untere Reihe) mit fallender Stabilität von links nach rechts. *Isovalue* = 0,015.

Es ist unschwer erkennbar, was den Ausschlag für die Erniedrigung der Bindungsordnung gibt. Nicht etwa ein Verschwinden bindender Wechselwirkungen, sondern die Anwesenheit neuer, antibindender Wechselwirkung begründet die Bindungsverlängerung. Außerdem kann durch diesen Vergleich die variable Stellung der  $3\sigma$ -bindenden Wechselwirkung (Abb. 1-23 Homo-2) in den MO-Schemata oberhalb oder unterhalb der energetisch entarteten  $\pi$ -Wechselwirkungen (s. Abb. 4-19 im Anhang) von  $N_2$  und  $O_2$  verstanden werden.



**Abb. 1-24:** Leere MO-Schemata von  $N_2$  und  $O_2$  samt der Orbitalbezeichnung aus der Diaschau in Abb. 1-23.

d Die Molekülorbitale des  $\text{CH}_4$ -Moleküls

Das Methanmolekül wurde ausgewählt, um die MO-Theorie am Beispiel eines mehr als zwei Atome zählenden Moleküls zu veranschaulichen. Die Angaben für die Rechnung des  $\text{CH}_4$ -Moleküls sind der Abb. 4-6 im Anhang zu entnehmen. Abb. 1-25 zeigt die sich über das ganze Molekül erstreckende bindende Wechselwirkung sowie die beiden kreuzständigen Wechselwirkungen mit jeweils einer Knotenfläche.

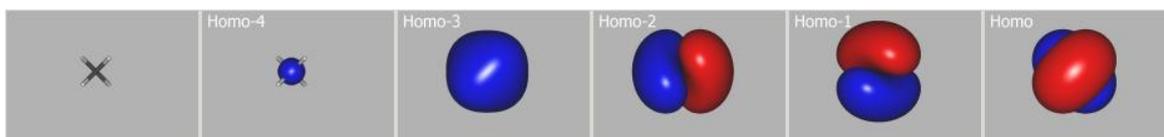


Abb. 1-25: Diaschau der  $\text{CH}_4$ -MOs mit fallender Stabilität von links nach rechts. *Isovalue* = 0,01.

Die H-C-Bindungslänge wird zu 1,085 Å (exp. 1,096 Å) berechnet und der H-C-H-Bindungswinkel beträgt laut *Gabedit* 109,47° (Tetraederwinkel 109,5°).[18] Die Darstellung der Messung in *Gabedit* kann dem Anhang entnommen werden (s. Abb. 4-7). Somit kann der Software auch hier eine sehr gute Reproduktionsfähigkeit experimenteller Daten zugeschrieben werden.

e Polare kovalente Bindungen am Beispiel des  $\text{HCl}$ -Moleküls

Auch die klassische polare kovalente Bindung kann eindrucksvoll per Rechenprogramm und graphischer Ausgabe der Molekülorbitale veranschaulicht werden. Das Standardmolekül für die Einführung der polaren kovalenten Bindung in Schule und Universität bildet Wasserstoffchlorid,  $\text{HCl}$ .[18] Die Angaben für die Rechnung des  $\text{HCl}$ -Moleküls sind der Abb. 4-8 im Anhang zu entnehmen. Abb. 1-26 zeigt links das berechnete  $\text{HCl}$ -Molekül mit einer Bindungslänge von 1,276 Å (exp. 1,270 Å).[18]

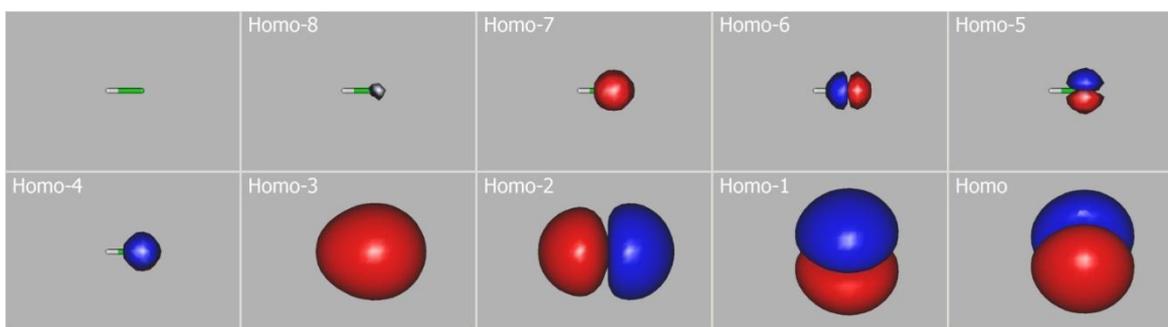


Abb. 1-26: Diaschau der  $\text{HCl}$ -MOs mit den in Richtung Cl-Atom verzerrten MOs. *Isovalue* = 0,01.

Die Diaschau zeigt deutlich auch die anderen verzerrten MOs und nicht zuletzt, dass das 1s, 2s und die drei 2p-Orbitale des Cl-Atoms nicht an der Bindung beteiligt sind, da sie dem 1s-Orbital des H-Atoms energetisch nicht ähnlich genug sind.

### 1.4.3 Berechnung von Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

#### a Ionisierungsenergie am Beispiel von Magnesium

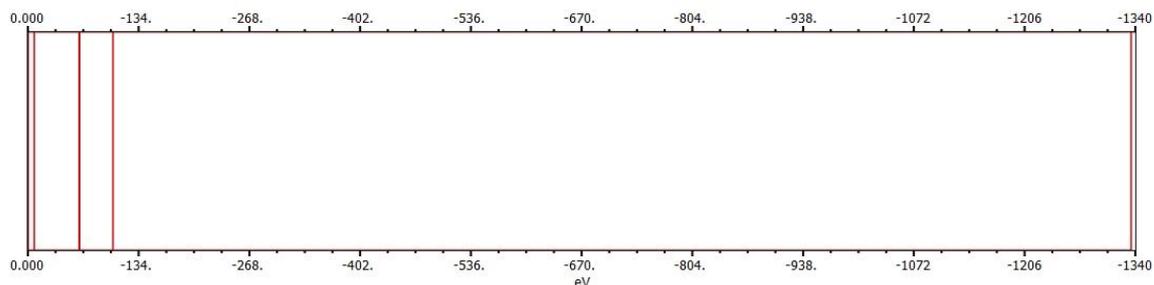
Die Bedeutung der Ionisierungsenergie sowie deren tendenzielle Steigerung bei zunehmender Ionisationsstufe wird im Unterricht ausführlich behandelt.[16] Meist wird dies am Beispiel von Erdalkalimetallen wie Magnesium behandelt, da hier besonders der Sprung von der 2. zur 3. Ionisierungsenergie den schaligen Aufbau der Atomhülle verdeutlicht. Wieder ist es möglich, auch dieses Phänomen der Chemie durch eigenständige Rechnung am Computer zu erarbeiten, denn die Ionisierungsenergie entspricht gerade dem Energiebetrag, der aufgewendet werden muss, um das unstabilste Elektron vom Atom zu entfernen. Somit stellt die Stabilisierungsenergie des energetisch höchsten Orbitals genau diesen Betrag dar. Die Parameter für die Rechnung des Mg-Atoms sowie der  $Mg^+$ - und  $Mg^{2+}$ -Ionen sind den Abb. 4-9 bis Abb. 4-11 im Anhang zu entnehmen.

Nr	Energy	Occ.	Sym.	Atom	Type	Coeff.
1	-49.036900	1.000000	A	Mg[1]	S	+0.021166
2	-3.765400	1.000000	A	Mg[1]	S	+0.058047
3	-2.281800	1.000000	A	Mg[1]	S	-0.143589
4	-2.281800	1.000000	A	Mg[1]	S	-0.246181
5	-2.281800	1.000000	A	Mg[1]	S	+0.596477
6	-0.252900	1.000000	A	Mg[1]	S	+0.459032
7	0.037400	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
8	0.037400	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
9	0.037400	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
10	0.097400	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
11	0.177700	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
12	0.177700	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
13	0.177700	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
14	0.242000	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
15	0.242000	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
16	0.242000	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
17	0.242000	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
18	0.242000	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
19	0.400900	0.000000	A	Mg[1]	Px	-0.000000
20	0.556200	0.000000	A	Mg[1]	Dx2	+0.003176
21	0.556200	0.000000	A	Mg[1]	Dy2	+0.003176
22	0.556200	0.000000	A	Mg[1]	Dz2	+0.003176

**Abb. 1-27:** Orbitalfenster für die berechneten Orbitale des Mg-Atoms.

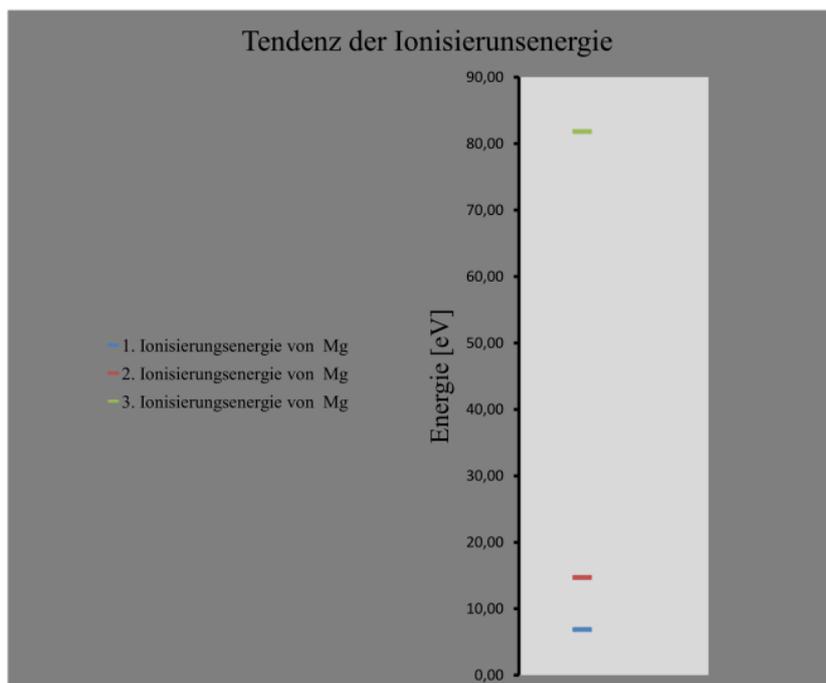
Abb. 1-27 zeigt das Orbitalfenster der Rechnung des Mg-Atoms. Wie bereits erwähnt sind die Energien in *Hartree* angegeben. Bedient man sich des *DOS Alpha*-Knopfes am unteren Rand des Fensters so erscheint ein neues Fenster. In diesem sind die Orbitalenergien in eV umgerechnet. Da das *Density Of States*-Fenster (s. Abb. 4-12 im Anhang) keinen großen Funktionsumfang in Sachen optischer Diagrammgestaltung bietet, können mit einem

Rechtsklick unter der Rubrik *Data* die Werte als *ASCII*-Datei gespeichert und somit für andere Programme nutzbar gemacht werden. Abb. 1-28 zeigt, was dennoch mit dem Diagrammfenster möglich ist.



**Abb. 1-28:** Energiediagramm der Valenzorbitale des Mg-Atoms.

Alle Valenzorbitale sind als Linie eingezeichnet. Allerdings lassen sich diese nicht ohne weiteres mit den Energiewerten versehen und sobald unbesetzte stabile virtuelle Energiezustände knapp unter 0 eV hinzukommen, wird der Bereich sehr unübersichtlich. Beim Umweg über die *ASCII*-Datei bedarf es noch zusätzlicher Bearbeitung der Daten. Hier werden alle kalkulierten Orbitale aufgelistet. Um ausschließlich die gewünschten Valenzorbitale in der Liste zu behalten, werden zunächst alle positiven Werte entfernt und anschließend die rechte Spalte gelöscht, sodass für Mg die Zahlen aus Tab. 1-3 übrig bleiben. Nun können die Daten mit dem gewünschten Programm dargestellt und ausgewertet werden. Dieser Schritt bietet gerade für Lehrer eine ideale Gelegenheit, Medien- und Methodenkompetenzen der Schüler weitreichend zu aktivieren. Das hier dargestellte Diagramm (Abb. 1-29) wurde zum Beispiel mit *MS Excel* erstellt und zeigt die Tendenz der Ionisierungsenergie von der 1. zur 3. Ionisierungsenergie von Magnesium.



**Abb. 1-29:** Beispiel für ein Diagramm mit den Daten für Mg aus Tab. 1-3.

Hier lässt sich deutlich der gewaltige Sprung in der Ionisierungsenergie erkennen, der den großen Energiebetrag, welcher zur Entfernung eines Elektrons aus der vollen L-Schale des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions nötig ist, verdeutlicht. Die berechneten Werte sowie die zugehörigen Literaturwerte sind in Tab. 1-3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die ermittelten Werte eine relativ hohe Abweichung von den experimentellen Werten zeigen, legt man die Standardfehlern für die Rechenmethode aus Tab. 1-1 zu Grunde.

**Tab. 1-3:** Berechnete Ionisierungsenergien und deren Werte aus der Literatur.[18]

	berechnet	experimentell
<b>1. Ionisierungsenergie</b>	6,88 eV	7,65 eV
<b>2. Ionisierungsenergie</b>	14,73 eV	15,03 eV
<b>3. Ionisierungsenergie</b>	81,82 eV	80,13 eV

Insgesamt ergibt sich ein positives Bild über die Eignung der Programmkombination *Gabedit/Gamess* für die Berechnung und Darstellung von Ionisierungsenergien. Mit Variation der Rechenparameter lassen sich möglicherweise noch bessere Ergebnisse erzielen. Dass keine vorteilhaftere Darstellung der Ergebnisse in *Gabedit* selbst produziert werden kann, muss auch aus Lehrersicht keinen Makel darstellen, erhöht aber deutlich den Arbeitsaufwand. Nichtsdestotrotz lässt sich die eingangs beschriebene Tendenz in der Ionisierungsenergie überzeugend mit Hilfe der Programme erarbeiten.

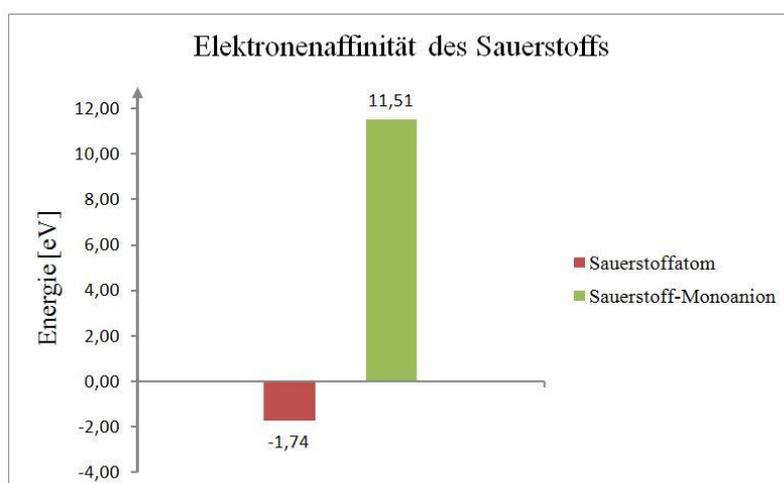
### b Elektronenaffinität am Beispiel von Sauerstoff

Ein weiterer Energiebetrag, der das Gegenstück zur Ionisierungsenergie bildet, ist die Elektronenaffinität, also die Tendenz, Elektronen an sich heran zu ziehen. Auch diese lässt sich wie die Ionisierungsenergie über die Energie der unstabilsten Orbitale eines Atoms bzw. Anions ermitteln. Als Lehrbuchbeispiel für die Tendenz höherwertiger Elektronenaffinitäten wird Sauerstoff verwendet, dessen 1. Elektronenaffinität mit Energiegewinn, die 2. Elektronenaffinität jedoch mit zusätzlich aufzuwendender Energie verbunden ist.[18] Die Rechenparameter für die Rechnung des  $O^-$ -Ions sowie des  $O^{2-}$ -Ions sind den Abb. 4-13 und Abb. 4-14 im Anhang zu entnehmen. Hier wird wiederum die *DOS*-Funktion und der Umweg über die *ASCII*-Datei angewandt, um die Energien der Orbitale in eV angeben zu können.

**Tab. 1-4:** Berechnete Elektronenaffinitäten und deren Werte aus der Literatur.[18]

	berechnet	experimentell
<b>1. Elektronenaffinität</b>	-1,74 eV	-1,46 eV
<b>2. Elektronenaffinität</b>	11,51 eV	8,76 eV

Tab. 1-4 zeigt die berechneten Werte in direktem Vergleich mit den Literaturwerten. Aus den Elektronenaffinitäten kann wiederum ein Diagramm erstellt werden, um die Ergebnisse anschaulich zu präsentieren.



**Abb. 1-30:** Elektronenaffinitäten des Sauerstoffatoms sowie des Sauerstoff-Monoanions.

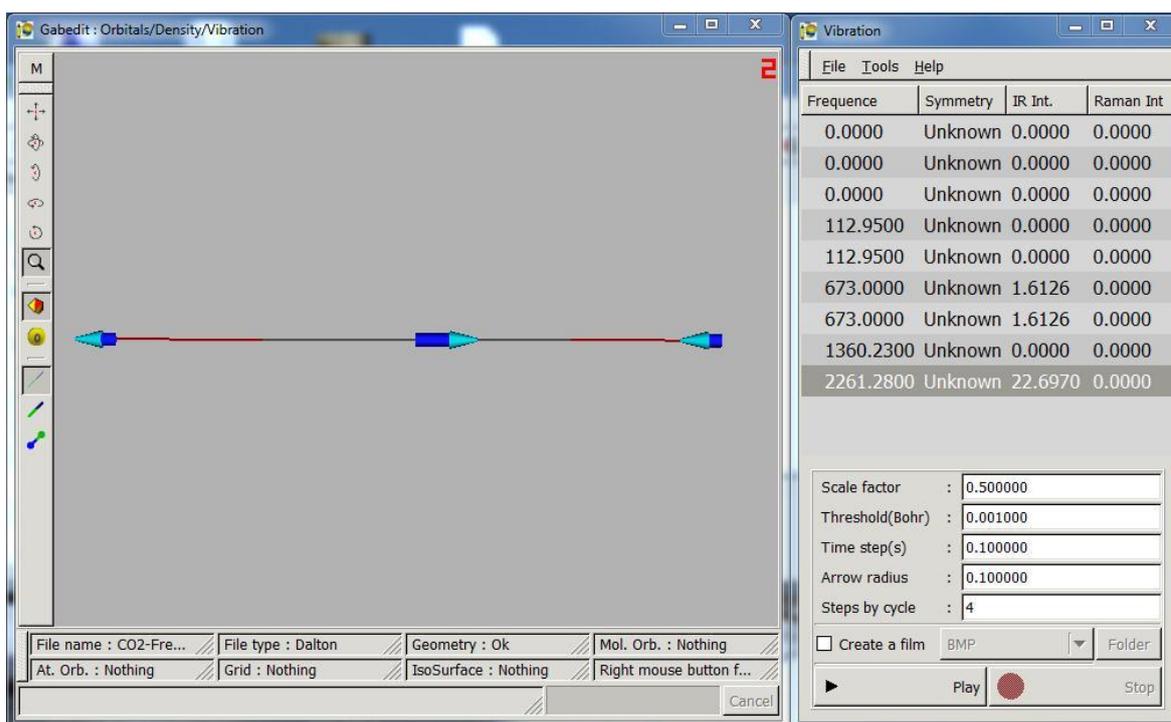
Abb. 1-30 zeigt das Diagramm für die Elektronenaffinitäten des Sauerstoffatoms bzw. des Sauerstoff-Monoanions und bringt deutlich den Wechsel von den energetisch günstigen Bedingungen für die erste Elektronenaufnahme zu einer energetisch unvorteilhaften erneuten Aufnahme zum Ausdruck. Insgesamt überzeugt die Programmkombination hier

nur wegen der guten Reproduzierbarkeit der Tendenz. Die berechneten Werte zeigen doch deutliche, unerwartete (s. Tab. 1-1) Abweichungen von Literaturangaben. Gegebenenfalls sollten hier verschiedene Rechenparameter getestet werden, damit sich die Ergebnisse den experimentellen Daten weiter annähern. Dies könnte man z. B. in eine Aufgabe für die SuS einbinden.

#### 1.4.4 Berechnung der CO<sub>2</sub>- und NO-Valenzschwingungen

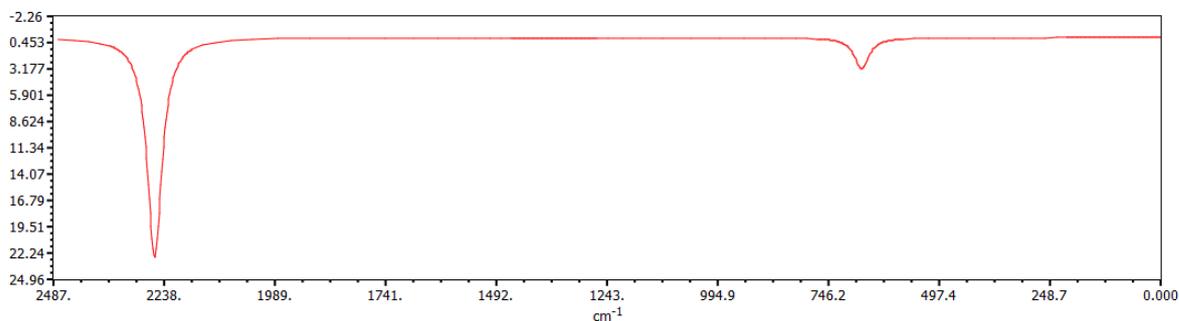
Eine weitere Möglichkeit, die die Programmkombination *Gabedit/Gamess* bietet, besteht in der Berechnung von IR-Schwingungen und deren Darstellung in einem IR-Spektrum. Dies soll beispielhaft an den beiden Molekülen CO<sub>2</sub> und NO gezeigt werden. Die Parameter für die Rechnung an CO<sub>2</sub> und NO sind den Abb. 4-15 bis Abb. 4-18 im Anhang zu entnehmen. Zunächst muss in einem ersten Rechenschritt die Struktur optimiert werden. Anschließend werden für die Berechnung der IR-Frequenzen die zuvor bestimmten Strukturparameter in das Moleküldarstellungsfenster geladen und danach die Eingabedatei für die neue Rechnung erstellt.

Nach Beendigung der Rechnung kann im selben Fenster, in dem auch die Orbitale dargestellt werden, per Rechtsklickfunktion auf die IR-Daten zugegriffen werden. Dazu wählt man im Rechtsklickmenü den Punkt *Animation*, anschließend *Vibration*. Im sich neu öffnenden Fenster muss über *File* die entsprechende *Gamess*-Ausgabedatei eingelesen werden. Das Fenster mit der Liste der berechneten Schwingungen für CO<sub>2</sub> ist in Abb. 1-31 dargestellt.



**Abb. 1-31:** Links: Darstellung der Schwingungsvektoren der aus der rechts im Bild angewählten  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingung.

Im linken Teil wird das Molekül als Drahtmodell samt der zu der im *Vibration*-Fenster angewählten Schwingung gehörigen Schwingungsvektoren angezeigt. Mit einem Klick auf *Play* im rechten Fenster wird die Schwingung animiert dargestellt. Die Animation sollte besser mit dem *Ball&Stick*-Molekülmodell gestartet werden, da hier die Bewegungen deutlicher sichtbar sind. Unter der Funktion *Tools* im *Vibration*-Fenster kann aus allen Schwingungen das IR-Spektrum gezeichnet werden. Die Einstellungsoptionen für die graphische Ausgabe des Spektrums zeigen sich genauso dürftig, wie zuvor im *Density-of States*-Fenster in 1.4.3. Abb. 1-32 zeigt das mit *Gabedit* erstellte IR-Spektrum.



**Abb. 1-32:** In *Gabedit* erstelltes IR-Spektrum des  $\text{CO}_2$ -Moleküls.

Tab. 1-5 zeigt die berechneten Werte für die Valenzschwingung von CO<sub>2</sub> und NO sowie deren experimentelle Werte. Es zeigen sich Abweichungen von den Literaturwerten für die Schwingungen beider Moleküle.

**Tab. 1-5:** Berechnete im Vergleich zu experimentell bestimmten Valenzschwingungsfrequenzen von CO<sub>2</sub> und NO. Experimentelle Werte entnommen aus [19, 20]

	<b>berechnet</b>	<b>experimentell</b>	<b>Differenz</b>
<b>v (CO<sub>2</sub>)</b>	2261 cm <sup>-1</sup>	2349 cm <sup>-1</sup>	88 cm <sup>-1</sup>
<b>v (NO)</b>	2003 cm <sup>-1</sup>	1878 cm <sup>-1</sup>	125 cm <sup>-1</sup>

Dies kann zum einen an den Kompromissen bei den Rechenparametern liegen, um die Rechnung überhaupt erfolgreich zu Ende zu bringen. So konnte keine Korrelationsmethode angewandt werden und sämtliche Polarisationsfunktionen mussten gestrichen werden. Zum anderen besteht weiterhin das *Gabedit*-Symmetrie-Erkennungsproblem, das es in diesem Fall unmöglich macht mit geeigneter Symmetrie zu rechnen. Nichtsdestotrotz sind die Ergebnisse nicht zu verachten, denn in der Literatur wird beschrieben, dass auch sehr aufwendige Berechnungen IR-Schwingungsfrequenzen nur auf 50 cm<sup>-1</sup> genau bestimmen können.[8]

## 1.5 Zusammenfassung

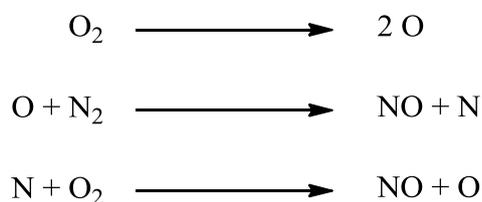
Im ersten Teil dieser Arbeit sollte das frei erhältliche und kostenlose Programm für die Ein- und Ausgabe von Molekülberechnungen *Gabedit* und das damit verknüpfte, kostenlose Rechenprogramm *Gamess* auf der Grundlage computerchemischer Basisbegriffe vorgestellt werden. Dabei sollte vor allem Wert auf die Fähigkeit zur Reproduktion u. a. schulrelevanter, basischemischer Sachverhalte gelegt werden. Zunächst ist zu sagen, dass es, so einfach die Erstellung von Eingabedateien für *Gamess* über *Gabedit* erscheint, bei der Berechnung anderer Aufgaben als der Strukturoptimierung oder Orbitalenergiedarstellung zu Problemen kommt. Diese sind der doch eingeschränkten Parametrisierbarkeit der Eingabedatei durch *Gabedit* geschuldet. *Gamess* wäre sehr wohl in der Lage die Rechnungen mit einer entsprechenden Eingabedatei adäquat auszuführen. Auch bei der Symmetrierkennung und -eingabe schneidet *Gabedit* eher schlecht ab. Für einschlägige Moleküle und vor allem Moleküle aus der Vorlagensammlung werden die Punktgruppen sicher bestimmt. Aber schon beim selbst gebauten O<sub>2</sub>-Molekül kommt es zu Schwierigkeiten. Die Rechenergebnisse für einfache Moleküle und deren Struktur sowie die Darstellung von Atom- und Molekülorbitalen überzeugen aber, genauso wie die gut gelingende Bestätigung der Tendenzen in Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und die Ermittlung von Valenzschwingungen in guter Näherung. Der Weg zu einer anschaulichen Darstellung der Ergebnisse erweist sich z. B. im Falle der letztgenannten Energien zunächst als zeitaufwändig. Auf Umwegen sind jedoch durchaus aussagekräftige Abbildungen konstruierbar. Die Parameter für die Erstellung der Eingabedatei sowie der Rechnungsverlauf an sich bleiben dem computerchemisch nicht ausgebildeten Benutzer ohne eine Erläuterung fachlicher Grundbegriffe unklar, weshalb in dieser Arbeit eine Einführung in diese Basisbegriffe gegeben wurde. Man muss an dieser Stelle aber darauf hinweisen, dass der Laie in Sachen Computerchemie nicht die eigentliche Zielgruppe von *Gabedit/Gamess* darstellt. Alles in allem kann die Programmkombination *Gabedit/Gamess* als funktionstüchtig im Hinblick auf die Reproduktion basischemischer Sachverhalte gesehen werden. Somit steht dem Aufwand für die Einarbeitung in die Programme ein didaktisch-pädagogischer Wert gegenüber, der Ersteres klein erscheinen lässt. Gerade im Bereich der chemisch-theoretischen Grundlagen besitzt die Computerchemie ausgesprochen gute Möglichkeiten, die SuS durch selbstständiges Erarbeiten der Sachverhalte zu motivieren und ganzheitlich zu fordern. Einer Einbindung der Computerchemie in den Schulalltag und in die Lehrerausbildung sollte daher in Zukunft mehr Bedeutung geschenkt werden.

## 2 Darstellung von {FeNO}<sup>7</sup>-Komplexen mit Tartrato- und Citratoliganden

### 2.1 Bedeutung von NO und seinen Komplexen

#### 2.1.1 Atmosphärisches Vorkommen von NO

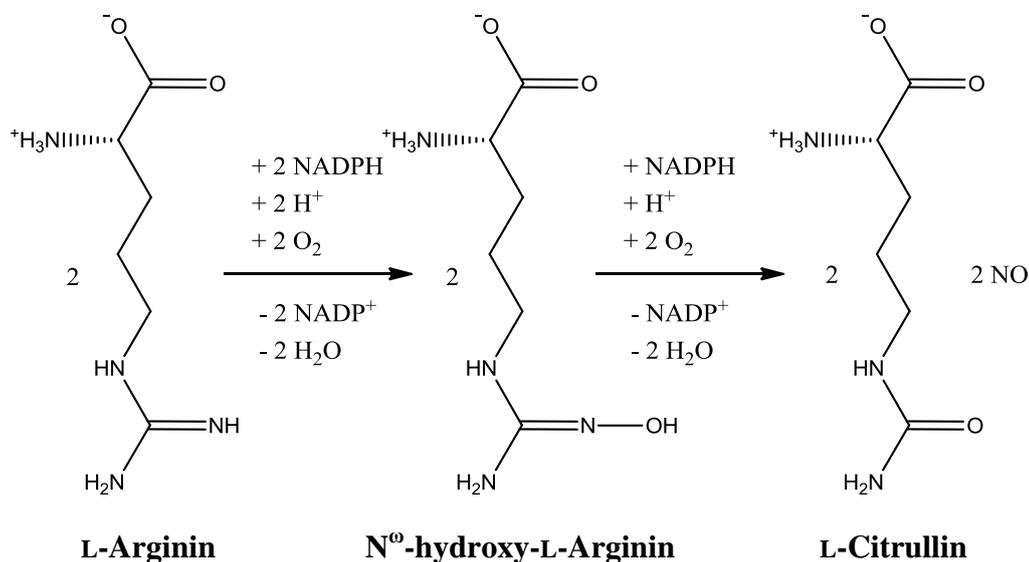
Stickstoffmonoxid tritt als Nebenprodukt in der Abluft von Kohlekraftwerken, in Ottomotorabgasen und im Tabakrauch auf.[21, 22] Daneben wird es in geringen Mengen auf natürlichem Wege durch Blitzschlag erzeugt.[18, 21] Der Mechanismus der hinter natürlicher wie anthropogener NO-Produktion steht wurde 1946 von Zeldovich postuliert, der zunächst eine Spaltung von elementarem Sauerstoff und eine anschließende Radikalkettenreaktion mit Luftstickstoff annahm.[18, 21]



Die Bildung von NO stellt den ersten Schritt des natürlichen Stickstoffkreislaufs dar, der über eine, bei Kontakt mit Luftsauerstoff schnell erfolgende Weiteroxidation zum braunen NO<sub>2</sub> und der anschließenden Reaktion mit Wasser zu für Pflanzen verwertbarem Nitrat führt.[18] Reines NO sowie NO<sub>2</sub> wirken toxisch und führen zum Beispiel zur Einschränkung der Lungenfunktion in Verbindung mit der Bildung von Ödemen oder Emphysemen.[22] Deshalb sollte es ein Ziel der chemischen Forschung sein Verbindungen, Materialien und Verfahren zu entwickeln, die atmosphärischen, von menschlicher Aktivität herrührenden Mengen an Stickoxiden zu vermeiden bzw. effektiv zu filtern oder zu nichttoxischen Produkten (z. B. N<sub>2</sub>) umzusetzen. Ein dabei auftretendes Problem ist die geringe Löslichkeit von NO in Flüssigkeiten. Mit einer Henry-Konstante von nur knapp  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  liegt diese in der Größenordnung von CH<sub>4</sub>. [23] Um die Löslichkeit bzw. die Präsenz von NO in Lösung zu erhöhen, können Metallkomplexe verwendet werden.[24] Erste Schritte für die effektive Abgasreinigung sind in Studien der 1980er Jahre erkennbar, in denen Fe<sup>II</sup>-edta-Komplexe und Analoga als NO-Fänger-Komplexe dienen und in Verbindung mit Natriumsulfit NO zu Lachgas umsetzen.[24-26] Mittlerweile ist es auf mikrobieller Basis möglich, NO zu N<sub>2</sub> umsetzen, ohne das giftige und teure Fe<sup>II</sup>-edta einsetzen zu müssen.[27] Erst kürzlich konnte ein Stamm eines Destruenten der Gattung *Pseudomonas* erfolgreich dazu verwendet werden, vorher durch einen Fe<sup>II</sup>-cittrato-Komplex eingefangenes NO zu N<sub>2</sub> umzusetzen.[27]

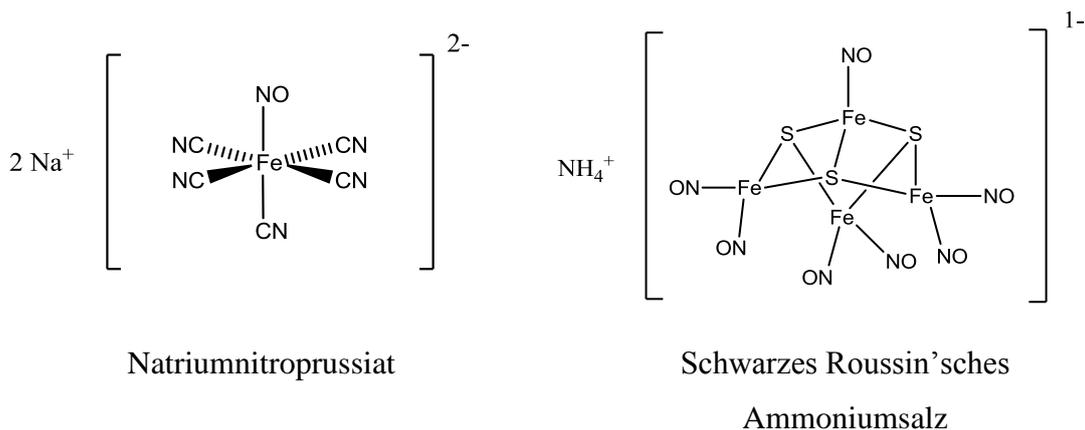
## 2.1.2 NO als lokales Effektormolekül in der Biochemie

Spätestens seit den 1990er Jahren war Stickstoffmonoxid in Chemikerkreisen wohlbekannt. 1992 als Molekül des Jahres bekannt geworden, wurde der Nobelpreis für Physiologie und Medizin an Louis J. Ignarro und F. Furchgott für die unabhängige Identifizierung von NO als dem *Endothelium-derived releasing factor*, kurz EDRF, verliehen.[28] Dieser verursacht als ein *second messenger* lokale Vasodilatation durch die Steigerung der cGMP-Produktion über die Aktivierung des Hämenzyms *soluble Guanylat Cyclase* (sGC) in der glatten Muskulatur von Blutgefäßen. [29-31] Außerdem hemmt es die Thrombocytenaggregation.[29-31] Endogen wird das NO in Säugetieren von drei verschiedenen Typen der NO-Synthasen (nNOS, eNOS, iNOS) aus der Aminosäure L-Arginin in zwei Schritten unter Produktion von L-Citrullin hergestellt (s. Abb. 2-1).[32]



**Abb. 2-1:** Reaktionsgleichung der NOS-Reaktion zur endogenen Produktion von NO. Abbildung verändert nach [32].

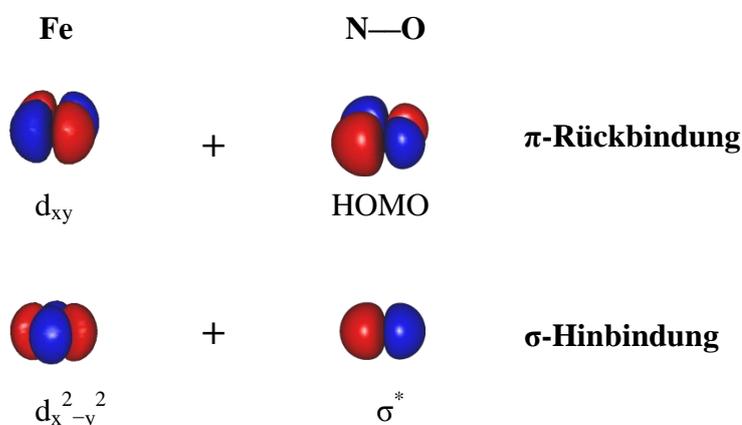
Das iNOS-Enzym spielt auch eine immunbiologische Rolle. Durch dieses Enzym wird NO von Makrophagen produziert, um Pathogene zu eliminieren.[31] Des Weiteren wurde über die Rolle von NO bei der Diagnose von respiratorischen Erkrankungen berichtet, wobei eine erhöhte Konzentration von NO in der Ausatemluft als Indikator für Asthmaleiden identifiziert werden konnte.[33] Die physiologischen und immunbiologischen Effekte von NO bieten Potenzial für die Entwicklung von Medikamenten zur Blutdrucksenkung und Durchblutungsförderung, aber auch zur schonenden Elimination pathogener Gewebe, wie Tumore durch gezielte lokale NO-Freisetzung, ohne unnötig gesundes Zellmaterial zu zerstören.[28, 34, 35] Natriumnitroprussiat (Sodium nitro prusside, SNP, siehe nächste Seite) wird bereits als Medikament zur akuten Behandlung von Bluthochdruck verwendet.[35] Eine Krebsbehandlung kann zum Beispiel bewerkstelligt werden, indem



spezifisch in der Tumorregion akkumulierende Stoffe durch Bestrahlung mit Licht dazu angeregt werden, NO freizusetzen, um so die Nekrose des Tumorgewebes zu induzieren.[35] Diese Methode der Krebstherapie wird unter der Bezeichnung *Photodynamic-Tumor-Therapy*, kurz PDT, geführt. Die Existenz solcher prinzipiell photoreaktiven Nitrosylkomplexe konnte nachgewiesen werden. Ein prominentes Beispiel besteht im schwarzen Roussin'sche Ammoniumsalz, dessen Struktur einem enzymatischen Eisen-Schwefel-Cluster ähnelt (s. oben).[34] Auch Nitrosyl-Häm-Komplexe zeigen solch eine Photolabilität.[36] Aber auch beim Standardnachweis für Nitrit im qualitativen Teil des chemischen Grundpraktikums kommt ein photosensitiver Nitrosylkomplex vor, der sog. braune Ring mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ . [37]

### 2.1.3 Bindungszustände von NO – Enemark–Feltham-Notation und PLI

Die hohe Affinität des NO-Moleküls zu Übergangsmetallatomen und -ionen kann in einer Orbitaldarstellung veranschaulicht werden. Abb. 2-2 zeigt die dafür verantwortlichen



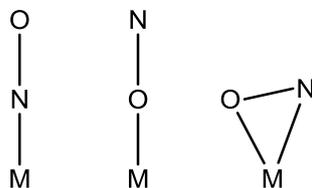
**Abb. 2-2:** Für die Metall-NO Bindung verantwortliche Orbitalwechselwirkungen. Rechnung UHF/MP2 6-311G++.

Orbitalwechselwirkungen. Die bindende  $\sigma$ -Wechselwirkung lässt NO zunächst als sogenannten  $\sigma$ -Donor-Liganden mit einem auf der Bindungsachse liegenden d-Orbitallappen eines Fe-Valenzorbitals wechselwirken. Das mit nur einem Elektron besetzte HOMO des NO-Moleküls kann bindend mit einem gleichartigen Fe-d-Orbital interagieren.[21] Zudem kann NO nicht nur als radikalischer Bindungspartner aufgefasst werden, sondern je nach Situation auch als  $\text{NO}^+$ - oder  $\text{NO}^-$ -Ligand.[38] Deshalb wurde nach einer Regel gesucht, um den Charakter des Liganden aus dem Metall-N-O-Winkel herzuleiten.[38] So vermutete man, nur Komplexe deren Bindungswinkel  $180^\circ$  beträgt, würden einen  $\text{NO}^+$ -Liganden aufweisen. Daneben sollten  $\text{NO}^-$ - und  $\text{NO}^-$ -Liganden kleinere Bindungswinkel als  $180^\circ$  ergeben.[38] Dies ließ sich jedoch im Experiment nicht bestätigen. Enemark und Feltham versuchten eine andere Klassifikation auf der Grundlage der MO-Theorie aufzubauen, in dem die d-Orbitalelektronen des Metalls entscheidend für den Bindungswinkel sind und der M-NO Strukturanteil als funktionelle Einheit, eine sogenannte “inorganic functional group“, zusammengefasst wird.[38] Am Beispiel des braunen Rings soll das System erläutert werden. Wie erwähnt ist die Summenformel für den braunen Ring  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ . Um die Gesamtladung zu erreichen wird angenommen, dass NO als radikalischer Ligand fungiert. Für die Enemark–Feltham-Notation werden nun die Valenz-d-Elektronen des  $\text{Fe}^{2+}$  und das eine Elektron des NO-Radikals addiert. Die Fe-NO-Einheit besitzt also sechs Elektronen von  $\text{Fe}^{2+}$  und eines von NO. Die Schreibweise dafür lautet:



Bedeutend an dieser Schreibweise ist der Umstand, dass der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  dieselbe Notation erhält. Zwar steuert  $\text{Fe}^{3+}$  nun nur noch fünf Elektronen bei, hier muss aber NO als  $\text{NO}^-$  gewertet werden, um dem Betrag der Gesamtladung gerecht zu werden. Wertvoll macht die Enemark–Feltham-Notation der Befund, dass Metall-Nitrosylkomplexe mit gleichem Notationsexponent ähnliche Bindungswinkel aufweisen.[38] So sind zum Beispiel alle  $\{\text{MNO}\}^6$ -Komplexe mit einer linearen M-N-O-Einheit ausgestattet und alle  $\{\text{MNO}\}^7$ -Komplexe mit einem Winkel kleiner als  $180^\circ$ . [38] So muss nicht auf den NO-Charakter und die Oxidationsstufe des Metalls geachtet werden, sondern nur die Gesamtladung ausgeglichen werden. Dies gilt allerdings nur für den Grundzustand der Komplexe. In den letzten Jahren konnten beispielsweise im Arbeitskreis Klüfers an  $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen mit Hilfe von Laserstrahlung eine Isomerisierung der M-NO-Einheit im Festkörper sowie eine lichtbedingte Abspaltung von NO in Lösung induziert werden.[39, 40] Ersteres, der sogenannte *Photoinduced Linkage Isomerism* (PLI), führt im

angeregten Zustand zu einer  $\kappa O$ -Isonitrosyl (s. Abb. 2-3 Mitte) oder auch zu einer  $\kappa N, O$ -side on Koordination (s. Abb. 2-3 Rechts), wobei das Phänomen der PLI bereits für Natriumnitroprussiat in gleicher Weise beschrieben wurde.[39]



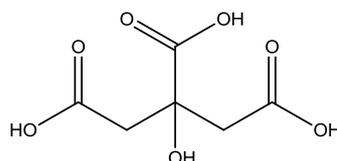
**Abb. 2-3:** Grundzustand (links) sowie die beiden durch Laserbestrahlung induzierbaren Bindungsisomere der M-NO-Einheit. Abbildung verändert nach [39].

Besteht die Möglichkeit, zwischen den Zuständen gewollt hin- und her schalten zu können, so wäre ein denkbare Einsatzgebiet solcher Verbindungen die Nutzung als binärer Datenspeicher.[39] Die Freisetzung von NO unter Lichtbestrahlung könnte wiederum in der in 2.1.2 erwähnten PDT Anwendung finden.

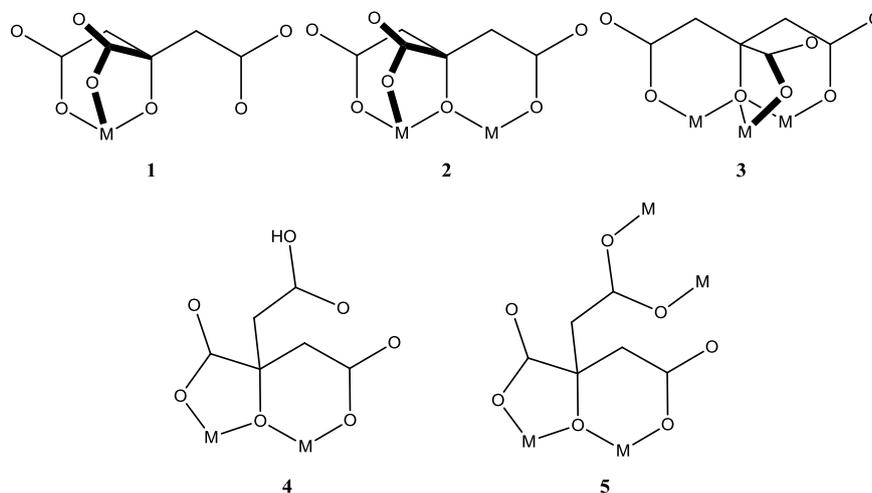
## 2.2 Charakterisierung der Hydroxycarboxylat-Liganden

### 2.2.1 Citronensäure als Bioligand

#### a Bindungsmodi in Übergangsmetallkomplexen



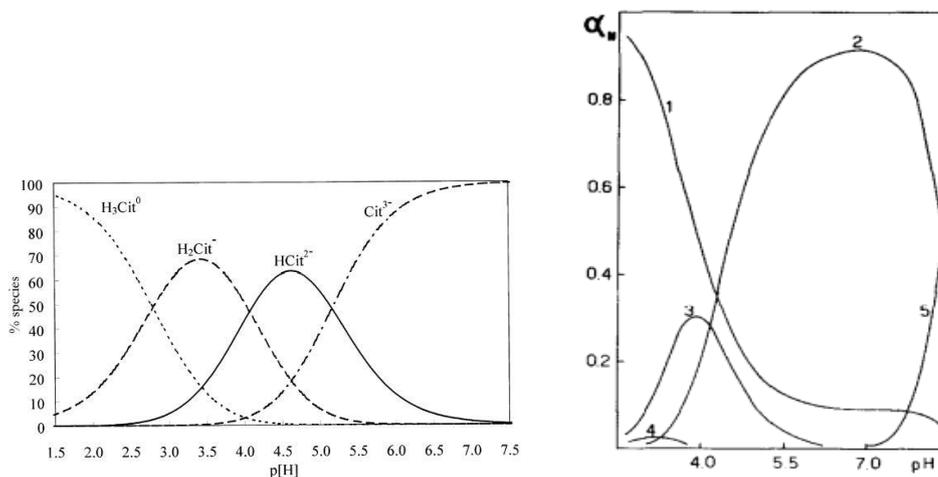
Die Citronensäure bietet durch das Vorhandensein dreier Carboxyl- sowie einer Hydroxy-Funktion viele Möglichkeiten zur Koordination an Metallzentren. Abb. 2-4 zeigt in Struktur **1** das Potenzial als dreizähliger Chelatligand mit Koordination über eine terminale sowie die mittlere Carboxyl-Funktion und die Hydroxy-Funktion.  $[\text{Fe}(\text{cit})_2]^{5-}$  ist eine Beispiel für diesen Modus.[41, 42] Auch dreiwertige Lanthanide wie  $\text{Dy}^{\text{III}}$  und  $\text{Gd}^{\text{III}}$  binden in dieser Weise.[43] Der erste Cobalt(II)-citrato-Komplex aus wässriger Lösung  $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{cit})_2]$  folgt ebenfalls diesem Bindungsschema.[44]



**Abb. 2-4:** Koordinationsmodi der Citronensäure, z. B. für  $\text{M} = \text{Fe}$ . Abbildung verändert nach [42]. Struktur **2** kommt in mehrkernigen Komplexen wie  $[\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  und  $[\text{Ni}_4(\text{cit})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$  vor.[42, 45] Struktur **3** wurde bei Nickel(II)-citrato-Komplexen gefunden.[46] Struktur **5** konnte in einem  $[\text{Cd}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplex erhalten werden.[47] Insgesamt gesehen machen die Ausbildung von 5- und 6-Ringen die Citronensäure zu einem guten Chelatliganden.[42]

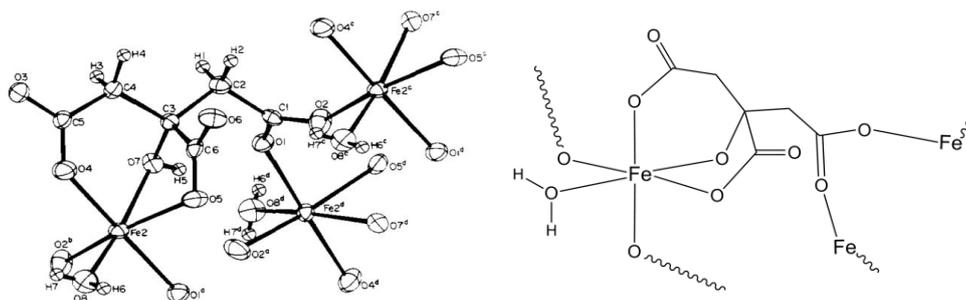
b Schwierigkeiten der Fe-Citrat-Komplexchemie

Die Schwierigkeit der Charakterisierung von Bindungsmodi in Fe<sup>II/III</sup>-citrate-Komplexen in Lösung besteht in der Existenz unterschiedlicher Citrat-Spezies. Abb. 2-5 zeigt die Verteilung der unterschiedlichen Spezies mit Veränderung des pH-Werts.



**Abb. 2-5:** Links: Speziesverteilungskurven für Citrat, Abbildung entnommen aus [48]. Rechts: Speziesverteilungskurven für 1:Fe<sup>2+</sup>, 2:FeCit<sup>+</sup>, 3:FeHcit, 4: FeH<sub>2</sub>cit<sup>+</sup>, 5:Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>cit<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Abbildung entnommen aus [49].

Auch die Kristallisation solcher Komplexe gibt die Literatur oft als kompliziert und schwergängig an und konnte bislang nur mit wenig Erfolg bewerkstelligt werden.[50] Pierre und Gautier-Luneau schreiben in einem ihrer Artikel treffend: “[...] a survey of the literature reveals that the coordination chemistry of iron citrate remains fuzzy.”.[42] Bis zum Jahr 2005 waren lediglich sechs Strukturen von Fe<sup>III</sup>-citrate-Komplexen bekannt.[41] In der Literaturrecherche konnten keine neueren Ergebnisse aufgefunden werden. Bei Fe<sup>II</sup>-Komplexen mit Citronensäure als Chelatligand konnte nur eine einzige Struktur aus den 1970er Jahren recherchiert werden, die als Grundlage für eine Spekulation über die Struktur eines [Fe<sup>II</sup>(H<sub>x</sub>cit)<sub>y</sub>(NO)]<sup>z</sup> dient.[45] Abb. 2-6 zeigt links die von Strouse *et al.* erhaltene Struktur der Verbindung [Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Fe<sup>II</sup>(cit)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O, rechts den Strukturausschnitt mit der Koordinationssphäre um ein Fe<sup>2+</sup>-Ion.[45]

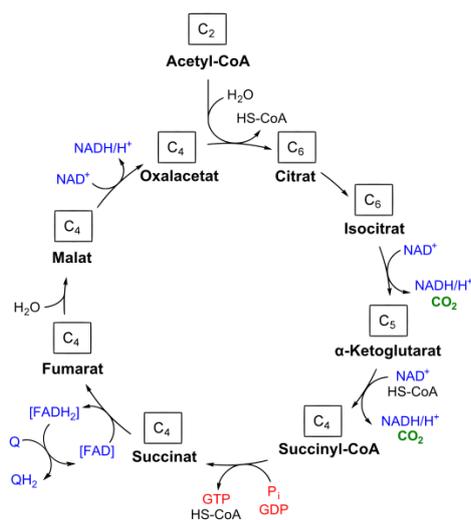


**Abb. 2-6:** Links: Struktur von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cit})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  von Strouse *et al.* [45], Rechts: Strukturausschnitt mit Koordinationssphäre des  $\text{Fe}^{2+}$ -Ions.

Beachten werden muss die hier verwendete Definition von Citrat als eine vierprotonige Säure. Die sich ergebende Verkettung zu einem Polymer wurde auch von Spiro *et al.* für  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate-Komplexe beobachtet.[51, 52] Unter der in der Literatur vorgeschlagenen Annahme, dass sich der NO-Komplex in einer dissoziativen Ligandenaustauschreaktion bildet, kann ein Aqualigand in der Koordinationssphäre als Tauschpartner angenommen werden.[37]

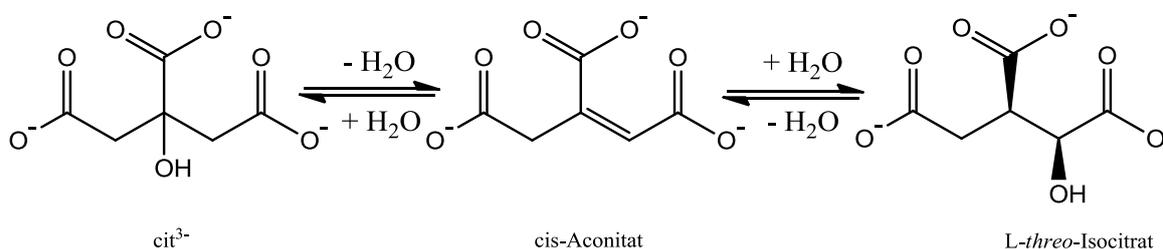
### c Biologische Bedeutung von Fe-citrate-Komplexen – Die Aconitase-Reaktion

Ein Großteil der Forschung über  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -citrate-Komplexe der Vergangenheit und Gegenwart wurde motiviert durch das Auftauchen einer solchen Komplexspezies in einem biochemisch sehr bedeutenden Prozess, dem Krebs-Zyklus.[45, 46, 49, 53-55]



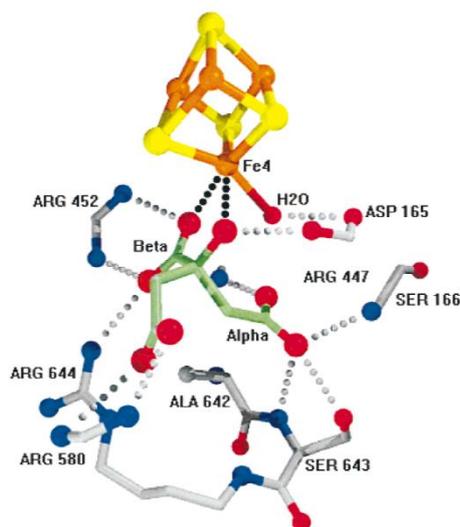
**Abb. 2-7:** Schema des Krebs-Zyklus. Creative Commons-Lizenz by-Yikrazuul-3.0 Unported.

Abb. 2-7 zeigt das Schema des Krebszyklus. Die Isomerisierung von Citrat zu Isocitrat übernimmt das Enzym Aconitase nach folgendem Reaktionsschema:



**Abb. 2-8:** Reaktionsschema für die Citratisomerisierung durch Aconitase. Abbildung verändert nach [56].

Die Kristallstruktur des Enzym-Substrat-Komplexes konnte Ende der 1990er Jahre per Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden und ist in Abb. 2-9 zu sehen.

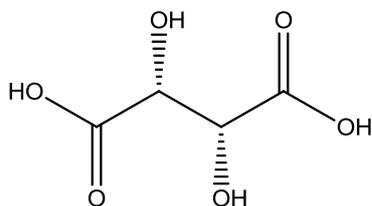


**Abb. 2-9:** Bindungsmodus von Citrat im aktiven Zentrum der Aconitase. In Grün wird das C-Gerüst des Citrats dargestellt. In Rot werden O-, in Blau N-Atome dargestellt. Bild entnommen aus [1].

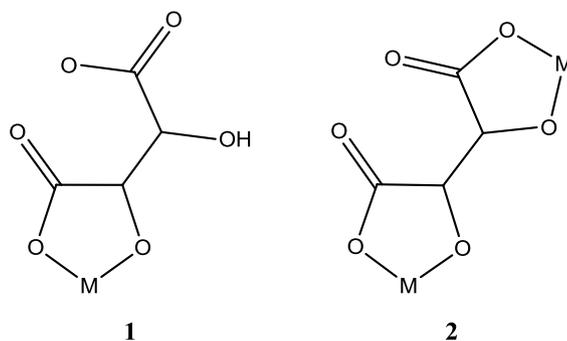
Citrat bindet hier über die Hydroxy-Funktion sowie eine terminale Carboxyl-Funktion an ein Eisen-Atom des 4Fe4S-Clusters. Das nach abgeschlossener Umsetzung entstandene L-threo-Isocitrat kann als  $\alpha$ -Hydroxy-Carbonsäure anschließend leicht zum  $\alpha$ -Ketoglutarat decarboxyliert werden.

## 2.2.2 L-Weinsäure als Ligand

### a Koordinationsmodi von L-Weinsäure in $\bar{M}$ -Komplexen

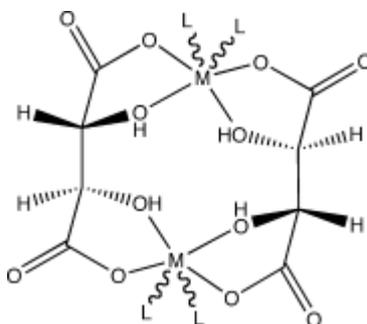


Für die L-Weinsäure ergibt sich ein ähnliches Bild über die Bindungsmodi in Komplexen. Hier bestehen ebenfalls mehrere Möglichkeiten für die Koordination. Dabei spielen die terminalen Carboxyl-Funktion und die beiden Hydroxy-Funktionen eine Rolle. Die wenigen bekannten Strukturen weisen in der Hauptsache allerdings nur zwei Modi auf:



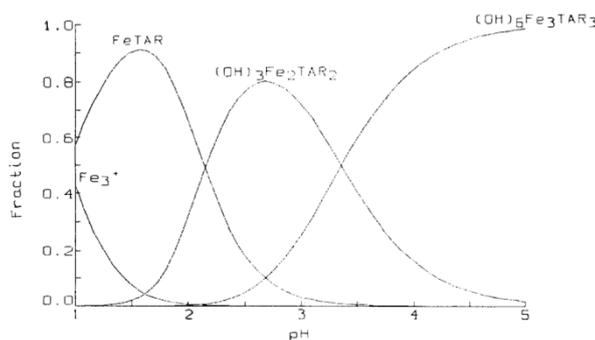
**Abb. 2-10:** Koordinationsmodi der L-Weinsäure.

Beide Strukturformen aus Abb. 2-10 sind für  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{III}}$  bekannt.[57-59] Für eine Reihe  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{II}}$  ist folgende Struktur mit der Summenformel  $[\text{M}_2(\text{L})_4(\text{tart})_2]$ , wobei L Oxoliganden weiterer Weinsäureliganden Lösungsmittelmoleküle repräsentiert.[2]



**Abb. 2-11:** Struktur verschiedener zweiwertiger 3d-Übergangsmetall-tartrato-Komplexe. Abbildung entnommen aus [2].

Dennoch sind Kristallstrukturen, gerade für Fe, nicht in großer Zahl verfügbar. Und Pasteur behält wohl mit seiner Aussage, er habe sich die Weinsäure als Untersuchungsobjekt wegen ihrer einfachen Kristallisation ausgewählt, nicht im Falle von Fe-tartrato-Komplexen recht.[60] Auch für diese Komplexe ergibt sich eine entsprechende Speziesverteilungskurve in wässriger Lösung (s. Abb. 2-12). Es scheint also schwierig, bestimmte Typen von Fe-tartrato-Spezies gezielt kristallisieren zu können.



**Abb. 2-12:** Speziesverteilungskurven für das wässrige Fe<sup>III</sup>-tartrato-System bei verschiedenen pH-Werten. Abbildung entnommen aus [61].

#### *b Bedeutung von Fe-tartrato-Komplexen in Industrie und Technik*

Fe-tartrato-Komplexe werden vielfach in Industrie und Technik verwendet. Neben Nutzung als Bleichlösung für die Farbfotographie, zur ressourcen- und umweltschonenden Färbung von Textilien oder ganz einfach zur Stabilisierung von wässrigen Fe<sup>2+</sup>-Lösungen.[62-65] Eine weitere bedeutende Anwendung eines Fe-tartrato-Komplexes ist das An- und Auflösen von Cellulose-Fasern.[66] Der dabei verwendete Komplex trägt die Bezeichnung FeTNa und stellt das Natriumsalz des Komplexes dar.[67, 68] Leider können die anderen Einsatzgebiete nur genannt und nicht weiter beschrieben werden, da weitergehende Informationen aufgrund von Patentschutz nicht frei zugänglich waren.

### **2.3 Zielsetzung**

In den folgenden Experimenten wurde versucht,  $\{[FeNO]_7$ -Komplexe mit Citronensäure bzw. L-Weinsäure als Hilfsliganden in Lösung zu erhalten und in kristalliner Form zu gewinnen, um mittels Röntgenstrukturanalyse die Bindungssituation der Metall-NO-Einheit analysieren und die Kristalle anschließend auf PLI-Effekte untersuchen zu können.

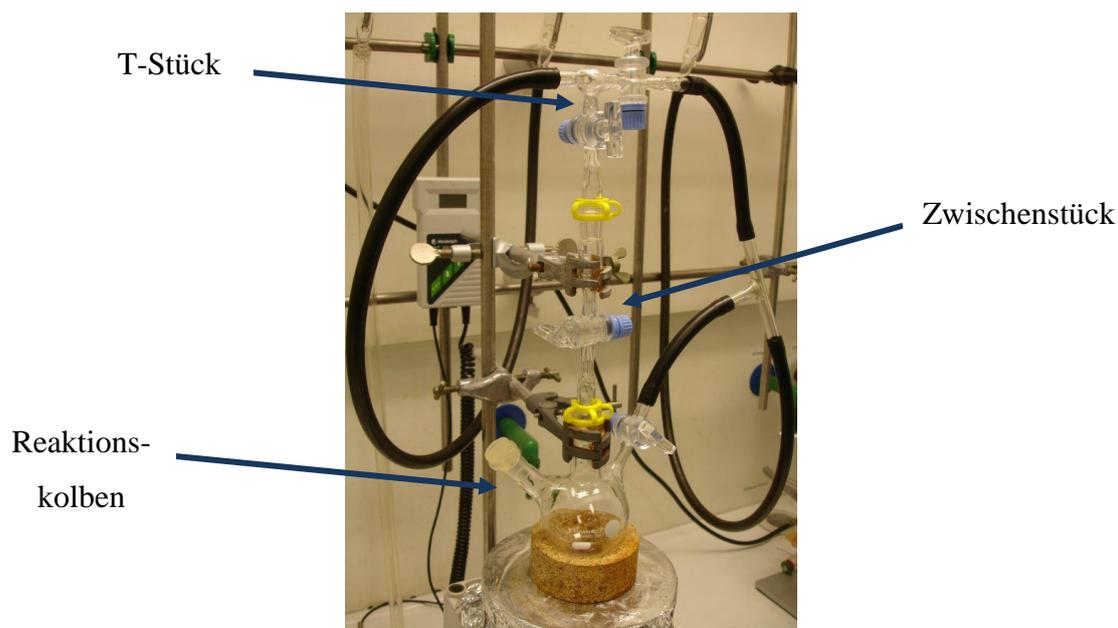
## 2.4 Material und Methoden

### 2.4.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen wurden alle Versuchsansätze in entgastem Lösungsmittel bereitet. Für die Entgasung wurde das jeweilige Lösungsmittel in vorevakuierte Gefäße im Argongegenstrom eingefüllt und anschließend zuerst dreimal kurz bis zum ersten Sieden Vakuum gezogen, danach pro 100 mL Volumen die Flüssigkeit für zehn Minuten mit Argon durchspült.

Zur Sekurierung der Gefäße wurde jeweils dreimal im Wechsel evakuiert und Argon eingeleitet. Dies gilt auch für die 10 mm-Quarzglasküvette für die UV/VIS-Spektroskopie. Das Leervolumen von Messpipetten, Eppendorf-Pipetten und Einwegspritzen wurde ebenfalls jeweils dreimal mit Argon gespült. Alle weiteren Arbeitsschritte wie Filtrieren oder Abfritten wurden unter Argonatmosphäre vorgenommen. Das NO wurde als Gas lediglich über und nicht durch die Lösung geleitet, da sich dieses Verfahren im Arbeitskreis bewährt hatte und es hierbei möglich war, den Reaktionskolben unter NO-Atmosphäre zu belassen. Für die Ansätze wurden 50 mL bzw. 100 mL Zweihalsschlenkkolben und für die Bereitung der Verdünnungen für die Spektroskopie ein 10 mL Schlenkrohr verwendet. Die abzumessenden Volumina wurden mittels passender Glas- oder Eppendorf-Pipetten bzw. mit Hilfe von Einwegspritzen in den Größen von 1-20 mL portioniert. Falls in den Versuchen nicht anders beschrieben, fand die Aufbewahrung der Ansätze im Kühlschrank bei 5 °C statt.

Für die Ansätze wurde die Apparatur aus Abb. 2-13 verwendet. Auf den Zweihalsschlenkkolben wurde ein Zwischenstück mit Hahn aufgesetzt, auf das wiederum ein T-Stück mit jeweils einem Hahn in der Horizontalen und einem Hahn in der Vertikalen geklammert war. Das Zwischenstück bot die Möglichkeit, den Versuchsansatz nach dem NO-Überleiten unter NO-Atmosphäre zu belassen.



**Abb. 2-13:** Versuchsanlage für alle Versuchsansätze mit NO-Überleitung.

Für die NO-Überleitung wurde die Apparatur zunächst drei Minuten mit Argon gespült und anschließend NO-Gas zugeführt. Nach Beendigung der Überleitung wurde das T-Stück sowie die NO-Einleitungsanlage fünf Minuten mit Argon nachgespült, um restliches NO-Gas aus den Schläuchen und Waschflaschen zu verdrängen.

Die Einleitungsanlage bestand aus einer NO-Gasflasche mit Druckminderungsventil aus korrosionsbeständigem Material und mehreren, mit verschiedenen Lösungen gefüllten Waschflaschen. Zunächst wurde das Gas durch eine 4 M NaOH-Lösung (160 g/4 mol in 1 L Wasser) geleitet, um höher oxidierte NO-Spezies und Polymere zu vernichten. Der Weg führte weiter über die Versuchsanlage aus Abb. 2-13 in zwei weitere Waschflaschen, die zur Vernichtung von NO mit einer gesättigten Lösung von Amidoschwefelsäure ( $200 \text{ g L}^{-1}$ ) befüllt waren.

#### 2.4.2 Verwendete Geräte

In den Experimenten wurden folgende Geräte verwendet:

- UV/VIS-Spektrometer Cary 50
- UV/VIS-Spektrometer Cary 500
- FT-IR-Spektrometer Jasco FT-IR-460
- Gefriertrockner Christ Beta 1–8 LD

### 2.4.3 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

In Tab. 2-1 findet sich eine Auflistung der verwendeten Lösemittel, Feststoffe und Gase unter Angabe des Herstellers und des jeweiligen Reinheitsgrades. Die Substanzen wurden bis auf das NO-Gas (s. 2.4.1) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zudem wurde darauf geachtet, dass die verwendete NO-Gasbombe nicht älter als sechs Monate war.[69]

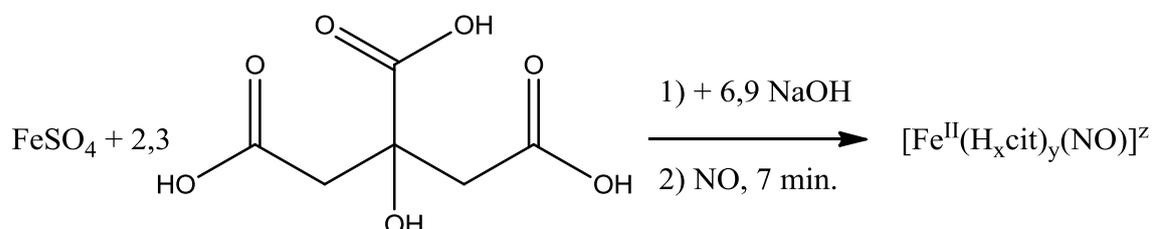
**Tab. 2-1:** Verwendete Lösungsmittel und Reinstoffe unter Angabe des Herstellers sowie des Reinheitsgrades.

Substanz	Hersteller	Reinheit
FeSO <sub>4</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	SIGMA-ALDRICH	≥ 99,0%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Fluka	p. A.
FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	Fluka	p. A.
NaCl	AnalaR NORMAPUR	≥ 99,6 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Grüssing	99 %
NaOH	AppliChem	97–100 %
NH <sub>4</sub> SCN	Fluka	p. A.
NH <sub>4</sub> Cl	AppliChem	reinst
NO	Air Liquide	N 25
Ar	Air Liquide	N 50
Citronensäure-Monohydrat	Jungbunzlauer-Ladenburg GmbH	p. A.
Dinatriumtartrat-Dihydrat	Merck	p. A.
Amidoschwefelsäure	Grüssing	99,5 %
1,10-Phenanthrolin	SIGMA-ALDRICH	≥ 99 %
L-Weinsäure	AppliChem	p. A.
Isopropanol	Biesterfeld & Graen	≥ 99,7 %
Diethylether	Staub & Co.	≥ 99,5 %
Methanol	Bundesmonopolverwaltung Branntwein	p. A.
Aceton	Biesterfeld & Graen	≥ 99,5 %

## 2.4.4 Darstellung des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplexes

a *Ansatz Cit-1*

### Reaktionsschema:

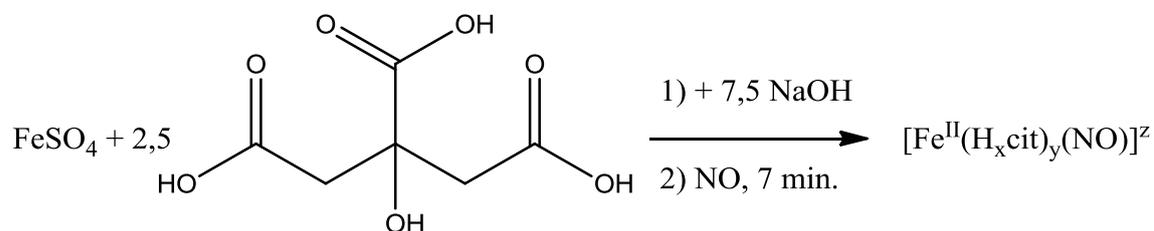


**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (241,7 mg; 1,150 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (276 mg; 6,90 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (241,7 mg; 1,150 mmol) zugegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zu der grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Gesamtlösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels an der Hochvakuumanlage (HV) wird ein grünlicher Feststoff erhalten.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung und des Feststoffs; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung.

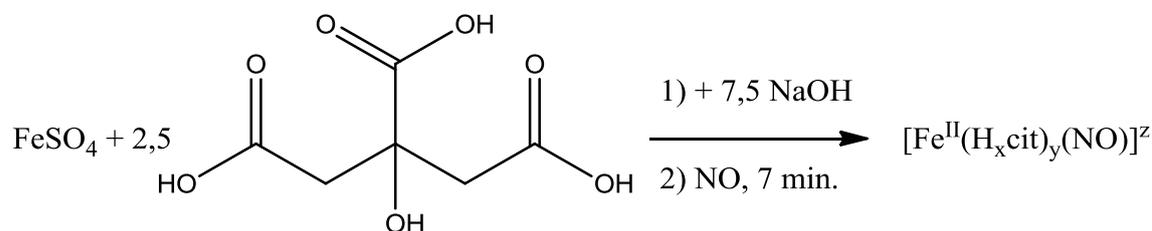
## b Ansatz Cit-2

**Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (3,0 g; 75 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zu der grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Es resultiert eine braun-grünlich-schwarze Lösung.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

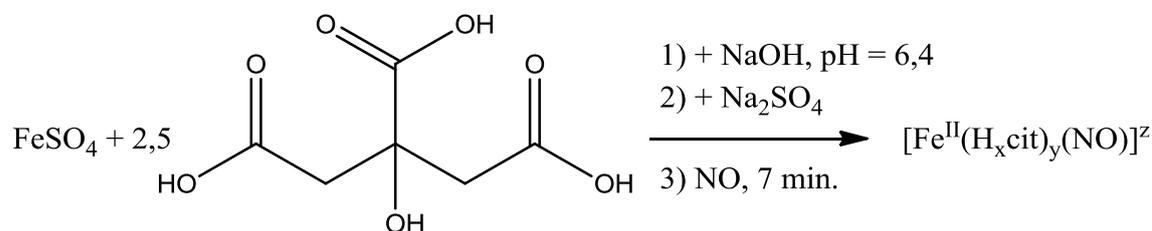
c      *Ansatz Cit-3***Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (8,34 g; 30,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 15 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (7,88 g; 37,5 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (9,00 g; 225 mmol) in 10 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (7,88 g; 37,5 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Der ausfallende grünlich-weiße Feststoff wird unter Argonstrom abgenutscht und an der HV getrocknet. Eine kleine Menge des Feststoffs wird unter Argonatmosphäre in 10 mL Wasser gelöst. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie des Feststoffs und der Lösung des NO-Ansatzes; UV/VIS-Spektroskopie des NO-Ansatzes; Fe-Ionen-Charakterisierung.

## d Ansatz Cit-4

**Reaktionsschema:**

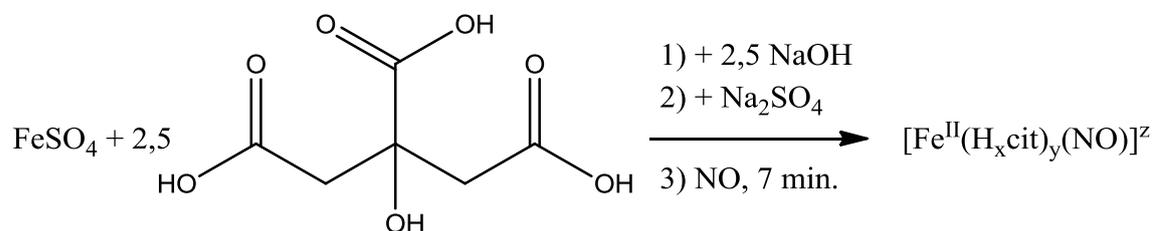
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Natriumsulfat, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (262 mg; 1,25 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (100 mg; 2,50 mmol) zusammen mit Natriumsulfat (142 mg; 1,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (262 mg; 1,25 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Nun wird der pH-Wert der Lösung mit 0,1 M NaOH-Lösung (40 mg/1,0 mmol in 10 mL Wasser) auf 6,4 eingestellt. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

e      *Ansatz Cit-5*

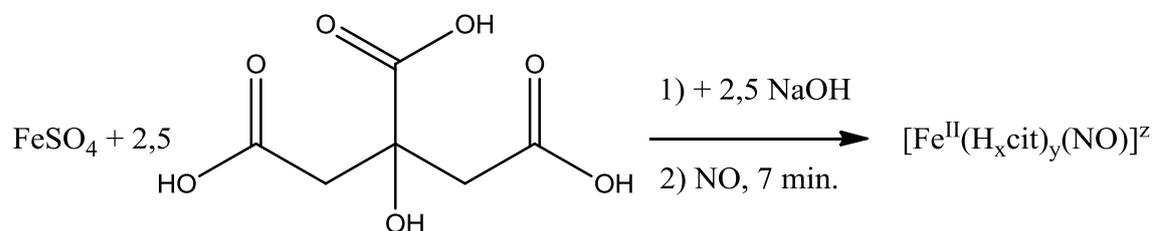
**Reaktionsschema:**



**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Natriumsulfat, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 25 mmol) in 5 mL Wasser zusammen mit Natriumsulfat (1,42 g; 10,0 mmol) gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Es resultiert eine dunkelgrün-schwarze Lösung. Nach ein paar Tagen Lagerung im Kühlschrank bilden sich farblose, flächige Kristalle.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*f*      *Ansatz Cit-6***Reaktionsschema:**

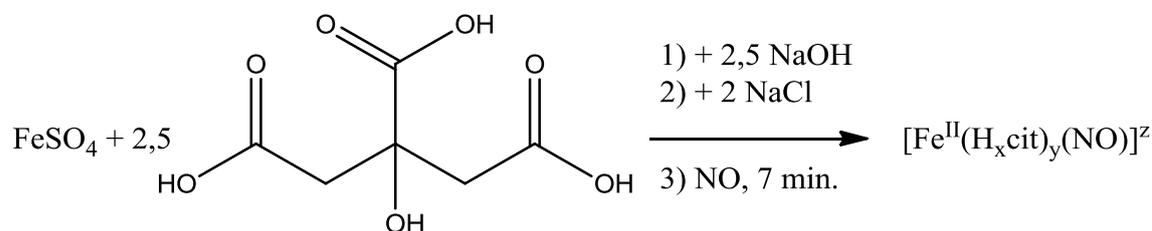
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 2,5 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Ein analoger Ansatz wird nach dem NO-Einleiten mit Aceton überschichtet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

g      *Ansatz Cit-7*

**Reaktionsschema:**



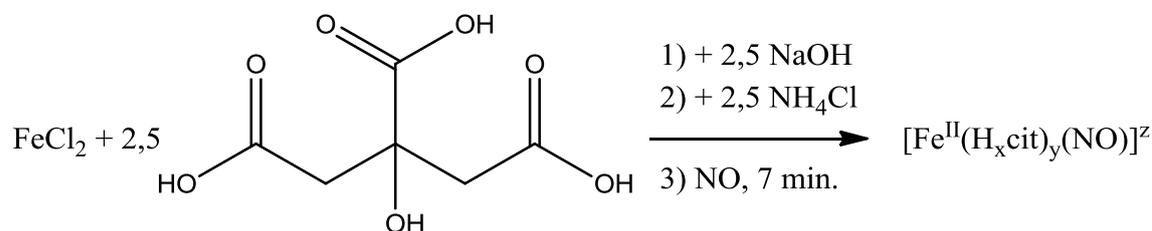
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Natriumchlorid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 25 mmol) zusammen mit Natriumchlorid (1,169 g; 20,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Nach 4 Tagen im Kühlschrank wird erneut NO übergeleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*h*      *Ansatz Cit-8*

**Reaktionsschema:**



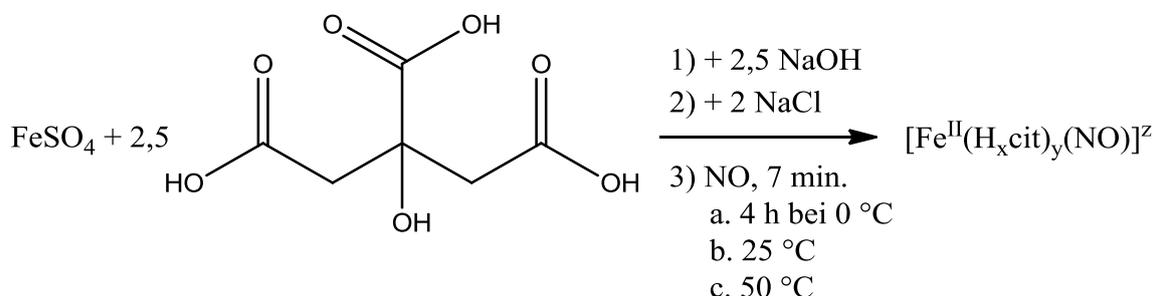
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Ammoniumchlorid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (164 mg; 0,800 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird Citronensäure-Monohydrat (420 mg; 2,00 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (80 mg; 2,0 mmol) zusammen mit Ammoniumchlorid (107 mg; 2,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Lösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Es resultiert eine dunkelgrün-schwarze Lösung. Im Kühlschrank bei 5 °C färbt sich die Lösung über Nacht grünlich gelb.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*i*      *Ansatz Cit-9: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung*

**Reaktionsschema:**



**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Natriumhydroxid, Natriumchlorid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 25 mmol) zusammen mit Natriumchlorid (1,169 g; 20,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte des Citronensäure-Monohydrats (2,627 g; 12,50 mmol) zugegeben. Daraufhin wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur grünen Eisen-Citronensäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft.

- Die Lösung wird nun auf einem Eisbad gekühlt und dabei für 7 Minuten NO übergeleitet. Anschließend wird die Lösung für 4 Stunden bei 0 °C belassen und danach auf Raumtemperatur erwärmt.
- Die Lösung wird konstant auf 25 °C gehalten und dabei für 7 Minuten NO übergeleitet.
- Die Lösung wird konstant auf 50 °C gehalten und dabei für 7 Minuten NO übergeleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösungen alle 2 Stunden; UV/VIS-Spektroskopie der Lösungen alle zwei Stunden; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*j Kristallisationsansätze aus wässriger Lösung*

## a. Kühlschranksansätze

Die Reaktionskolben der Ansätze Cit-2, sowie der Ansätze Cit-5–8 werden alle nach der Versuchsdurchführung im Kühlschrank bei 5 °C gelagert, um eine Temperaturgradient-Kristallisation zu ermöglichen.

## b. Überschichtung

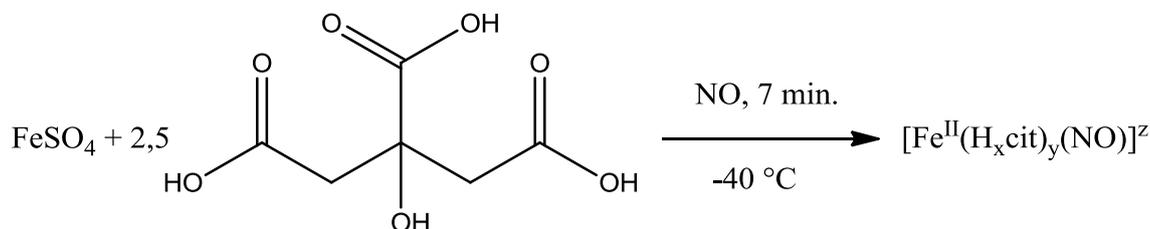
Jeweils 2 mL der Ansätze Cit-5–8 werden unter Argonatmosphäre mit verschiedenen entgasten Lösungsmitteln (Diethylether, Methanol, Aceton, Isopropanol, Ethanol, Dioxan) überschichtet. Es bildet sich zunächst immerzu ein Zwei-Phasen-System aus. Dieses wird mal rasch, mal etwas langsamer zu einer Lösung, aus der sich schon nach Minuten ein Bodensatz abscheidet.

## c. Diffundiertechnik

Jeweils 2 mL der Ansätze Cit-5–9 werden in Zweikammerschlenkrohren unter Argonatmosphäre gefüllt oder ebenfalls unter Argonatmosphäre in kleine Schnappdeckelgläser gefüllt, die in normalen Schlenkrohren versenkt sind. Als eindiffundierendes Lösungsmittel wird Methanol verwendet. Die Schlenkrohre werden erschütterungsfrei sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

k *Ansatz Cit-10: Darstellung des  $[Fe^{II}(H_xCit)_y(NO)]^z$ -Komplexes in methanolischer Lösung*

**Reaktionsschema:**



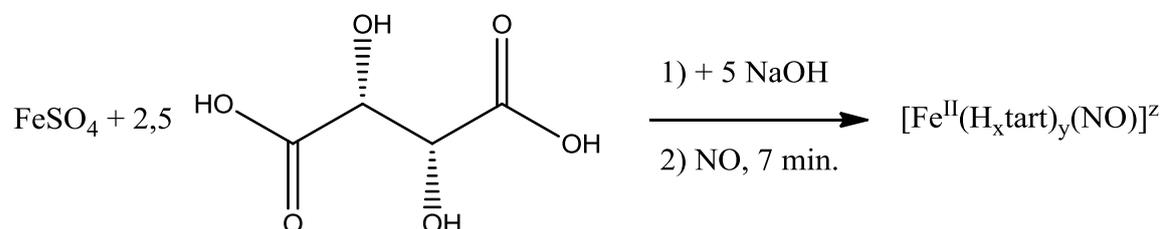
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Citronensäure-Monohydrat, Stickstoffmonoxid, entgastes Methanol

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1,00 mmol) wird in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in 10 mL Methanol gelöst. Anschließend wird Citronensäure-Monohydrat (525 mg; 2,50 mmol) im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 10 mL Methanol gelöst. Die Citronensäure-Lösung wird mittels eines Isopropanol-Kältebades konstant auf  $-40^\circ C$  gekühlt. Für 10 Minuten wird nun NO-Gas übergeleitet und ab dem Zeitpunkt des ersten NO-Durchtritts durch den Kolben die grüne Lösung aus dem Schlenkrohr tropfenweise über ein Septum zugegeben, wobei die Spritzenspitze unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gehalten wird. Es erfolgt eine stufenweise Dunkelfärbung der Lösung von hellgrün über grün nach dunkelgrün-schwarz. Die Lösung wird unter NO-Atmosphäre im Kühlschrank bei  $-25^\circ C$  gelagert. Nach ein paar Tagen fällt ein rötlich-violetter Feststoff aus.

Der Feststoff wird kalt unter Argongegenstrom abgefrittet, dreimal mit 5 mL gekühltem Methanol gewaschen und anschließend in der Fritte an der HV getrocknet. Ein Teil des Feststoffs wird unter Argonatmosphäre in Wasser gelöst. Unter heftiger Gasentwicklung resultiert eine tiefgrüne Lösung.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der beiden Lösungen, sowie des rötlichen Feststoffs; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

#### 2.4.5 Darstellung des $[Fe^{II}(H_xtart)_y(NO)]^z$ -Komplexes

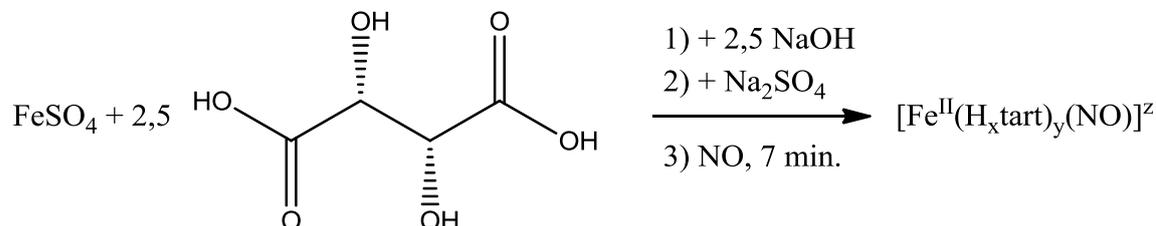
a *Ansatz Tart-1***Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte der L-Weinsäure (188 mg; 1,25 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (200 mg; 5,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte der L-Weinsäure (188 mg; 1,25 mmol) zugegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Gesamtlösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Es resultiert eine dunkel-braun-schwarze Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels an der HV wird ein grünlicher Feststoff erhalten.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung und des Feststoffs; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

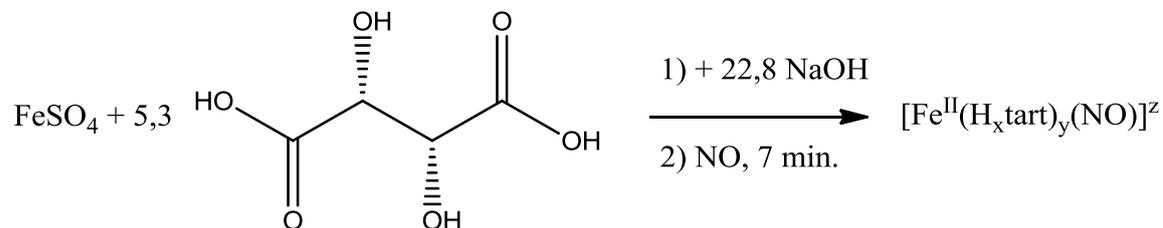
## b Ansatz Tart-2

**Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte der L-Weinsäure (1,876 g; 12,50 mmol) in die Lösung gegeben und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad gelöst. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,00 g; 25,0 mmol) zusammen mit Natriumsulfat (1,42 g; 10,0 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte der L-Weinsäure (1,876 g; 12,50 mmol) zugegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Der ausfallende weiß-grünliche Feststoff wird unter Argonstrom abgenutscht und an der HV getrocknet. Ein Teil des Feststoffs wird entnommen und im Reaktionskolben in 10 mL Wasser gelöst. Anschließend wird für 7 Minuten NO übergeleitet. Es resultiert eine dunkelbraun-schwarze Lösung.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung und des Feststoffs; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

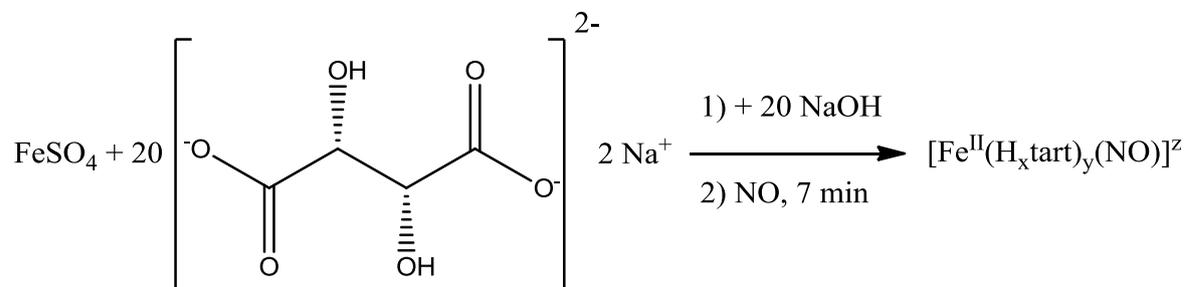
c *Ansatz Tart-3***Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (1,39 g; 5,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (3,962 g; 26,40 mmol) in einem Schlenkrohr in 30 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird in kleinen Portionen Natriumhydroxid (4,56 g; 114 mmol) gegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Gesamtlösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

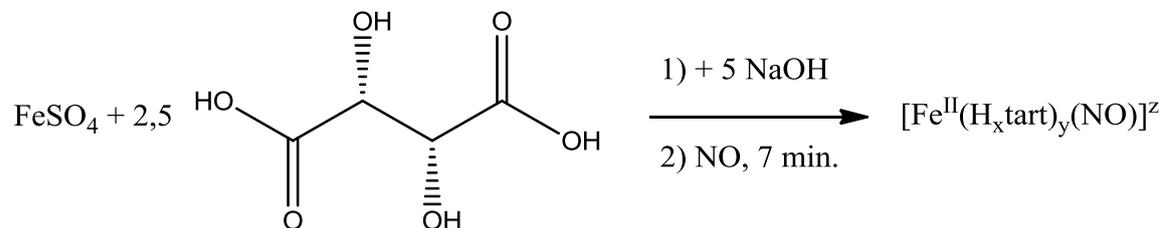
## d Ansatz Tart-4

**Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, Dinatriumtartrat-Dihydrat, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (556 mg; 2,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird das Dinatriumtartrat-Dihydrat (4,60 g; 20,0 mmol) in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre in 15 mL Wasser gelöst. Dazu wird Natriumhydroxid (0,8 g; 20 mmol) in die Lösung gegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur minzgrünen Eisenlösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Gesamtlösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

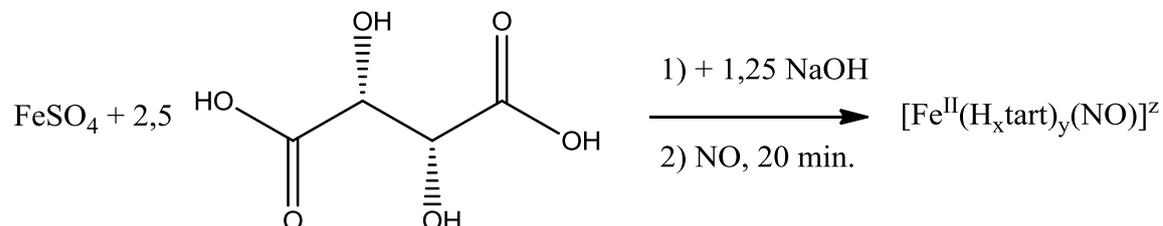
e *Ansatz Tart-5***Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte der L-Weinsäure (188 mg; 1,25 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (200 mg; 5,00 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte der L-Weinsäure (188 mg; 1,25 mmol) zugegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Über die Gesamtlösung wird nun für 7 Minuten NO-Gas geleitet. Es resultiert eine dunkelbraun-schwarze Lösung.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

## f      Ansatz Tart-6

**Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

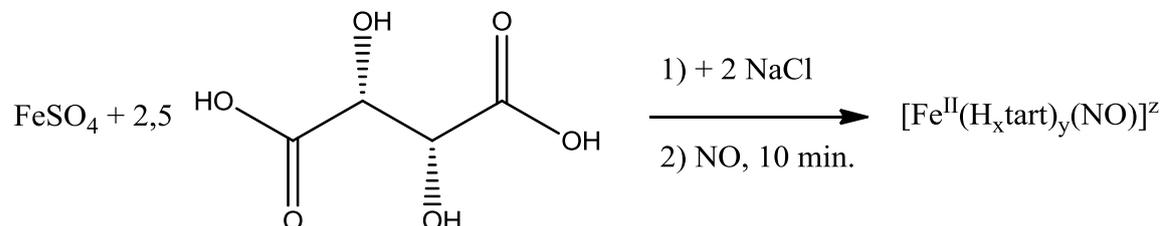
**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird die Hälfte der L-Weinsäure (1,88 g; 12,5 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (500 mg; 12,5 mmol) in 5 mL Wasser gelöst und die andere Hälfte der L-Weinsäure (1,88 g; 12,5 mmol) zugegeben. Darauf wird die Lösung aus dem Schlenkrohr zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung mittels einer Spritze durch ein Septum zugetropft. Die Lösung trübt sich langsam ein, es fällt ein weißlicher Feststoff aus.

Über die Suspension wird nun für 10 Minuten NO-Gas geleitet, wobei sich der Feststoff teilweise löst und eine dunkelbraun-schwarze Suspension resultiert. Der Feststoff wird unter Argongegenstrom abgefrittet und über die abgetrennte Lösung nochmals 10 Minuten NO-Gas geleitet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

g *Ansatz Tart-7*

**Reaktionsschema:**



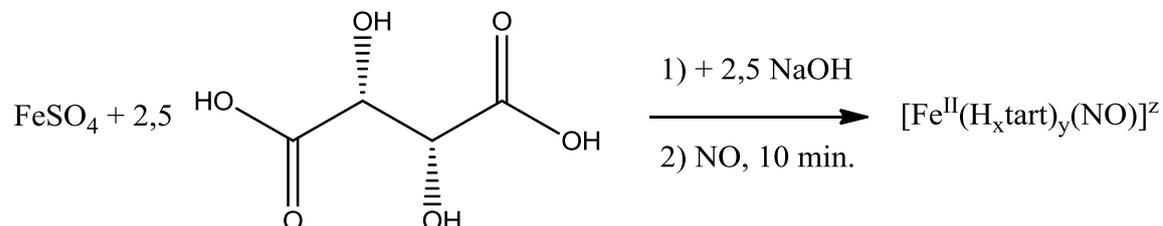
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumchlorid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 10 mL Wasser gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (3,752 g; 25,00 mmol) in die Lösung gegeben, wodurch sich die Lösung von minzgrün nach hellgrün färbt. Nun wird Natriumchlorid (1,169 g, 20,00 mmol) zugegeben. Über die Lösung wird nun für 10 Minuten NO-Gas übergeleitet, wobei sich die Lösung allmählich dunkel verfärbt und schließlich eine dunkelbraun-schwarze Lösung resultiert.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*h* Ansatz Tart-8

**Reaktionsschema:**

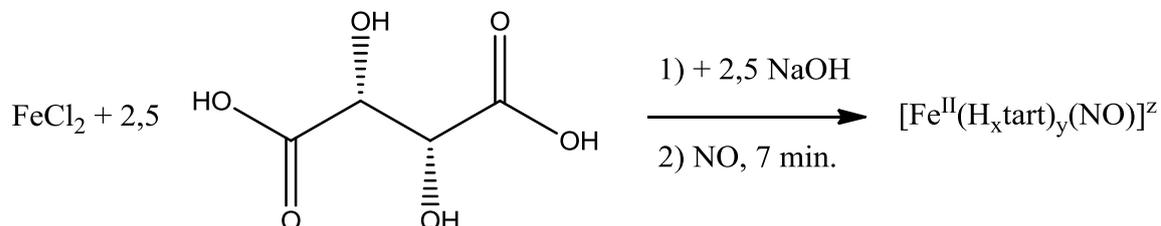


**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 mg; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (3,753 mg; 25,00 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 2,5 mmol) in 5 mL Wasser gelöst. Während der zehnmütigen NO-Überleitung wird die NaOH-Lösung tropfenweise zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung durch ein Septum zugespritzt, sobald eine erste Dunkelfärbung der Lösung erfolgt. Es resultiert eine dunkelbraun-schwarze Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur ein dunkelbrauner Bodensatz abscheidet.

Der Überstand wird mittels einer Einwegspritze abgenommen und am Gefriertrockner lyophilisiert. Dabei geht die braune Farbe verloren und es resultiert ein schmutzig-gelber Feststoff. Der Bodensatz wird an der HV getrocknet. Die bräunliche Farbe verschwindet ebenfalls. Ein gelber Feststoff bleibt im Kolben zurück.

**Analytik:** IR-Spektroskopie des flüssigen Überstands und des Lyophilisats, sowie des getrockneten Bodensatzes; UV/VIS-Spektroskopie des Überstands; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*i*      *Ansatz Tart-9***Reaktionsschema:**

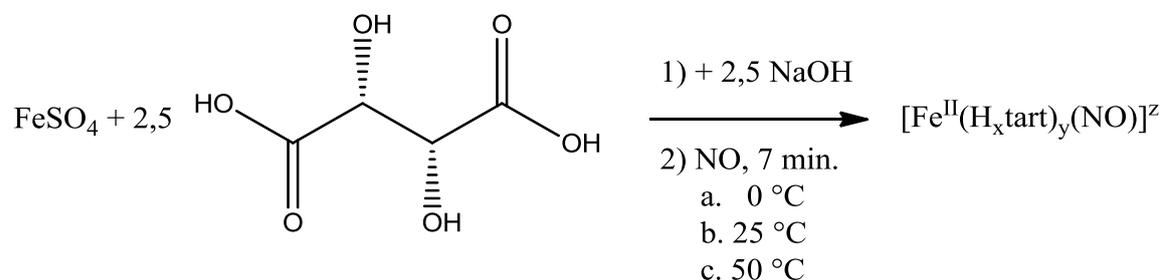
**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-chlorid-tetrahydrat (262 mg; 1,32 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (495 mg; 3,30 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (132 mg; 3,30 mmol) in 5 mL Wasser. Während der siebenminütigen NO-Überleitung wird die NaOH-Lösung tropfenweise zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung durch ein Septum zugespritzt, sobald eine erste Dunkelfärbung der Lösung erfolgt. Es resultiert eine dunkelbraun-schwarze Lösung, die nach einer Nacht bei 5 °C im Kühlschrank leuchtend orange gefärbt ist.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*j*      *Ansatz Tart-10: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung*

**Reaktionsschema:**



**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Natriumhydroxid, Stickstoffmonoxid, entionisiertes und entgastes Wasser

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (2,78 g; 10,0 mmol) wird unter Argonatmosphäre im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (3,753 g; 25,00 mmol) in die Lösung gegeben. In einem Schlenkrohr wird unter Argonatmosphäre Natriumhydroxid (1,0 g; 25 mmol) in 5 mL Wasser gelöst. Während der siebenminütigen NO-Überleitung wird die NaOH-Lösung unter Eiskühlung tropfenweise zur hellgrünen Eisen-Weinsäure-Lösung durch ein Septum zugespritzt, sobald eine erste Dunkelfärbung der Lösung erfolgt. Es resultiert eine dunkelbraunschwarze Lösung. Nach der vollständigen Zugabe der NaOH-Lösung wird wie folgt für die verschiedenen Versuchsansätze verfahren:

- a. Die Eiskühlung wird für 4 Stunden beibehalten.
- b. Die Lösung wird konstant auf 25 °C gehalten.
- c. Die Lösung wird konstant auf 50 °C gehalten.

Die jeweiligen Lösungen werden alle 2 Stunden spektroskopisch untersucht.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung alle 2 Stunden; UV/VIS-Spektroskopie der Lösung alle 2 Stunden; Fe-Ionen-Charakterisierung.

*k Kristallisationsansätze aus wässriger Lösung*

## a. Kühlschranksansätze

Die Reaktionskolben der Ansätze Tart-1, 2, 5–7 und 9 werden alle nach der Versuchsdurchführung im Kühlschrank bei 5 °C gelagert, um eine Temperaturgradient-Kristallisation zu ermöglichen.

## b. Überschichtung

Jeweils 2 mL der Ansätze Tart-1, 2, 5–7, 9 und 10a–c werden unter Argonatmosphäre mit verschiedenen entgasten Lösungsmitteln (Diethylether, Methanol, Aceton, Isopropanol, Ethanol, Dioxan) überschichtet. Es bildet sich zunächst immerzu ein Zwei-Phasen-System aus. Dieses wird mal rasch, mal etwas langsamer zu einer Lösung, aus der sich schon nach Minuten ein Bodensatz abscheidet.

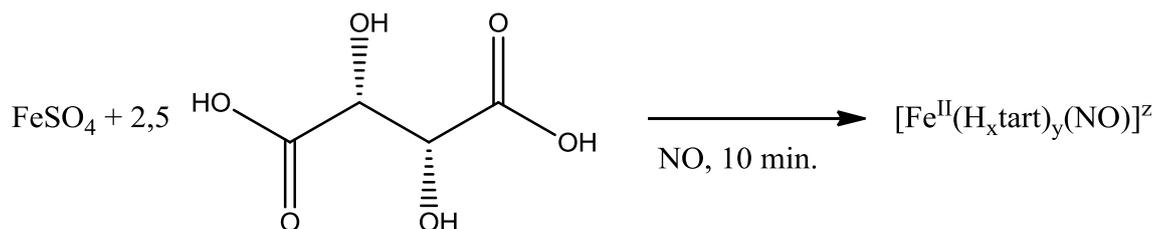
## c. Diffundiertechnik

Jeweils 2 mL der Ansätze Tart-10a–c werden in Zweikammerschlenkrohren unter Argonatmosphäre gefüllt oder ebenfalls unter Argonatmosphäre in kleine Schnappdeckelgläser gefüllt, die in normalen Schlenkrohren versenkt sind. Als eindiffundierendes Lösungsmittel wird Methanol verwendet. Die Schlenkrohre werden erschütterungsfrei sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

1 Darstellung des  $[Fe^{II}(H_x tart)_y(NO)]^z$ -Komplexes in methanolischer Lösung  
(Tart-11 und Tart-12)

a. Ansatz Tart-11

**Reaktionsschema:**

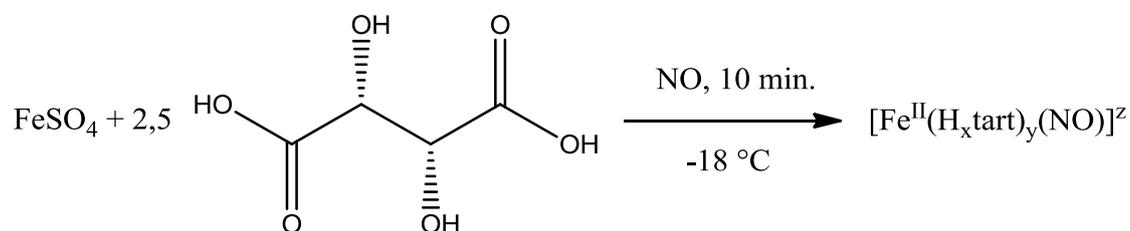


**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Stickstoffmonoxid, entgastes Methanol

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre in einem Schlenkrohr in 10 mL Methanol unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (375 mg; 2,50 mmol) im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 10 mL Methanol gelöst. Über die Weinsäure-Lösung wird nun für 10 Minuten NO-Gas geleitet und ab dem Zeitpunkt des ersten NO-Durchtritts durch den Kolben die minzgrüne Eisensulfat-Lösung aus dem Schlenkrohr mittels einer Einwegspritze tropfenweise über ein Septum zugegeben, wobei die Kanülenspitze unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird. Aus der dunkelgrün-schwarzen Lösung setzt sich am Kolbenboden ein bräunlich-roter Feststoff ab. Der Überstand wird abgenommen und der Feststoff an der HV getrocknet.

**Analytik:** IR-Spektroskopie des Bodensatzes; Fe-Ionen-Charakterisierung.

## b. Ansatz Tart-12

**Reaktionsschema:**

**Ausgangsstoffe:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, L-Weinsäure, Stickstoffmonoxid, entgastes Methanol

**Durchführung:** Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat (278 mg; 1,00 mmol) wird unter Argonatmosphäre in einem Schlenkrohr in 10 mL Methanol unter Argonatmosphäre gelöst. Anschließend wird L-Weinsäure (375 mg; 2,50 mmol) im Reaktionskolben (s. Abb. 2-13) in 10 mL Methanol gelöst. Über die Weinsäure-Lösung wird nun unter Kühlung im Kältebad bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  für 10 Minuten NO-Gas geleitet und ab dem Zeitpunkt des ersten NO-Durchtritts durch den Kolben die minzgrüne Eisensulfat-Lösung aus dem Schlenkrohr mittels einer Einwegspritze tropfenweise über ein Septum zugegeben, wobei die Kanülenspitze unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird. Es resultiert eine dunkelgrün-braun-schwarze Lösung, welche über Nacht bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  im Kühlschrank gelagert wird. Am nächsten Tag ist ein rötlicher Bodensatz erkennbar. Dieser wird in der Kälte unter Argongegenstrom abgefrittet, mit gekühltem Methanol gewaschen und in der Fritte an der HV getrocknet. Es wird ein violett-rotes Pulver erhalten. Eine kleine Menge des Pulvers wird unter Argonatmosphäre in Wasser gelöst. Unter heftiger Gasentwicklung färbt sich die Lösung grün.

**Analytik:** IR-Spektroskopie der Lösung und des Feststoffs; UV/VIS-Spektroskopie der Lösungen; Fe-Ionen-Charakterisierung.

## 2.4.6 Einstellungen Probenbereitung für die Spektroskopie und Nachweisreaktionen

### a *Einstellungen und Probenbereitung für die IR-Spektroskopie*

Die IR-Spektren wurden über einen Wellenzahlbereich von  $650\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auflösung der Messung betrug  $4\text{ cm}^{-1}$ . Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Software *Spectra Manager*. Soweit nicht anders beschrieben wurden für die Messung flüssige Substanzproben ohne weitere Verdünnung über ein Septum mit einer, wie in 2.4.1 beschriebenen, sauerstofffreien Spritze entnommen. Davon wurde ein Tropfen auf den Diamant der ATR-Messzelle aufgetropft und anschließend die Messung gestartet. Bei festen Substanzproben wurde eine Spatelspitze der Substanz auf dem Diamant verteilt und danach die Messung gestartet.

### b *Einstellungen und Probenbereitung für die UV/VIS-Spektroskopie*

Die UV/VIS-Spektren von Flüssigkeiten wurden als Absorptionsspektren über einen Wellenlängenbereich von  $800\text{ nm}$  bis  $200\text{ nm}$  mit einer Scanrate von  $600\text{ nm min}^{-1}$  aufgenommen. Die Auflösung der Messung betrug  $1\text{ nm}$ . Als Referenzspektrum diente jeweils eine Reinprobe des Lösungsmittels. Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit der Software *Scan*. Soweit nicht anders beschrieben, wurden für die Messung die in den Spektren beschriebenen Verdünnungen der Substanzen unter Schutzgasatmosphäre mit wie in 2.4.1 beschriebenem entgastem Lösungsmittel hergestellt. Davon wurden  $3\text{ mL}$  in eine  $10\text{ mm}$ -Quarzglasküvette überführt und umgehend gemessen.

### c *Fe-Ionen-Charakterisierung mit $\text{NH}_4\text{SCN}$ bzw. 1,10-Phenanthrolin*

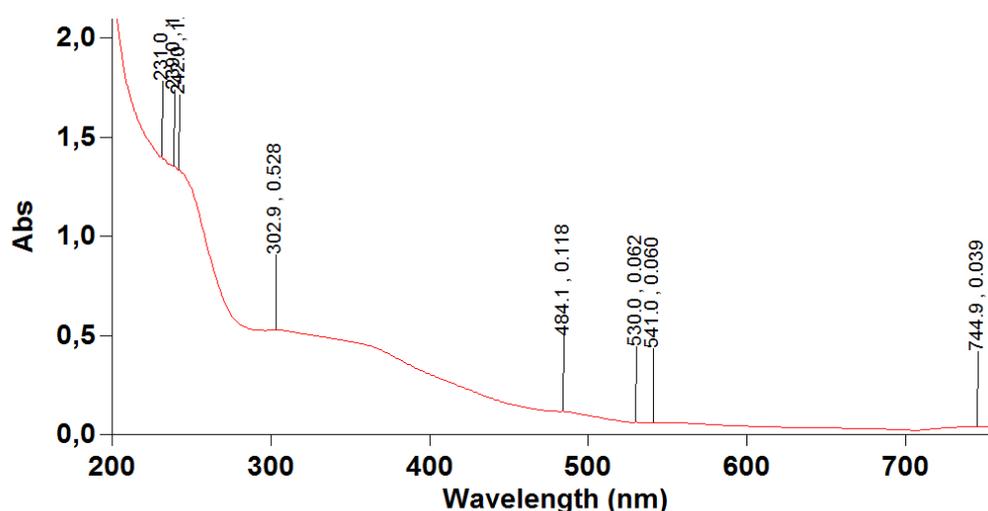
Um das Vorhandensein von  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  in den Ansätzen und den erhaltenen Feststoffen überprüfen zu können, wurden kleine Substanzmengen verdünnt und anschließend in zwei Gefäße verteilt. Die eine Hälfte der Probe wurde für den Test auf  $\text{Fe}^{3+}$  mit fünf Tropfen  $0,1\text{ M}$  Ammoniumrhodanid-Lösung ( $76\text{ mg}/1,0\text{ mmol}$  auf  $10\text{ mL}$  entgastes  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, die andere für den Test auf  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit fünf Tropfen einer gesättigten, wässrigen 1,10-Phenanthrolin-Lösung.

## 2.5 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden nur die Spektren der Edukte näher erläutert. Alle weiteren Spektren sind mit dem jeweiligen Kommentar in der Abbildungsbeschreibung versehen und werden im Punkt 2.6 *Ergebniszusammenfassung mit Diskussion* aufgegriffen.

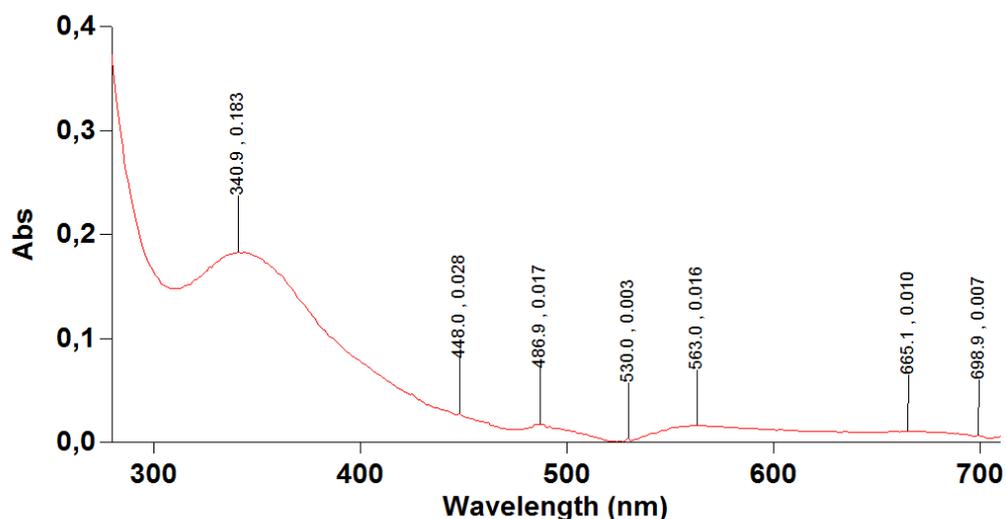
### 2.5.1 Edukt-Spektren

Es wurden Spektren der jeweiligen Edukte, sowie Spektren der Ansatzlösungen vor NO-Überleitung als Vergleichsspektren angefertigt. Abb. 2-14 zeigt das Spektrum einer wässrigen Lösung aus Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat.



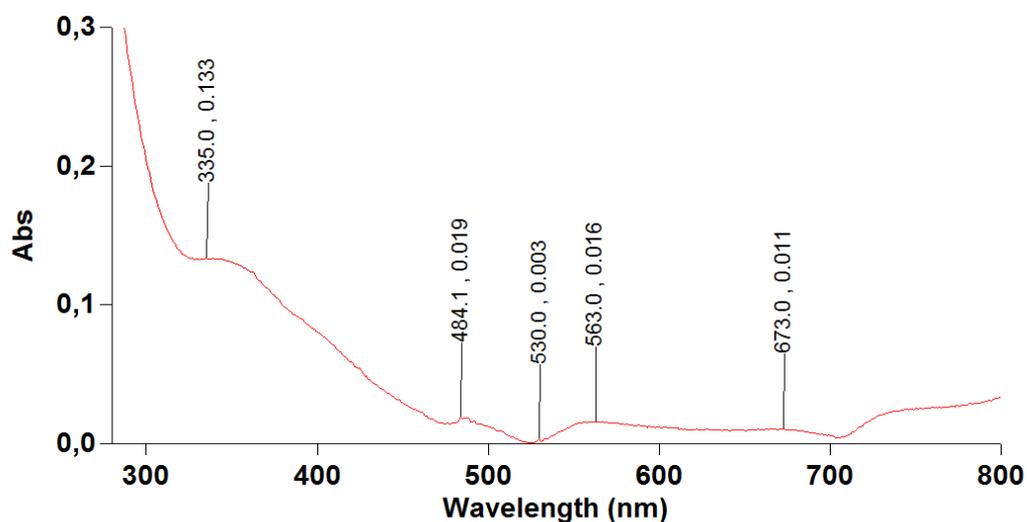
**Abb. 2-14:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M  $\text{FeSO}_4$ -Lösung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

Deutlich zu erkennen sind hierbei Absorptionsbereiche um 240 nm, eine flache Region zwischen 300 nm und 400 nm, sowie Peaks bei 484 nm, 530 nm und 745 nm. Enthält die Lösung nun auch den jeweiligen Ligand, sehen die Spektren wie folgt aus. Abb. 2-15 zeigt das Spektrum einer L-Weinsäure enthaltenden Probe, Abb. 2-16 das einer citronensäurehaltigen Probe. Der Ligand lag jeweils im 2,5-fachen Überschuss vor.



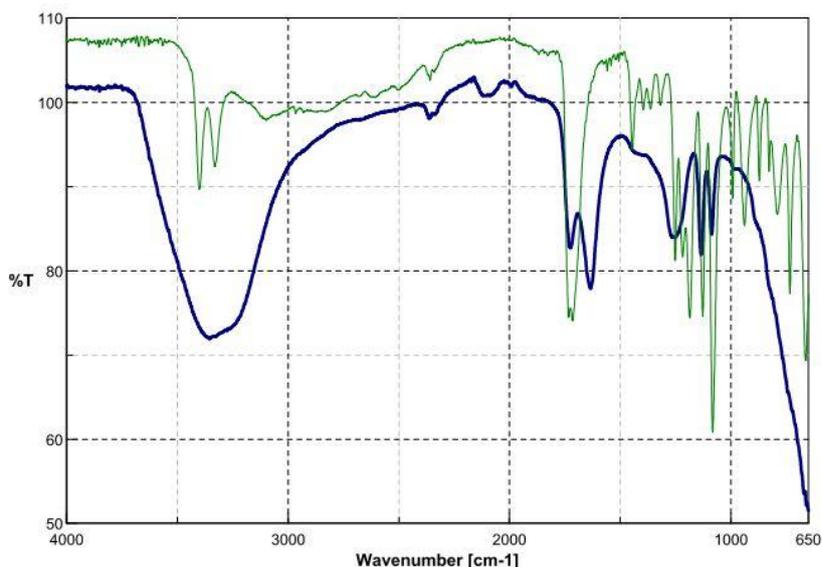
**Abb. 2-15:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M  $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt mit 2,5 Äquivalenten L-Weinsäure. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

Zu erkennen ist eine Steigerung der Absorption im Bereich um 330–340 nm und eine charakteristische Bandenabfolge zwischen 480 nm und 670 nm.



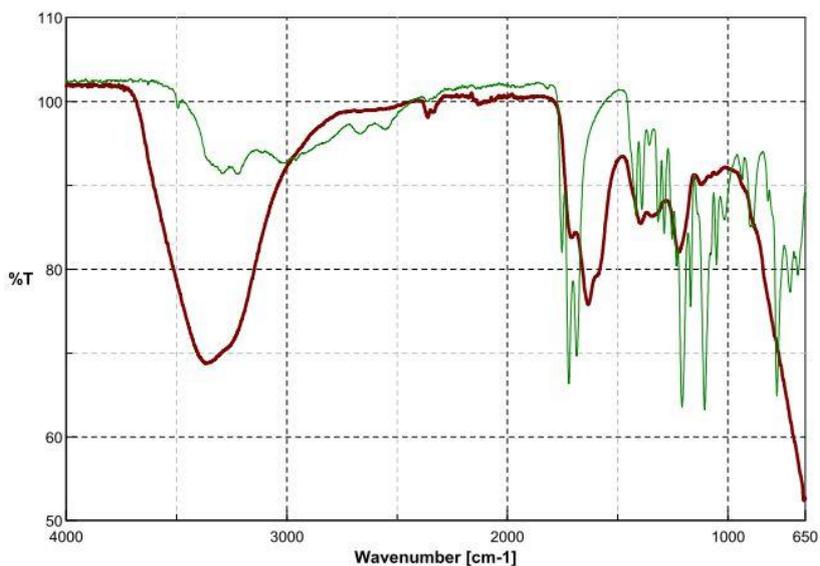
**Abb. 2-16:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M  $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt mit 2,5 Äquivalenten Citronensäure. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

Es wurden ebenfalls IR-Spektren der festen Reinsubstanzen, der Reinsubstanzen in Lösung sowie der wässrigen Versuchsansätze vor NO-Überleitung angefertigt. Dies machte vor allem die Auswertung bezüglich der Liganden einfacher, da deren Schwingungsbanden durch die Solvatation sowie die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel sehr breit werden und an Intensität verlieren. Abb. 2-17 zeigt das Vergleichsspektrum für die L-Weinsäure.



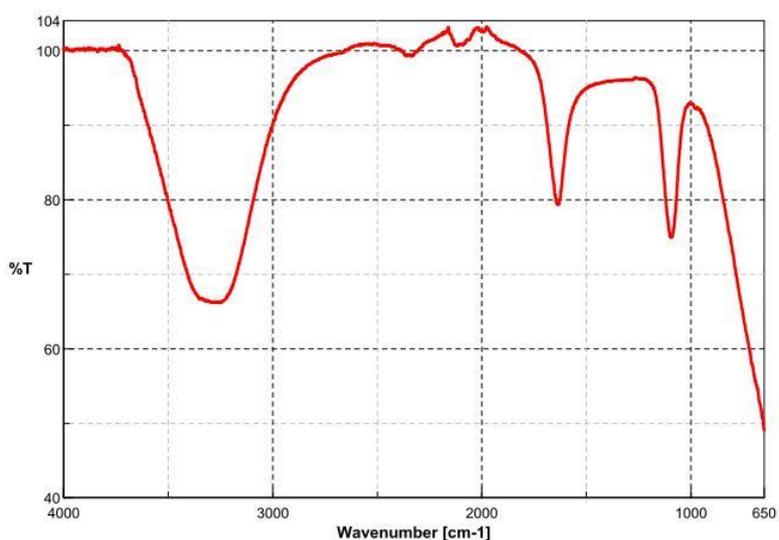
**Abb. 2-17:** IR-Spektrum von fester L-Weinsäure (grün) im Vergleich mit der wässrigen Tartrat-Lösung (blau). Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

In wässriger Lösung ist immer noch deutlich ein Peak der Carboxyl-Gruppen bei  $1723 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, wobei die ehemals zwei Schwingungen bei  $1730 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1714 \text{ cm}^{-1}$  des Fest-Spektrums jetzt zusammenfallen. Der Peak daneben bei  $1634 \text{ cm}^{-1}$  ist ein Lösungsmittelpeak. Alle Peakauszeichnungen sind den Abb. 4-20 und Abb. 4-21 im Anhang zu entnehmen. In Abb. 2-18 ist das analoge Spektrum für die Citronensäure gezeigt. Es ergibt sich für die Überlagerung der IR-Spektren des festen Citronensäure-Monohydrats mit einer Citratlösung ein ähnliches Bild wie für die L-Weinsäure. Die deutlich zu erkennenden Carboxylat-Schwingungen sind rotverschoben und verschwimmen mit dem Lösungsmittelpeak. Alle Peakauszeichnungen sind den Abb. 4-22 und Abb. 4-23 im Anhang zu entnehmen. Auch der footprint-Bereich zeigt in wässriger Lösung deutliche Unterschiede.



**Abb. 2-18:** IR-Spektrum von fester Citronensäure (grün) im Vergleich mit der wässrigen Citrat-Lösung (blau). Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

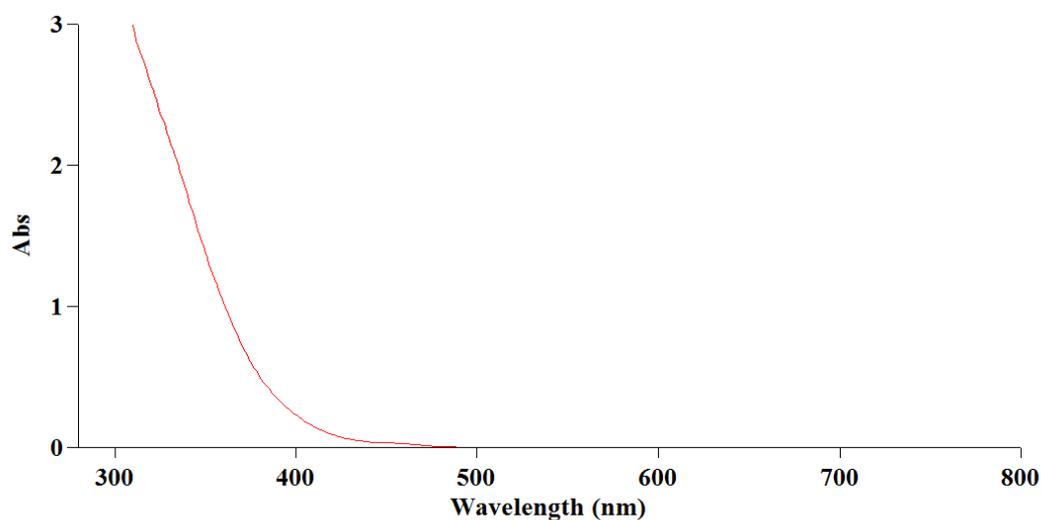
Abb. 2-19 zeigt das Spektrum einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung. Der einzige charakteristische Peak liegt bei  $1093 \text{ cm}^{-1}$  und steht für die Schwingung des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions. Ansonsten sieht man das Spektrum von  $\text{H}_2\text{O}$ . Alle Peakauszeichnungen können der Abb. 4-24 im Anhang entnommen werden.



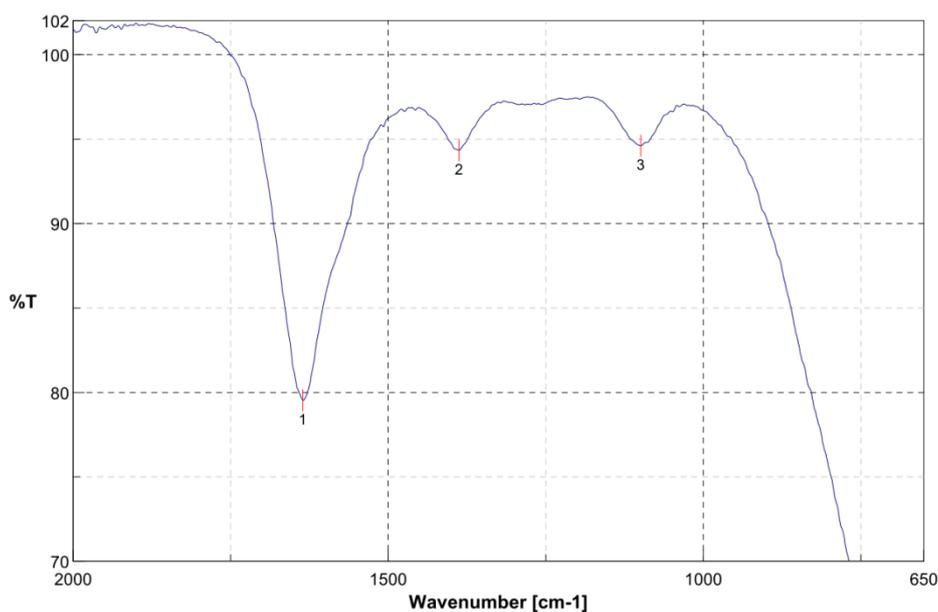
**Abb. 2-19:** IR-Spektrum einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung. Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5.2 Spektren der Ansätze für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{cit})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex

a *Ansatz Cit-1*



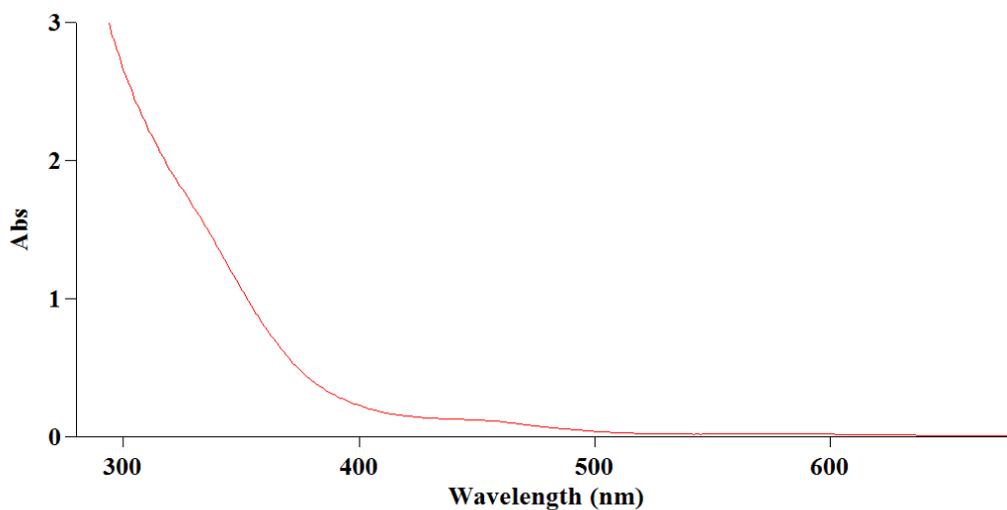
**Abb. 2-20:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .



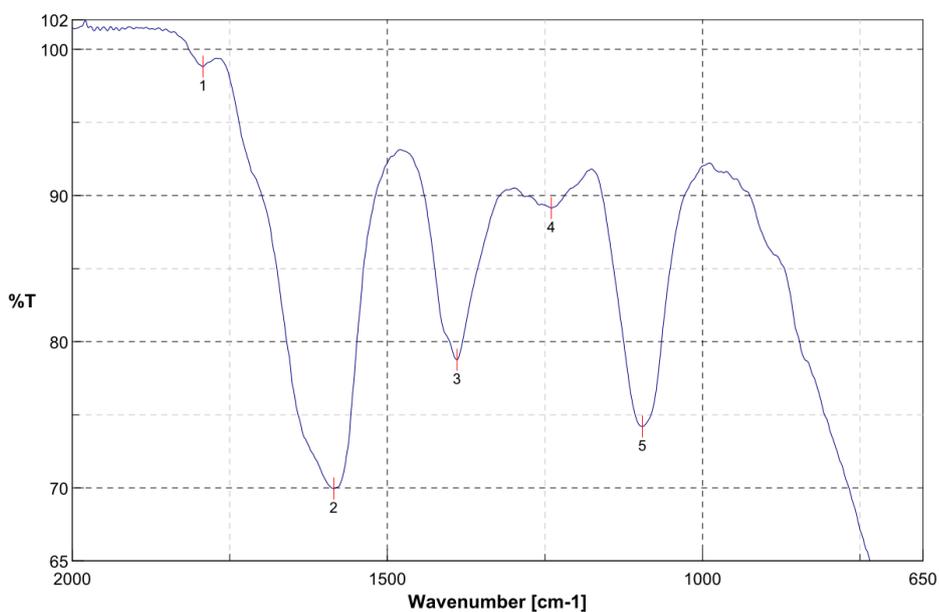
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1635.34	79.5301	2	1387.53	94.3403	3	1099.23	94.6081

**Abb. 2-21:** IR-Spektrum der Lösung aus Ansatz Cit-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## b Ansatz Cit-2

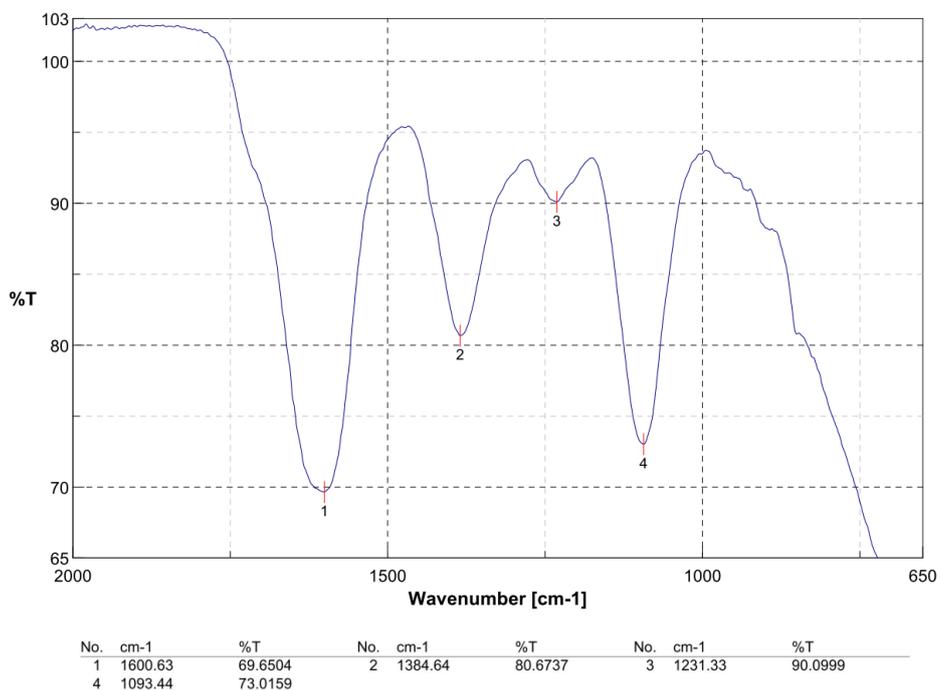


**Abb. 2-23:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

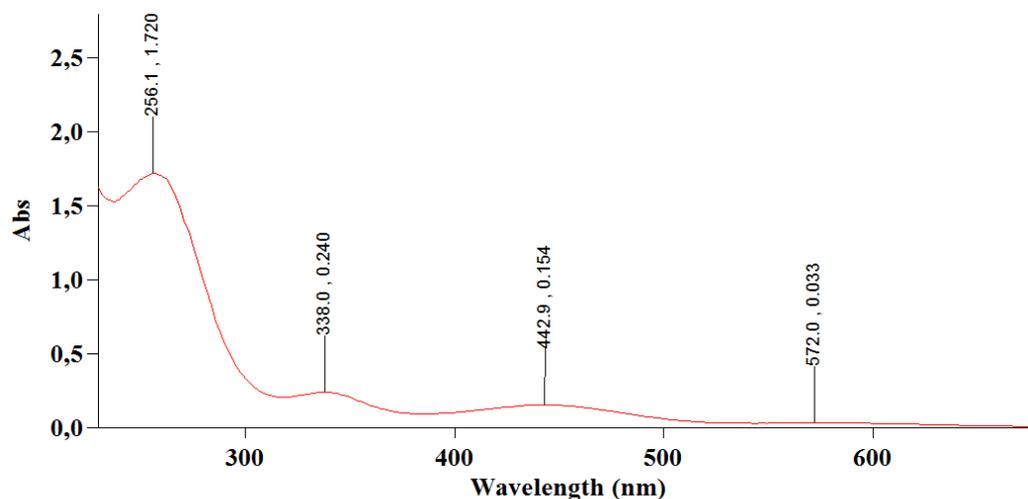


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1792.51	98.8127	2	1585.2	69.9525	3	1389.46	78.7682
4	1240	89.1429	5	1095.37	74.197			

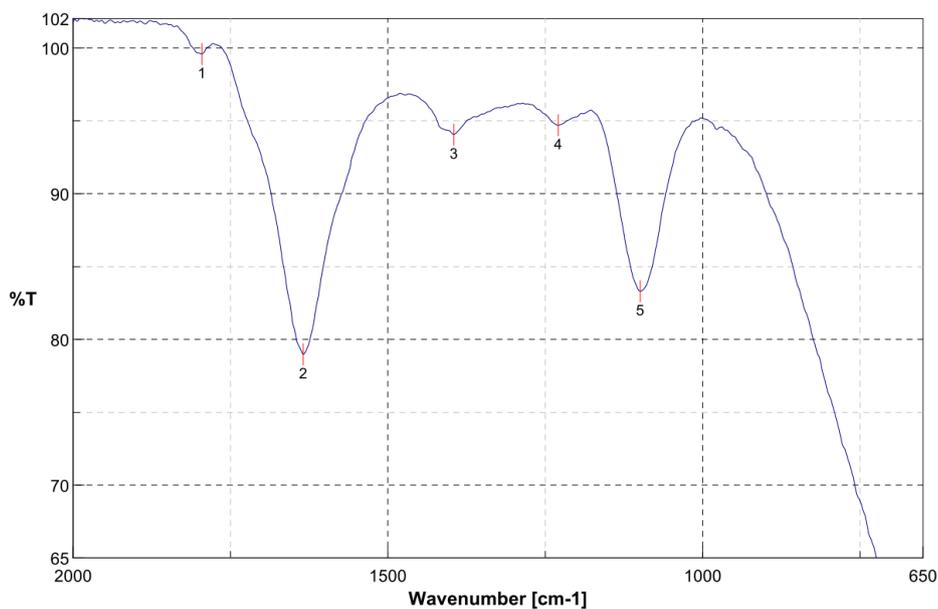
**Abb. 2-22:** IR-Spektrum der Lösung aus Ansatz Cit-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abb. 2-24:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-2 nach sechs Wochen Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

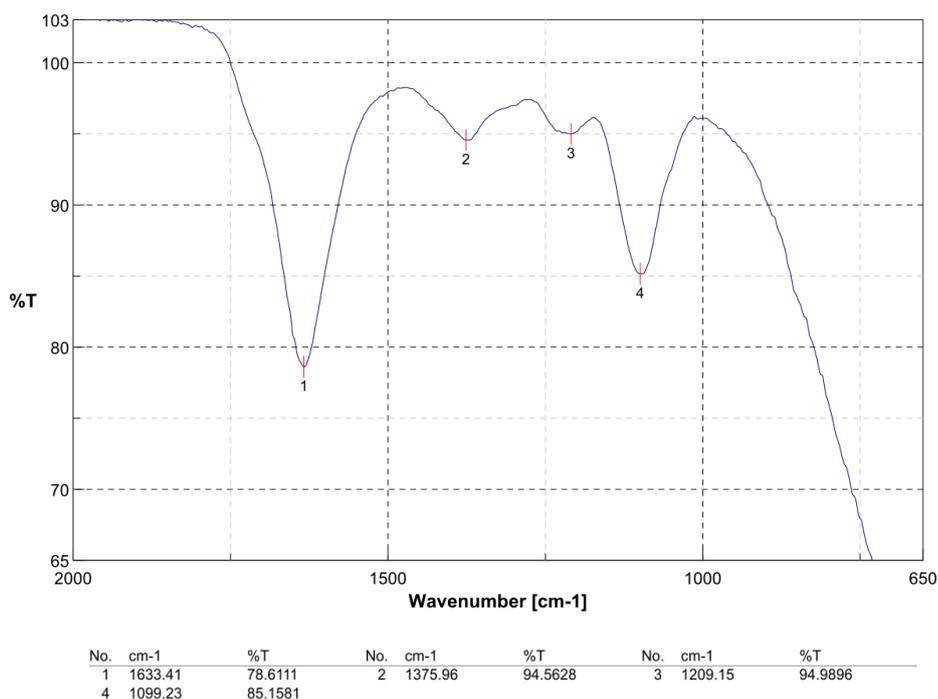
c *Ansatz Cit-3*

**Abb. 2-25:** UV/VIS-Spektrum der Lösung aus dem in Cit-3 gewonnenen Feststoff nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

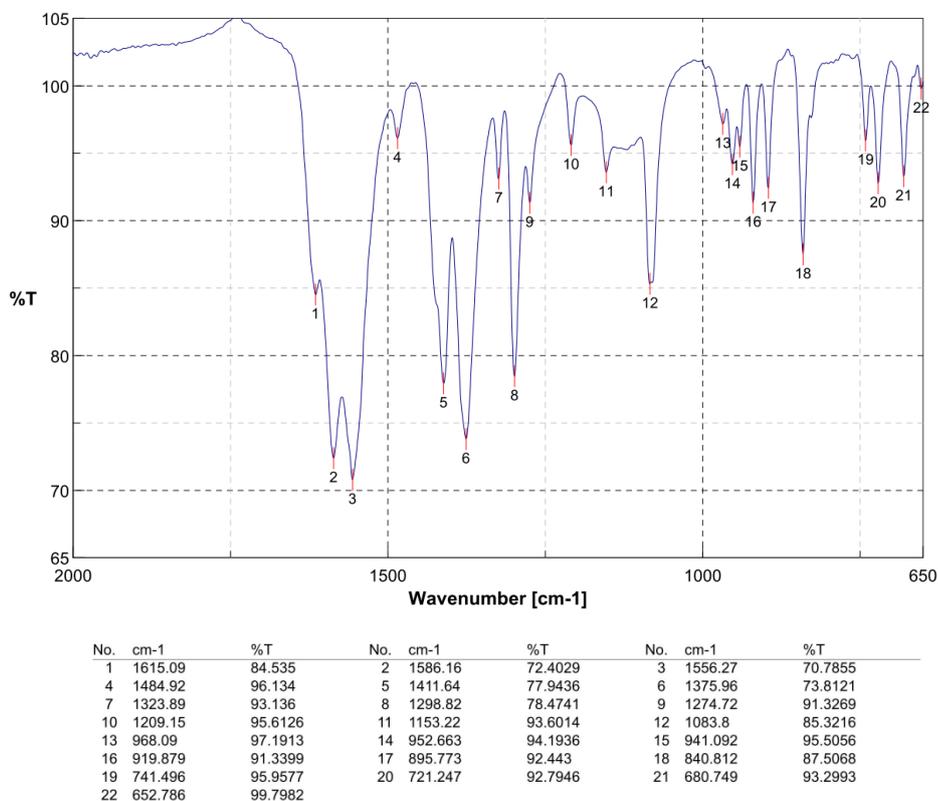


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1795.4	99.5872	2	1634.38	78.9731	3	1395.25	94.0599
4	1229.4	94.6918	5	1099.23	83.3088			

**Abb. 2-26:** IR-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff aus Ansatz Cit-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>.

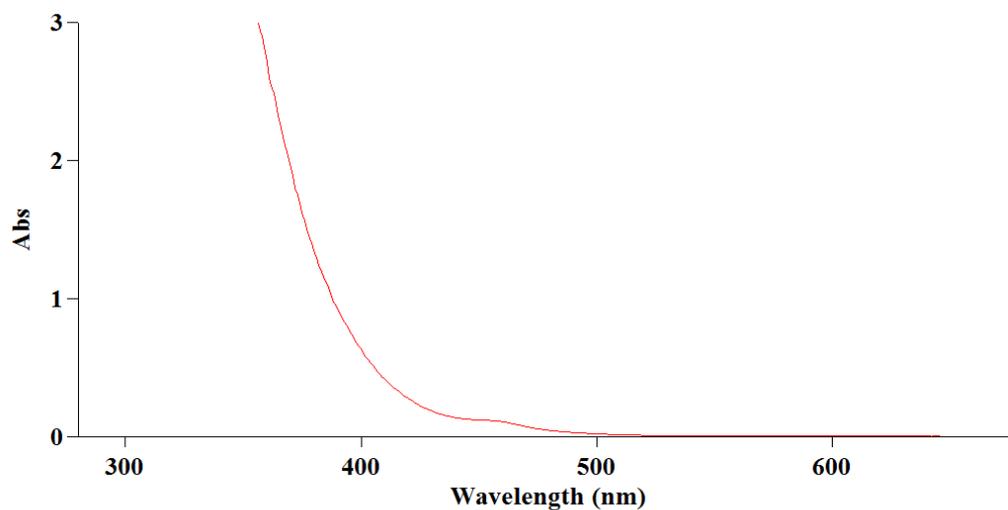


**Abb. 2-28:** IR-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff aus Ansatz Cit-3 nach sechs Wochen Lagerung bei 5°C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

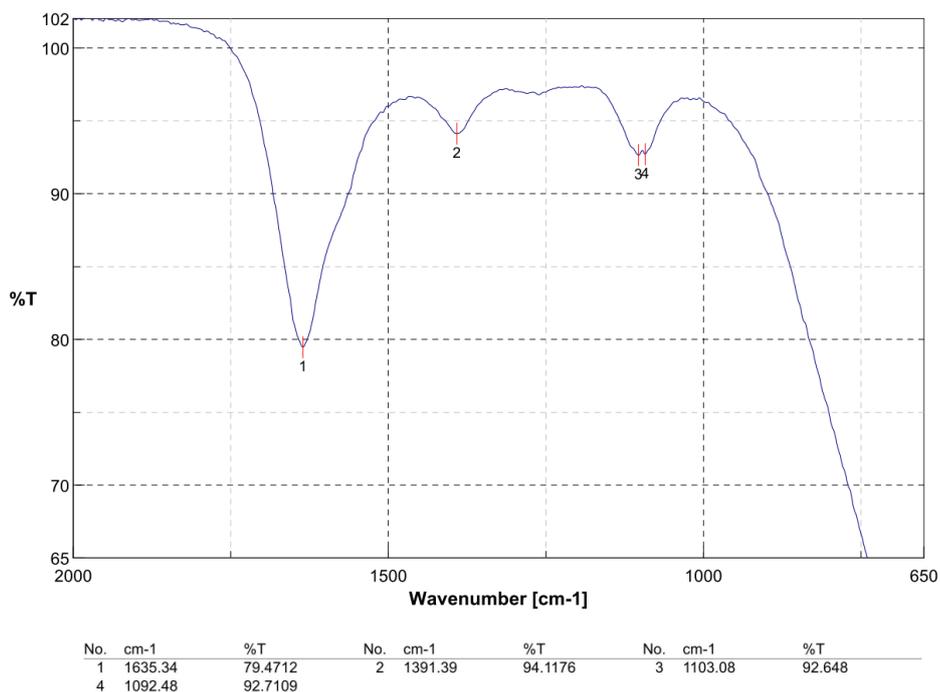


**Abb. 2-27:** IR-Spektrum des Feststoffs aus Ansatz Cit-3. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ . Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## d Ansatz Cit-4

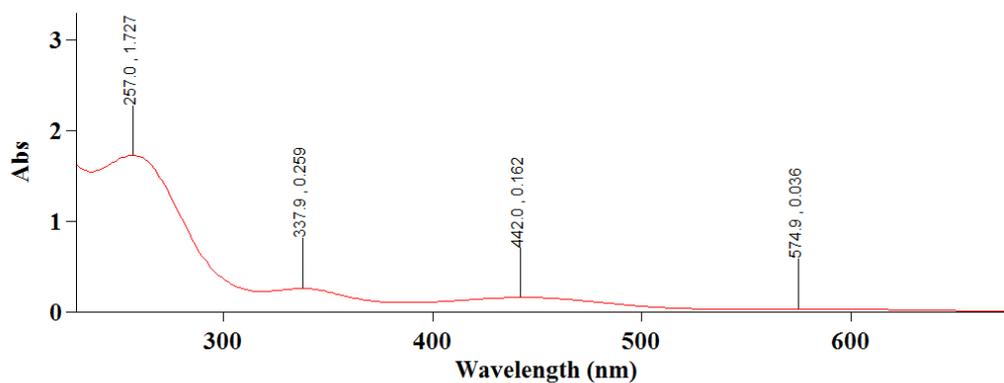


**Abb. 2-29:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-4 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

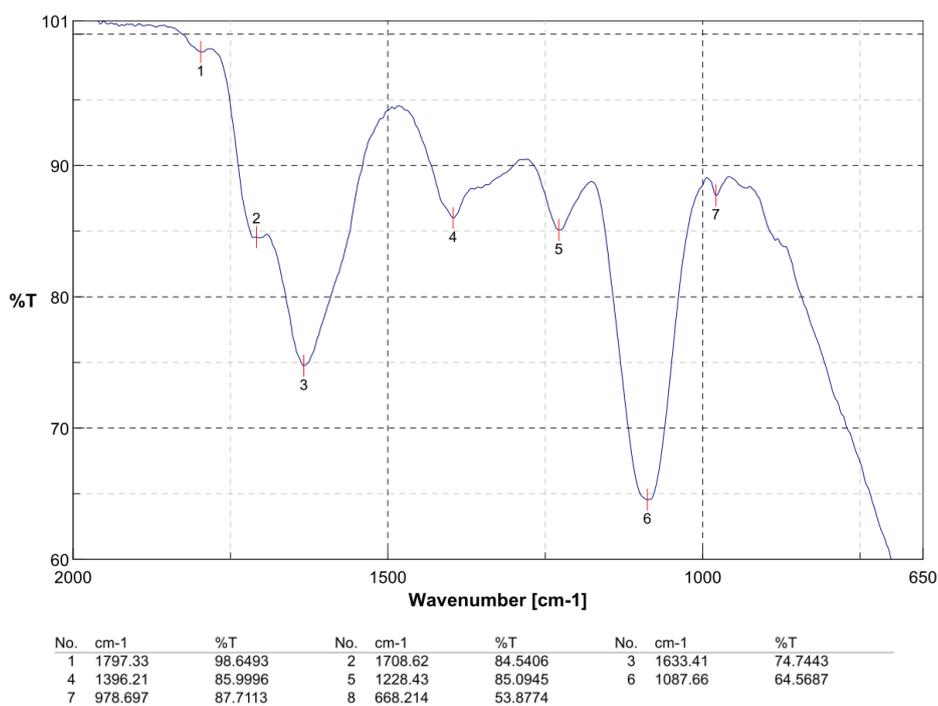


**Abb. 2-30:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-4 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

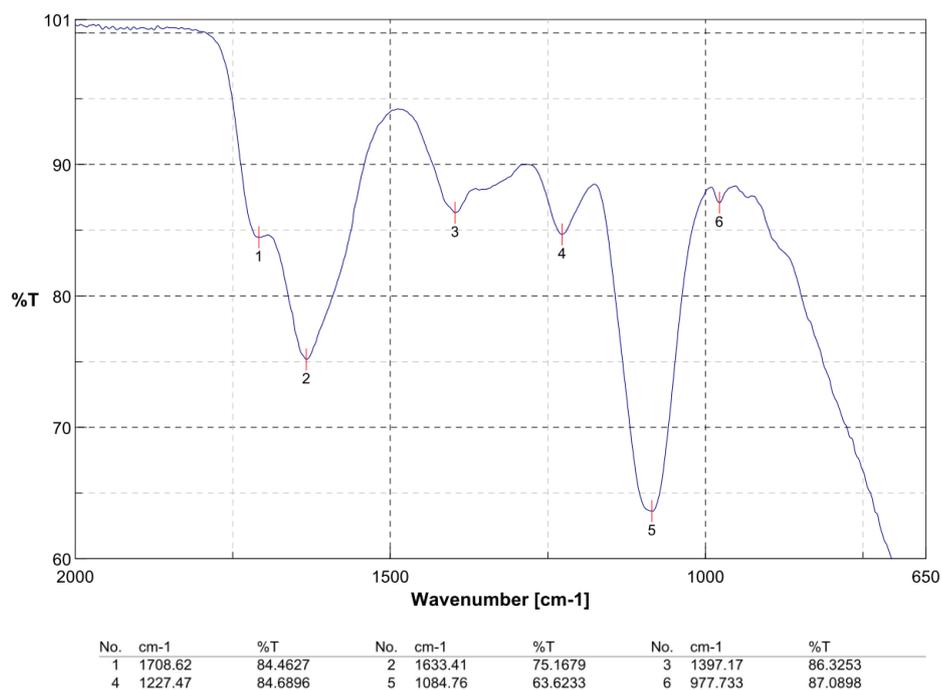
## e Ansatz Cit-5



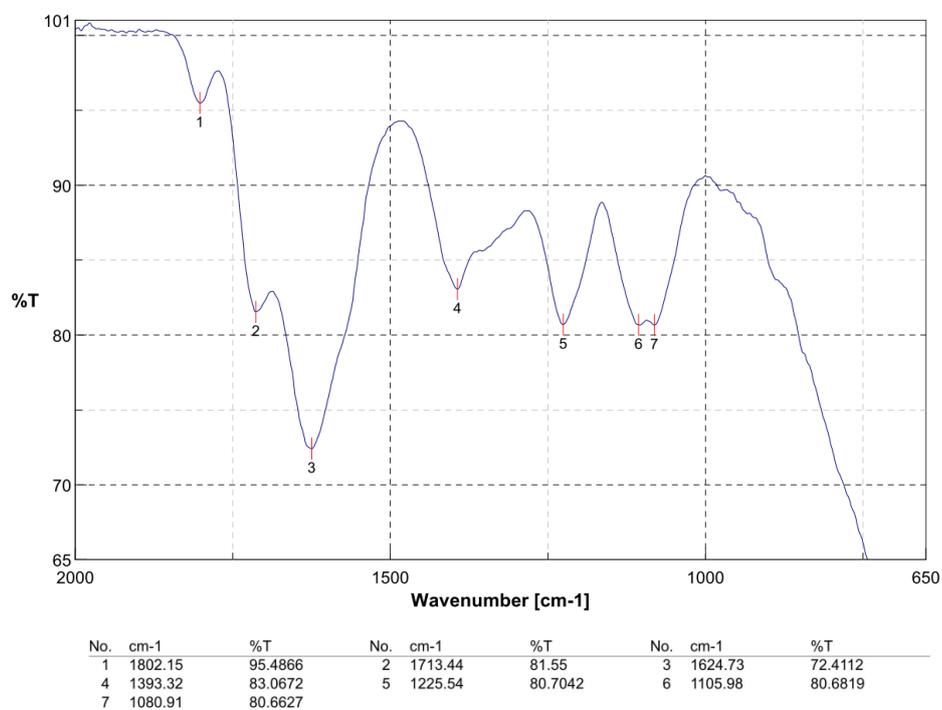
**Abb. 2-31:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-32:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

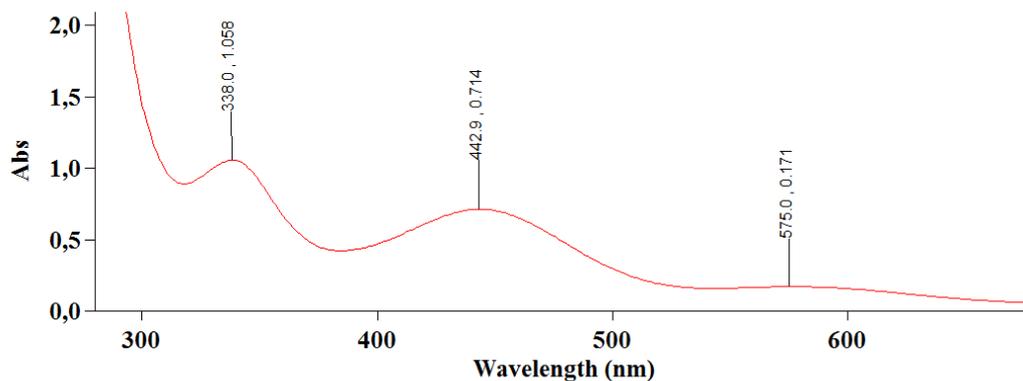


**Abb. 2-34:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 vor NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

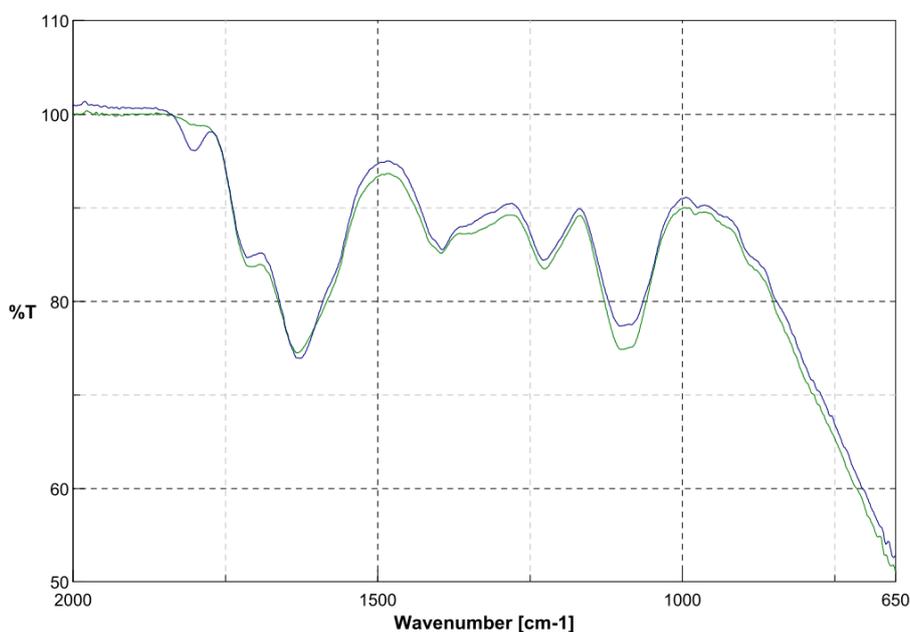


**Abb. 2-33:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 nach fünf Tagen Lagerung bei  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## f Ansatz Cit-6



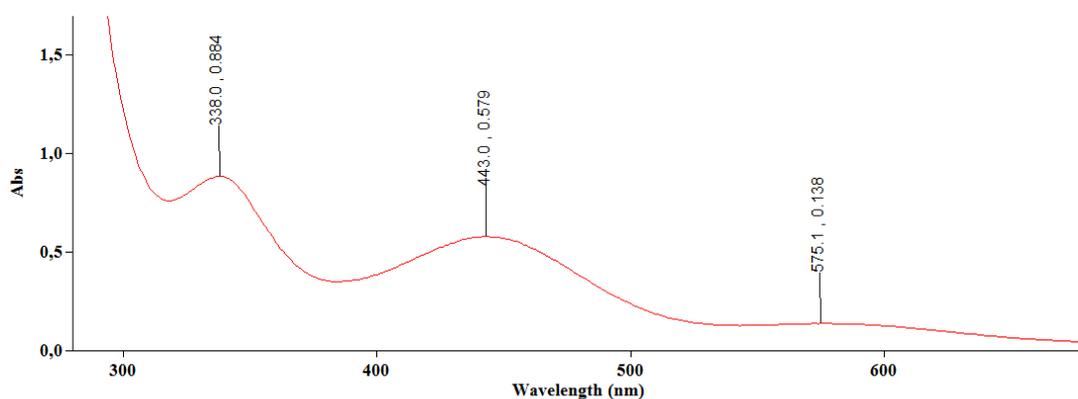
**Abb. 2-35:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-6 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



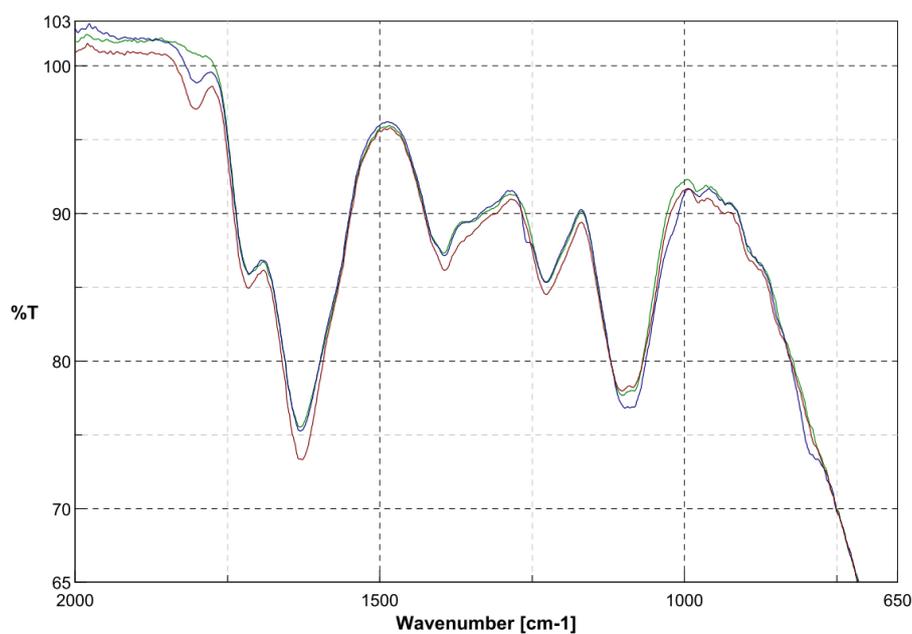
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1800.22	96.1367	2	1713.44	84.7083	3	1627.63	73.942
4	1394.28	85.5416	5	1228.43	84.4243	6	1102.12	77.3593

**Abb. 2-36:** IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Cit-6 direkt nach NO-Überleitung (grün) sowie nach 12 Tagen Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank (blau). Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## g Ansatz Cit-7



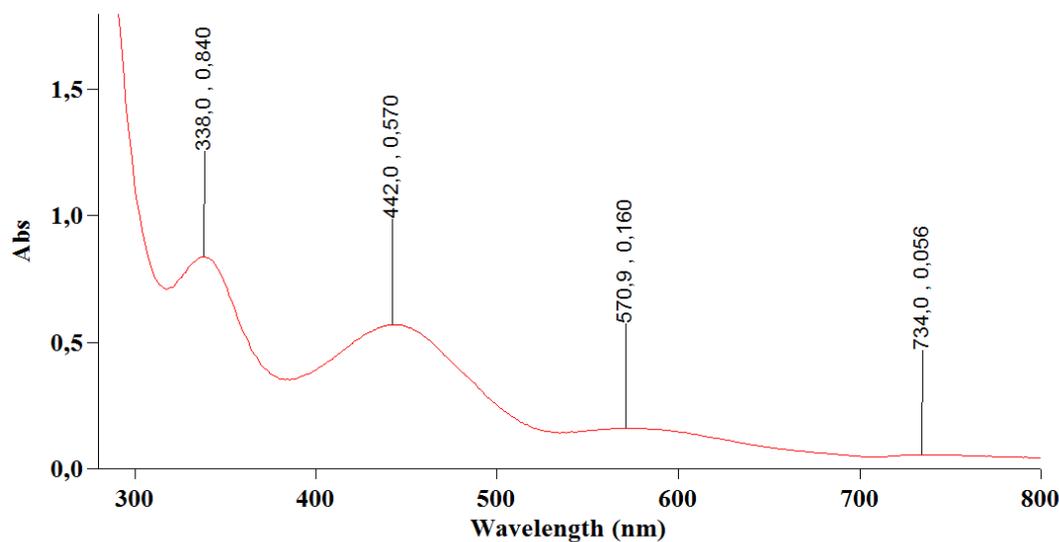
**Abb. 2-37:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-7 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



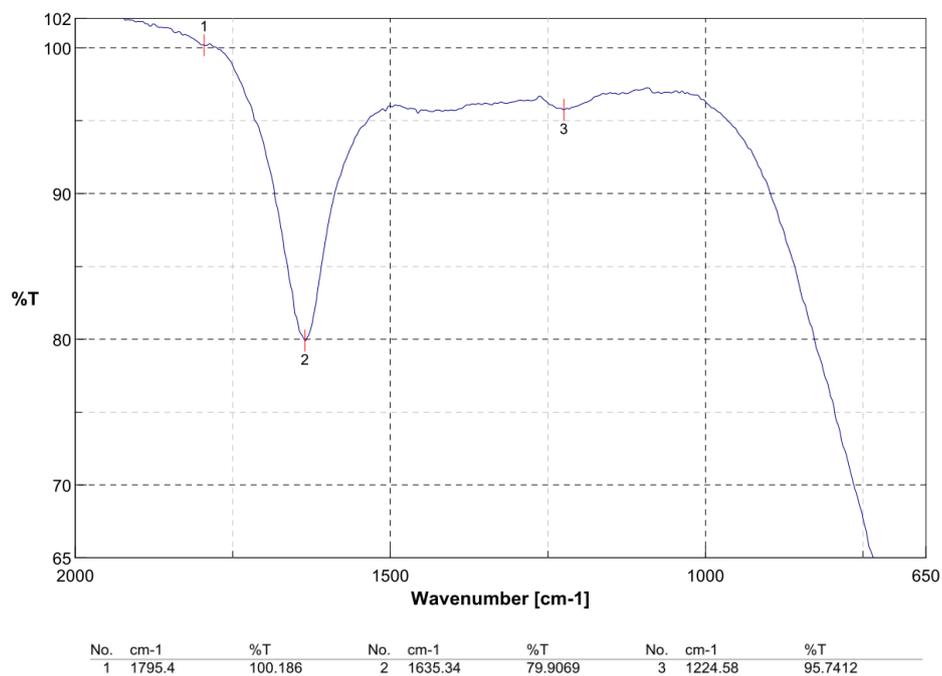
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1800.22	98.8545	2	1713.44	85.9127	3	1630.52	75.2714
4	1394.28	87.1493	5	1227.47	85.3434	6	1097.3	76.8191
7	974.84	91.1345						

**Abb. 2-38:** IR-Spektrum der Lösung von Cit-7 direkt nach NO-Überleitung (grün), drei Tage danach (blau) sowie einen Tag nach der 2. Überleitung (braun). Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## h Ansatz Cit-8

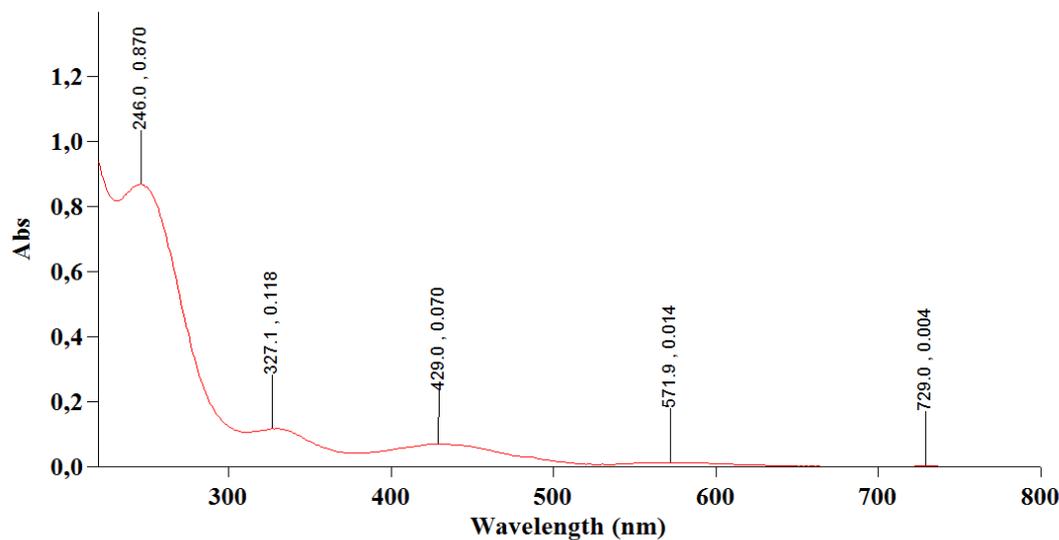


**Abb. 2-39:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

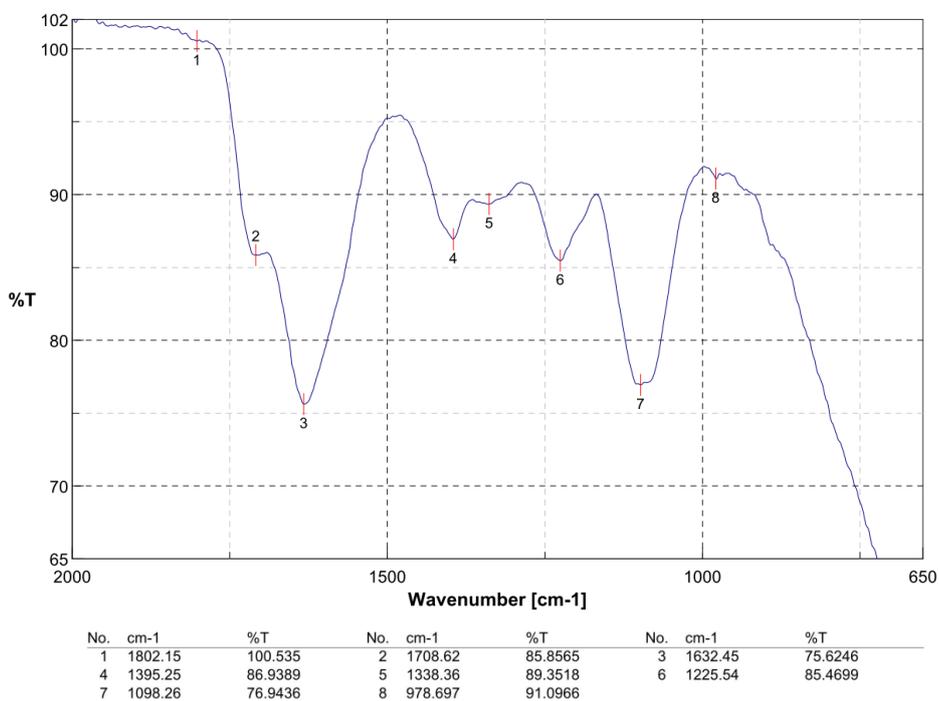


**Abb. 2-40:** IR-Spektrum der Lösung von Ansatz Cit-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

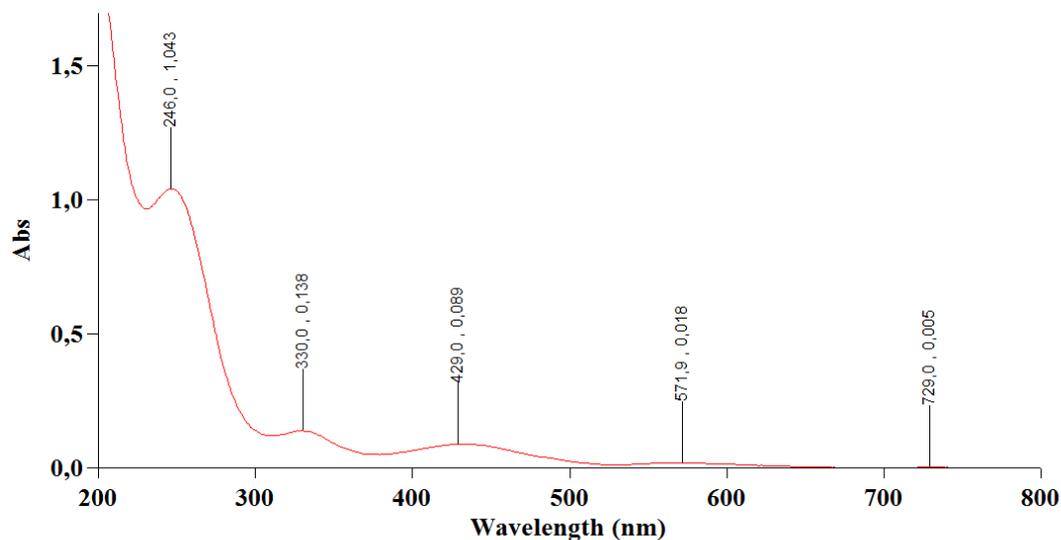
## i Ansatz Cit-9



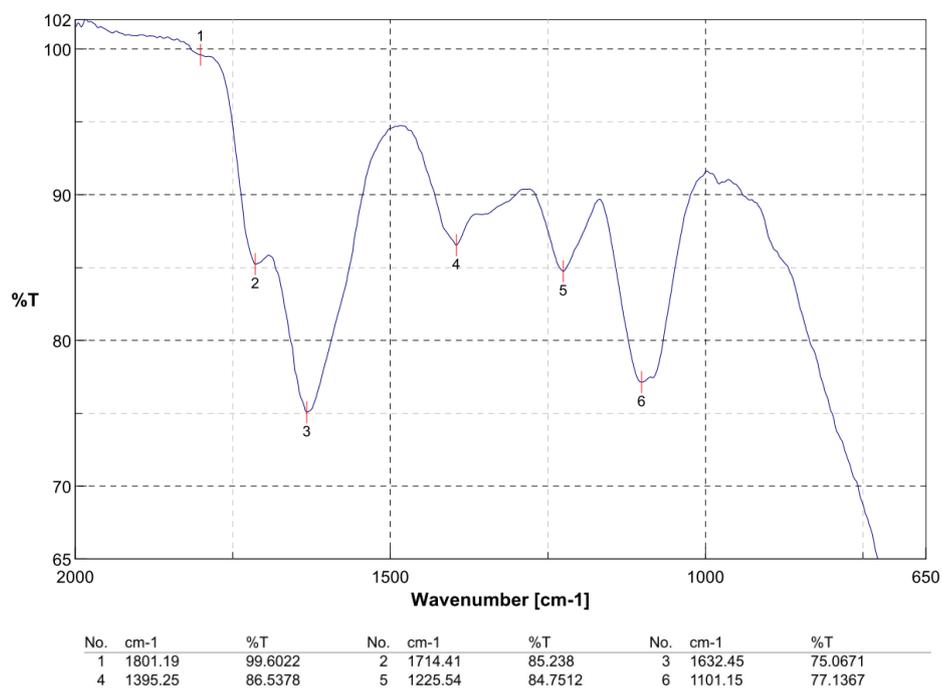
**Abb. 2-42:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



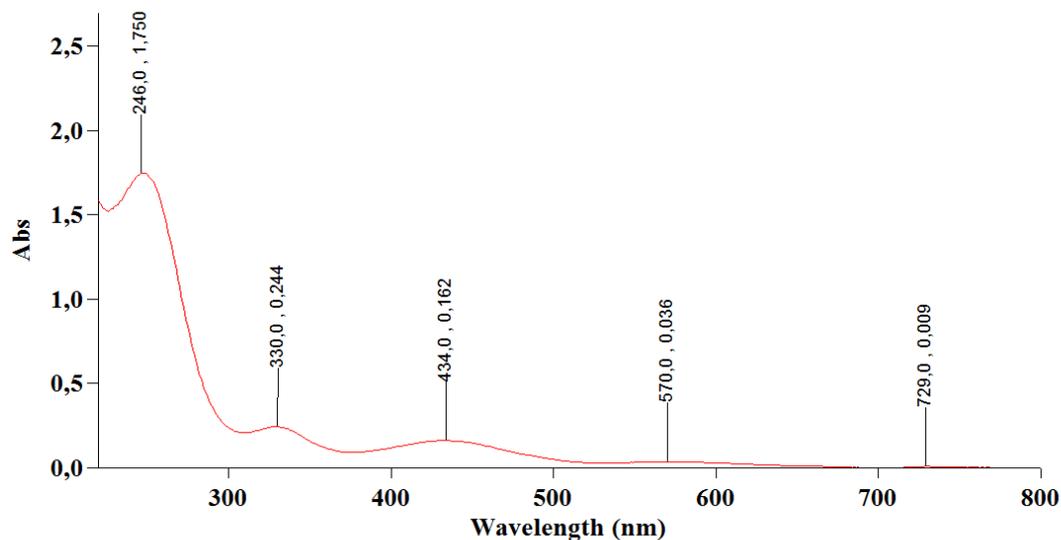
**Abb. 2-41:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



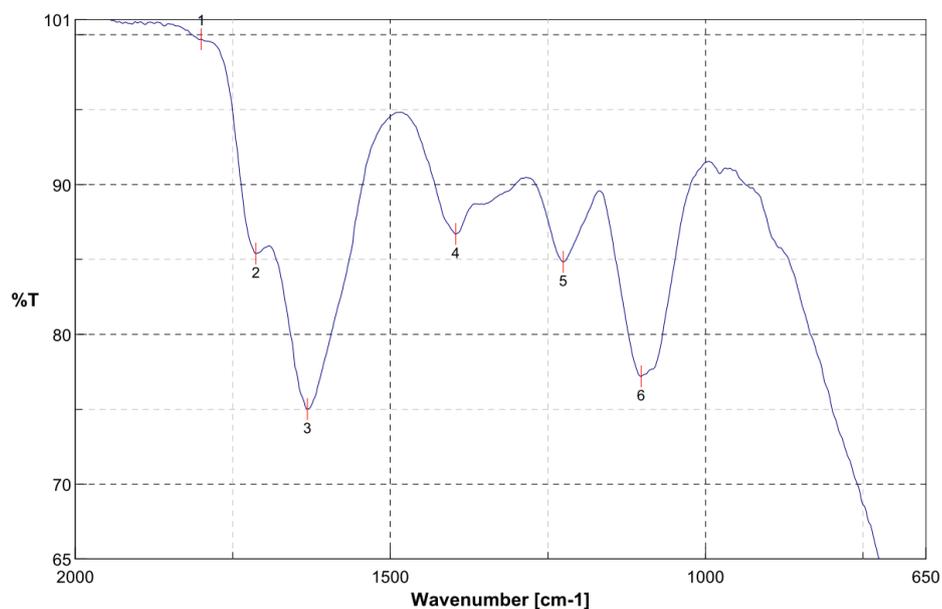
**Abb. 2-43:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-44:** IR-Spektrum der Lösung von Cit-9a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

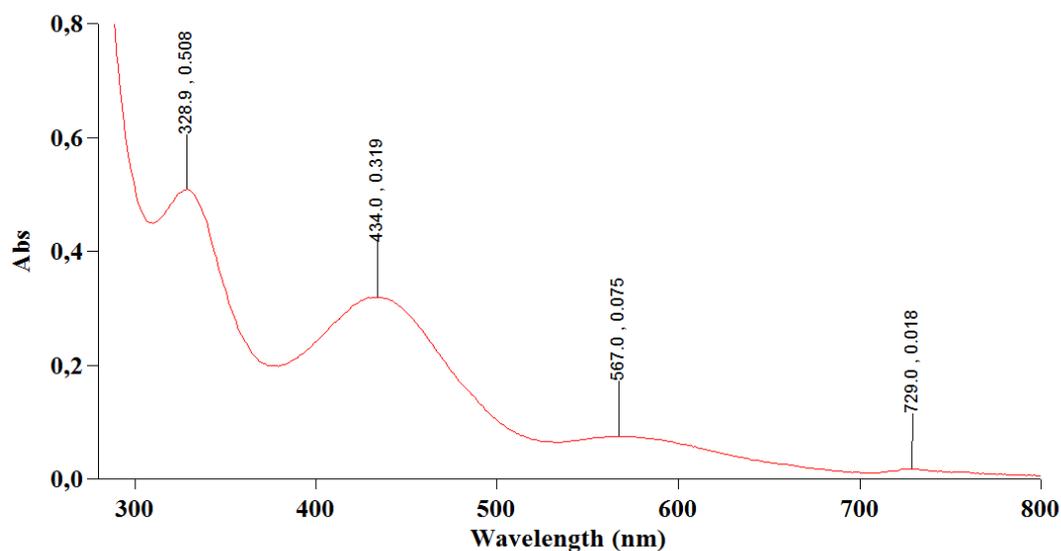


**Abb 2-46:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

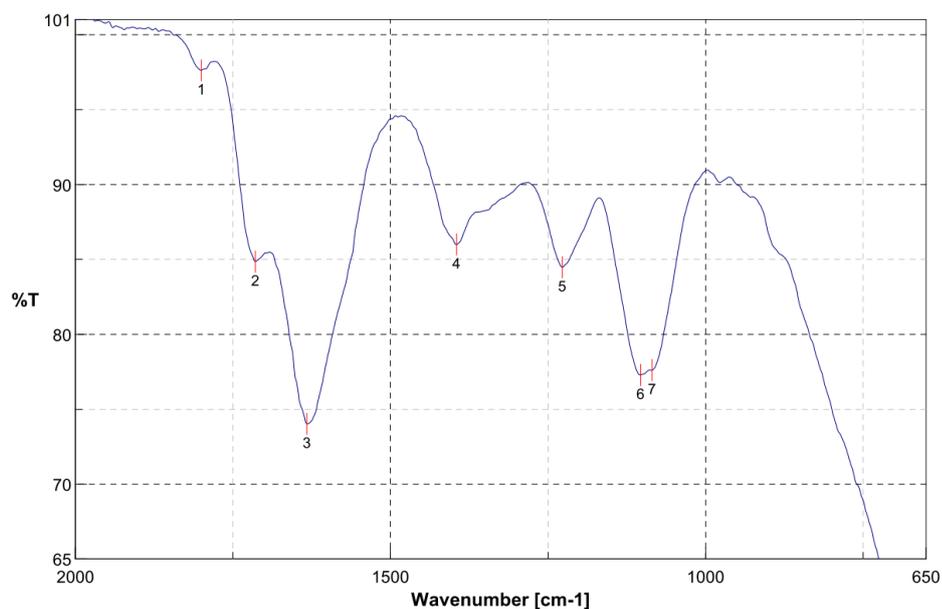


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1800.22	99.6995	2	1713.44	85.3895	3	1631.48	75.0033
4	1396.21	86.6998	5	1225.54	84.8462	6	1102.12	77.2039

**Abb. 2-45:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

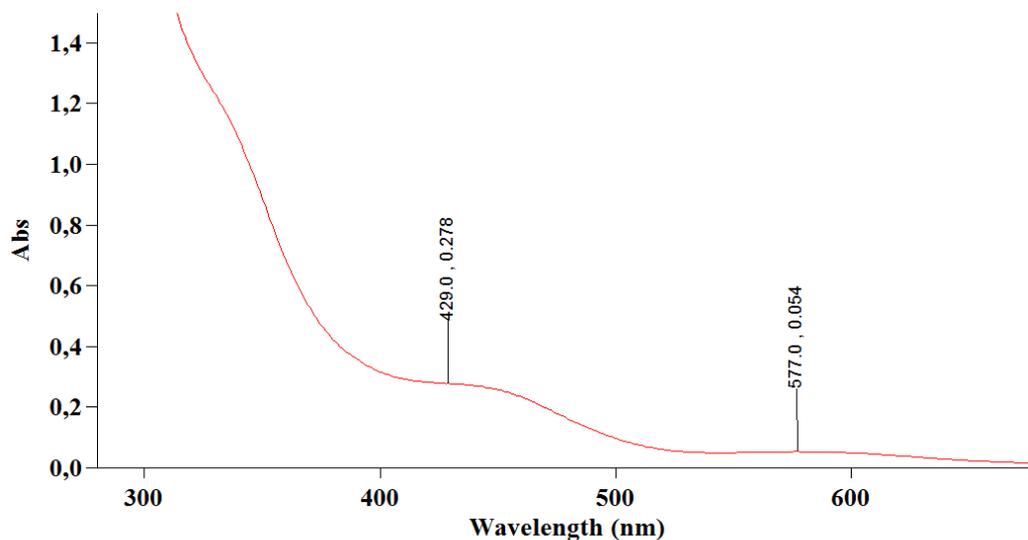


**Abb. 2-48:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

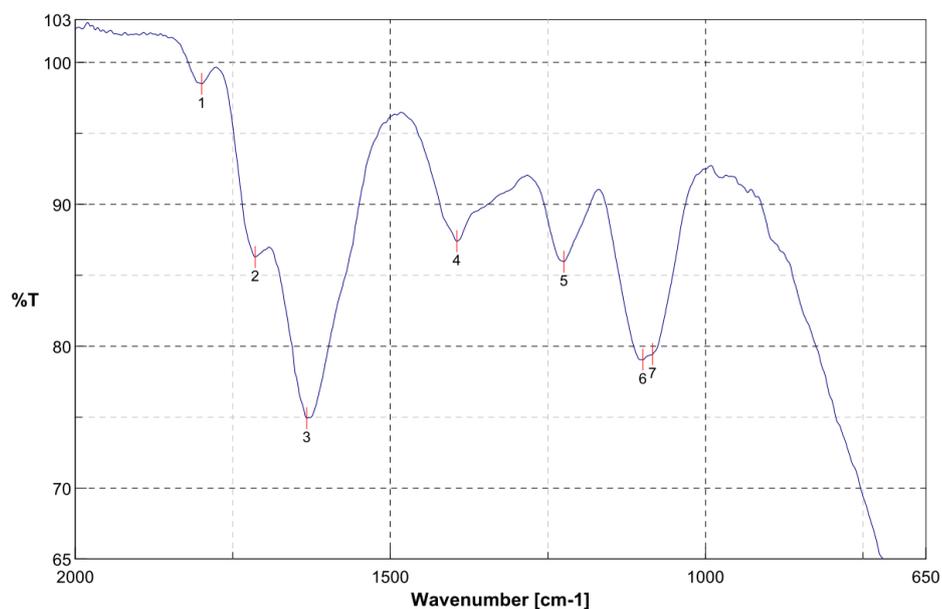


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1800.22	97.6256	2	1714.41	84.8594	3	1632.45	74.0197
4	1395.25	85.9943	5	1227.47	84.4878	6	1103.08	77.2913
7	1084.76	77.6147						

**Abb. 2-47:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

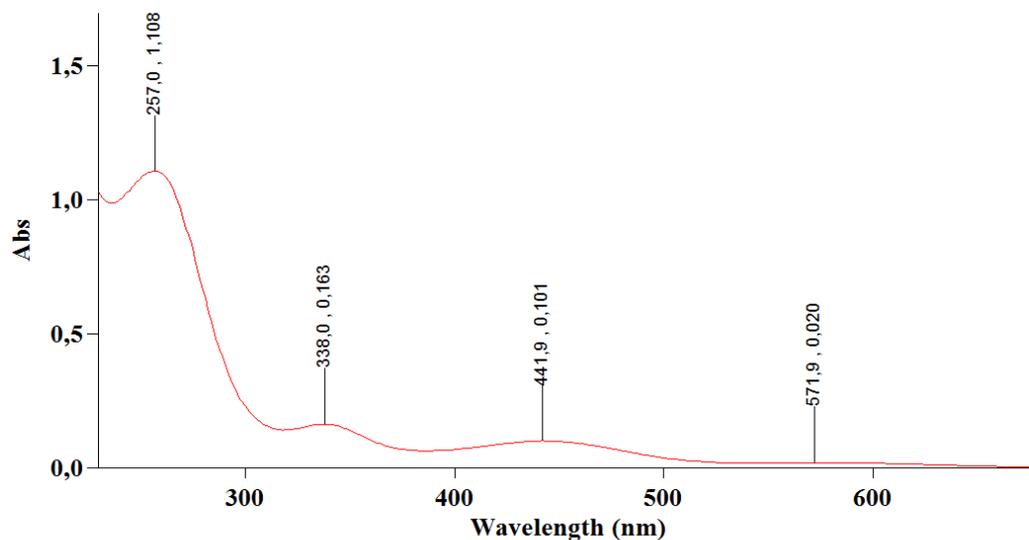


**Abb. 2-49:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

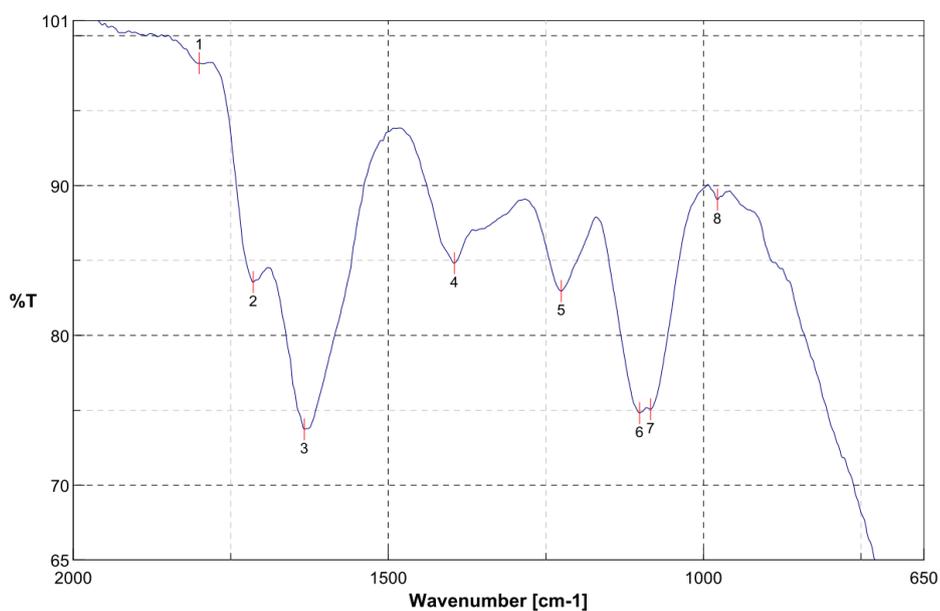


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1799.26	98.4891	2	1714.41	86.2862	3	1632.45	74.9364
4	1394.28	87.3971	5	1224.58	85.963	6	1099.23	79.0507
7	1083.8	79.4421						

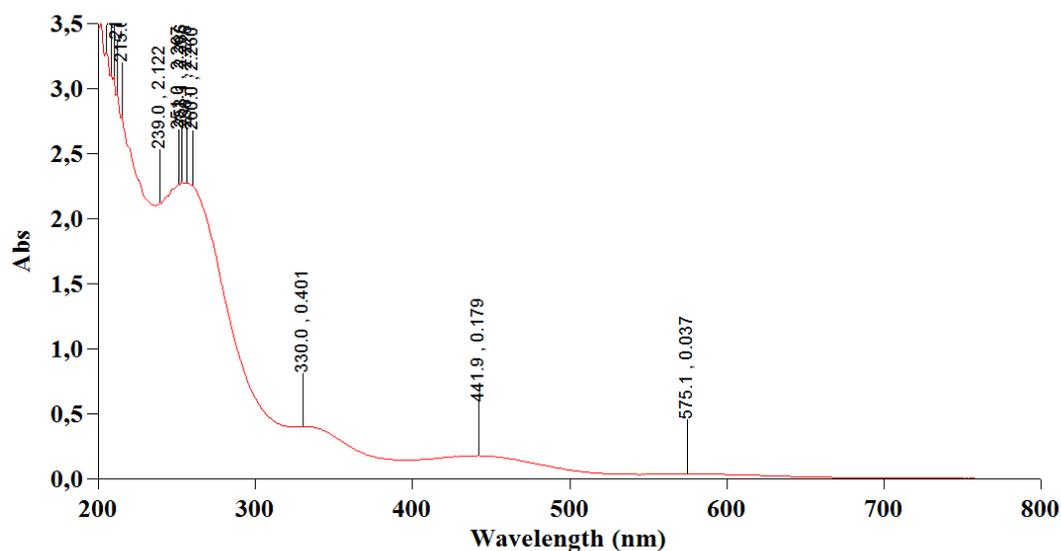
**Abb. 2-50:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



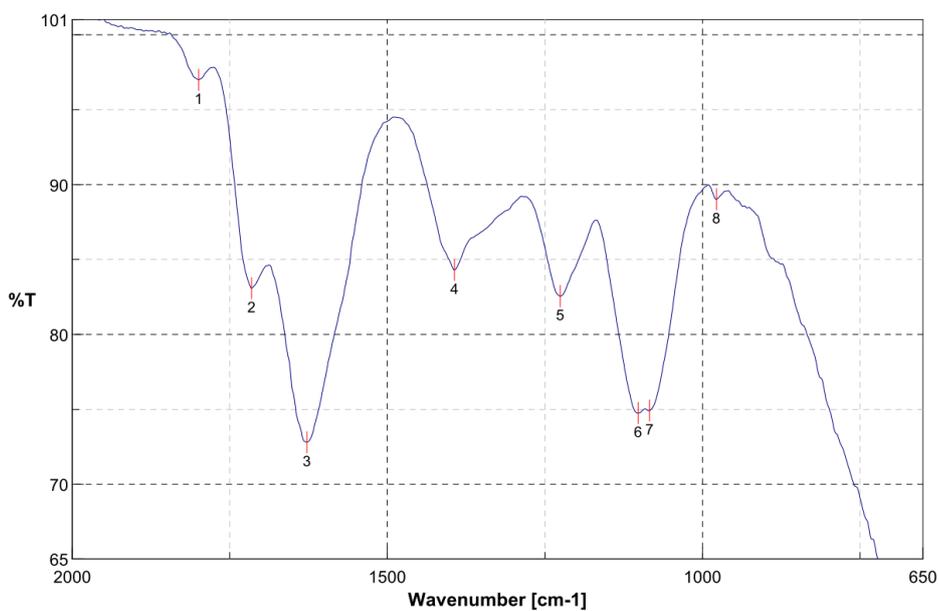
**Abb. 2-51:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-52:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

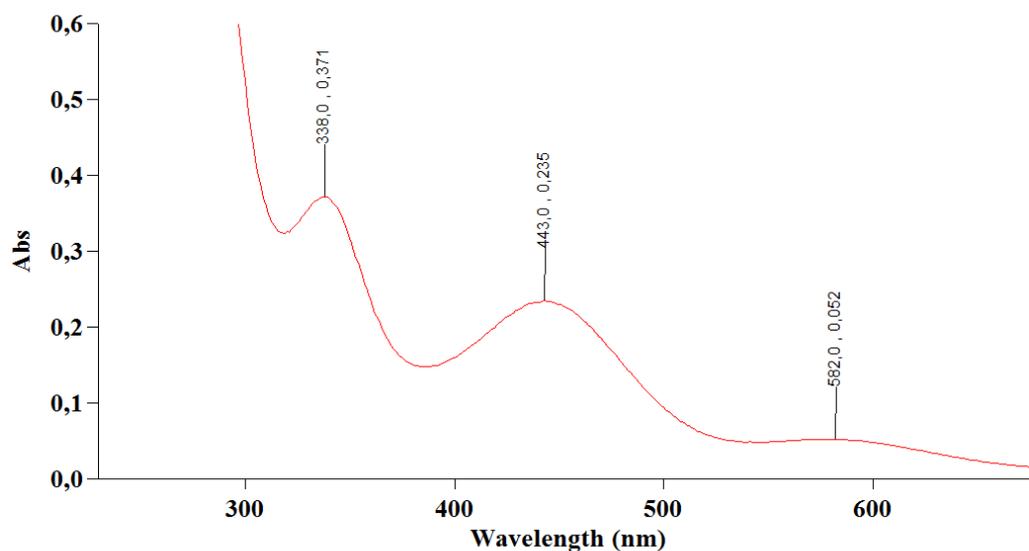


**Abb. 2-53:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

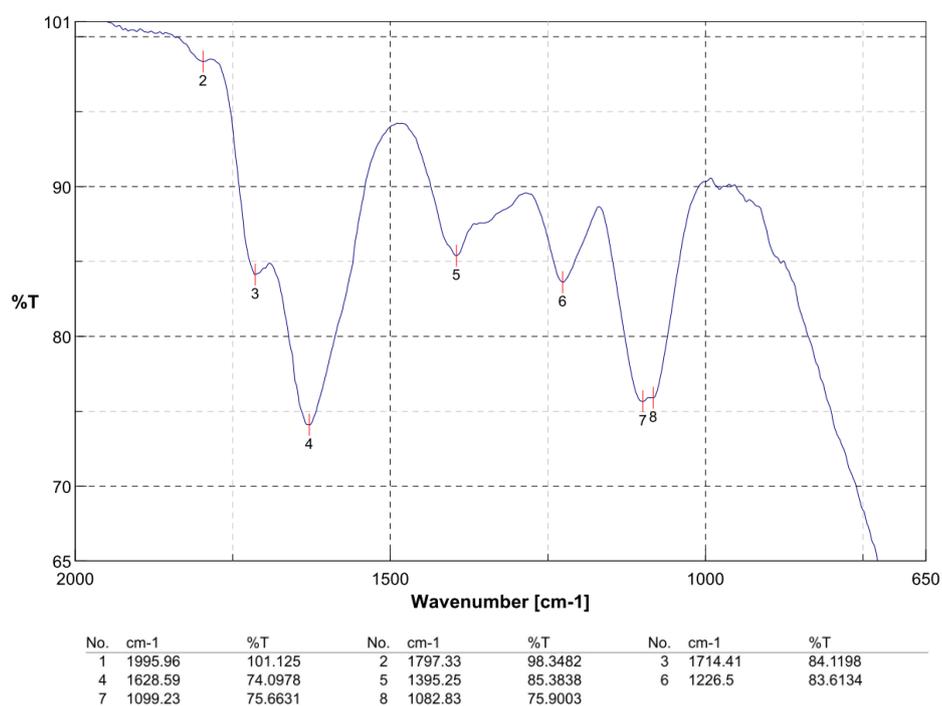


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1799.26	96.9983	2	1715.37	83.0809	3	1627.63	72.8084
4	1393.32	84.2982	5	1225.54	82.5544	6	1102.12	74.7531
7	1083.8	74.9183	8	977.733	89.0207			

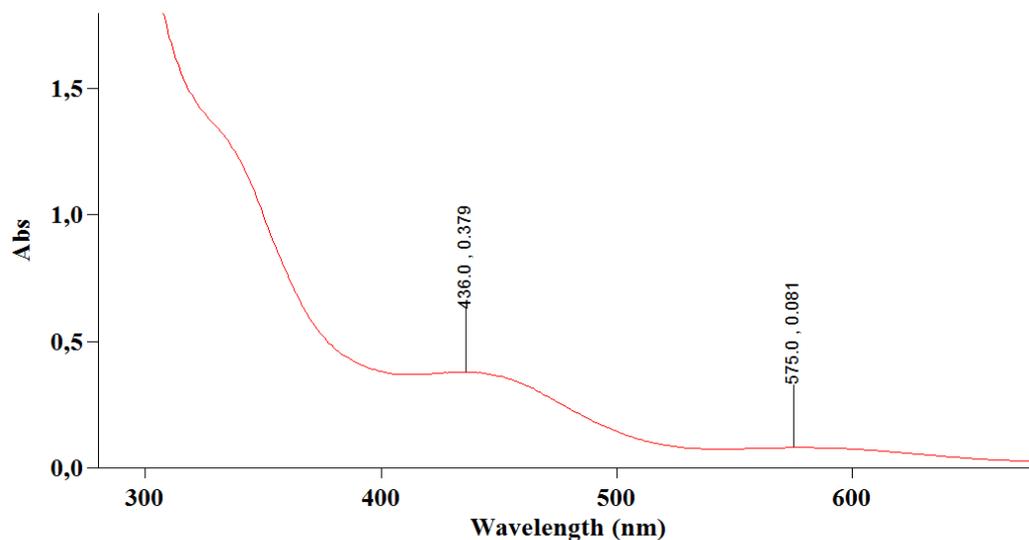
**Abb. 2-54:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



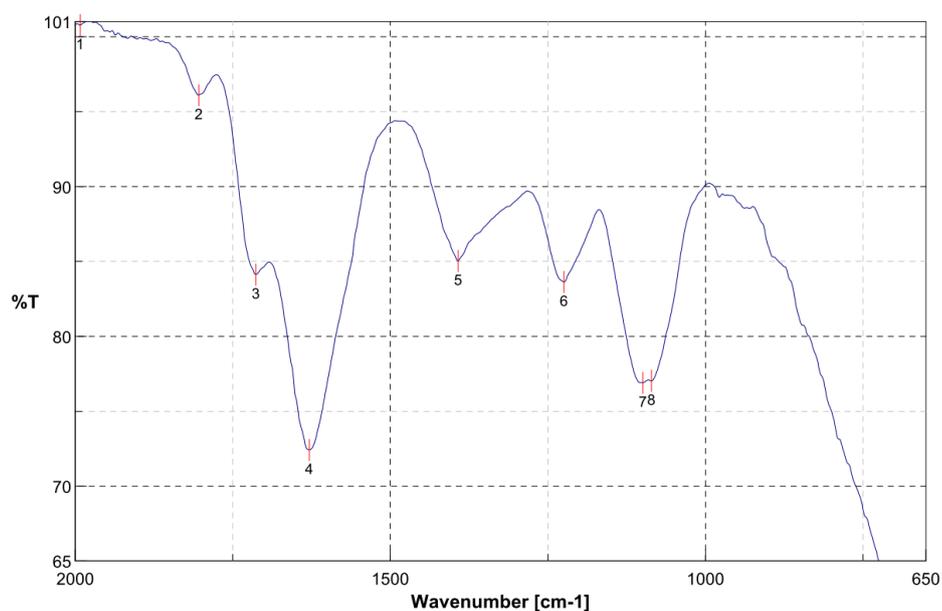
**Abb 2-55:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-56:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



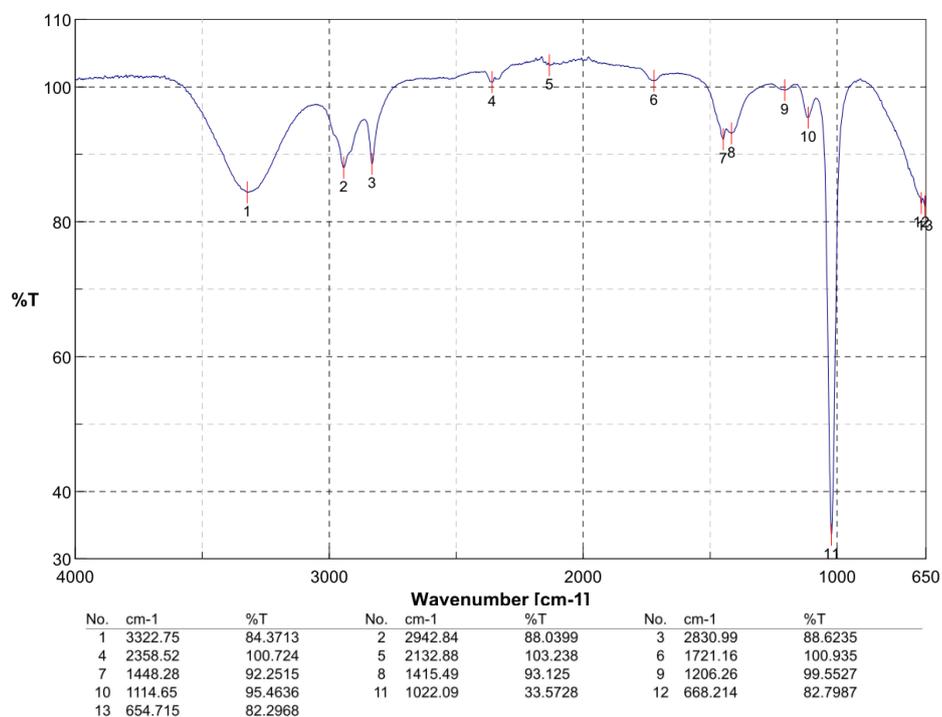
**Abb. 2-57:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



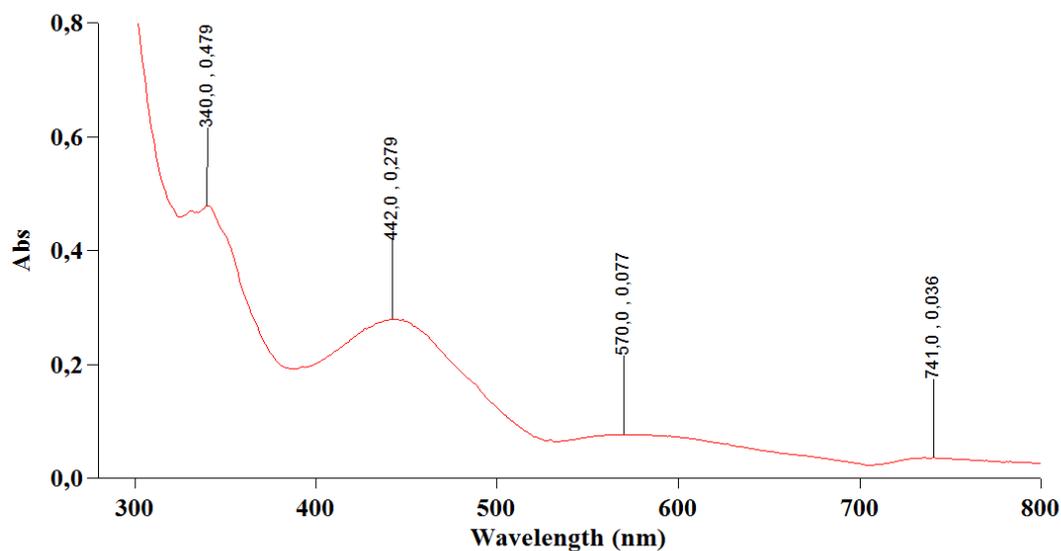
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1992.11	100.779	2	1804.08	96.1064	3	1713.44	84.1242
4	1628.59	72.4243	5	1392.35	85.0396	6	1224.58	83.6266
7	1099.23	76.9049	8	1085.73	77.0297			

**Abb. 2-58:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

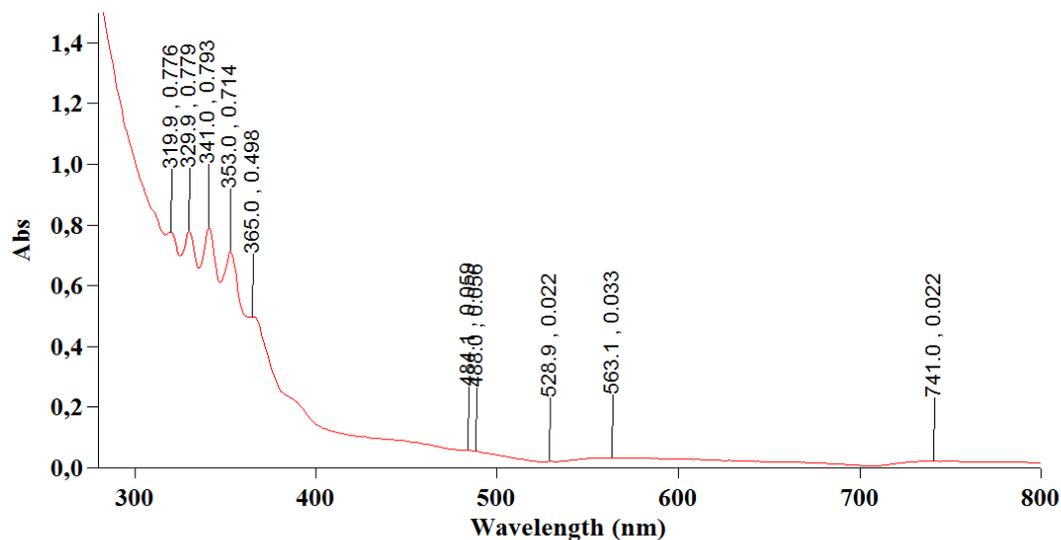
## j Ansatz Cit-10



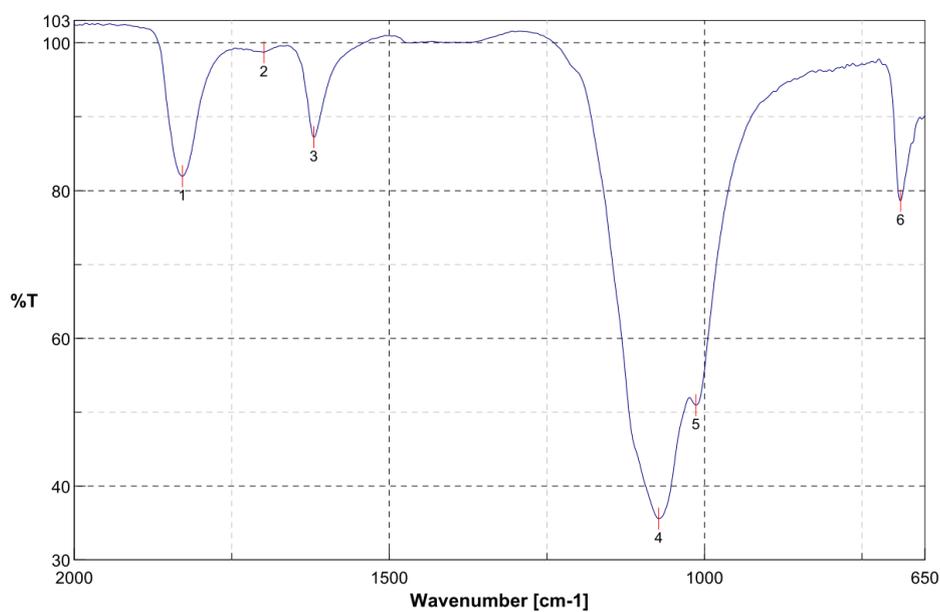
**Abb. 2-59:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



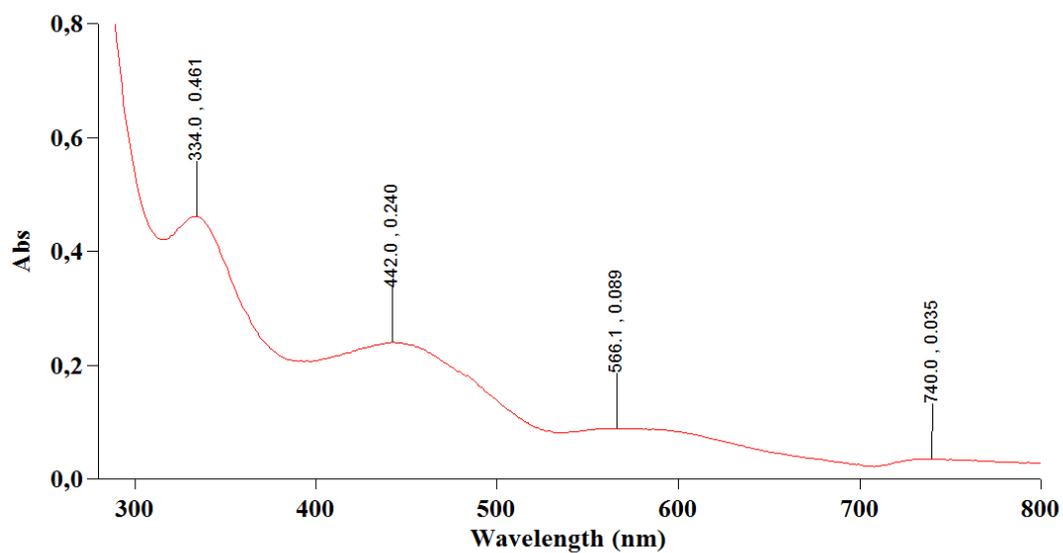
**Abb. 2-60:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-61:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach Ausfall des Feststoffs. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



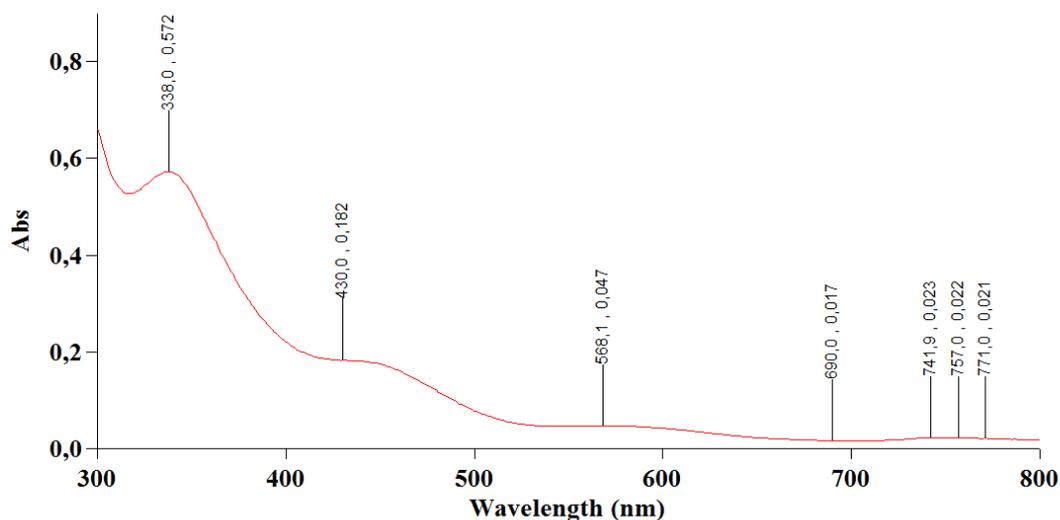
**Abb. 2-62:** IR-Spektrum des Feststoffs aus Ansatz Cit-10. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



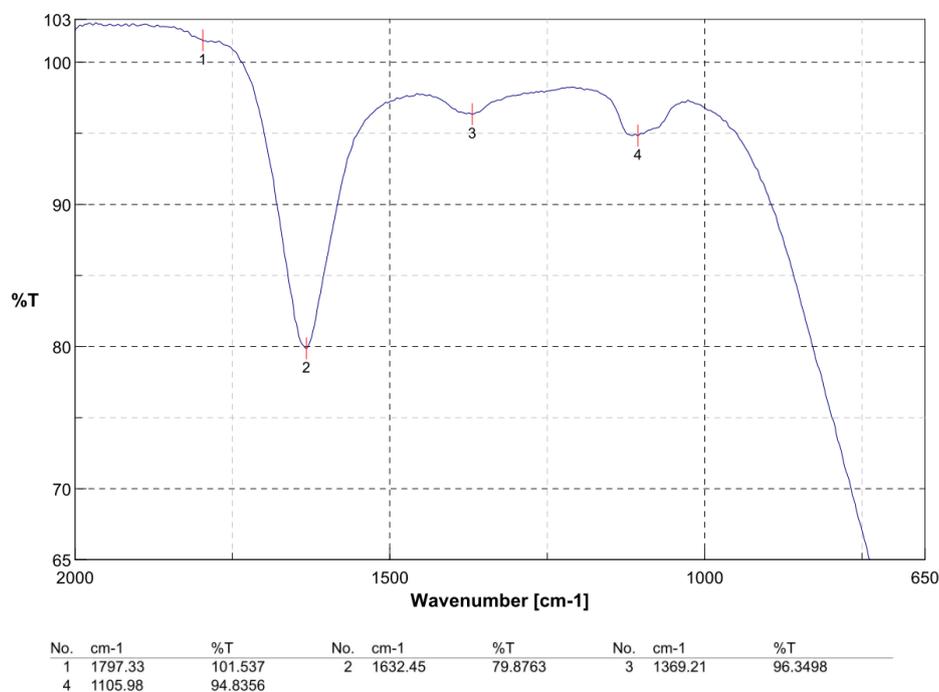
**Abb. 2-63:** UV/VIS-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff des Ansatzes Cit-10. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

### 2.5.3 Spektren der Ansätze für den $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{tart})_y(\text{NO})]^z$ -Komplex

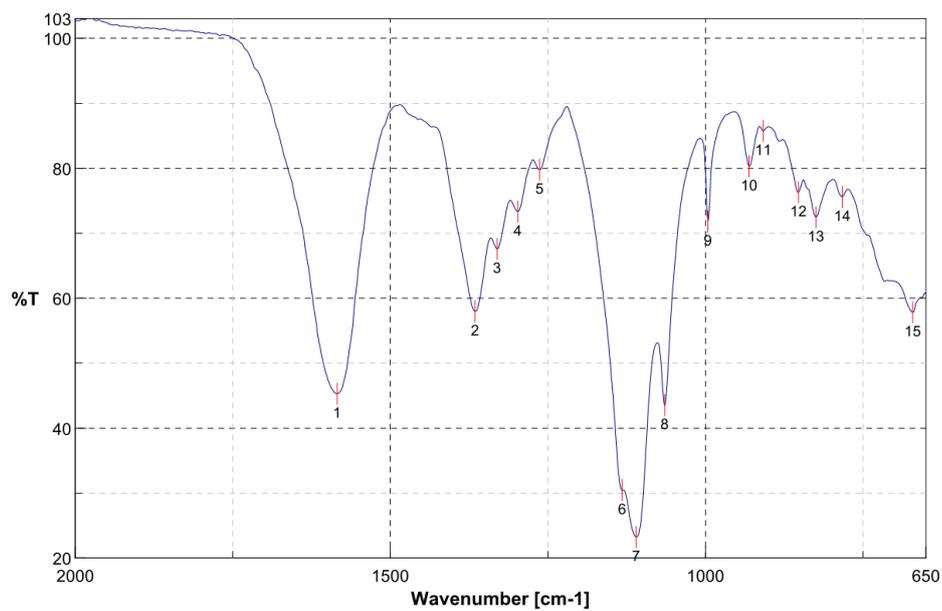
#### a Ansatz Tart-1



**Abb. 2-64:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .



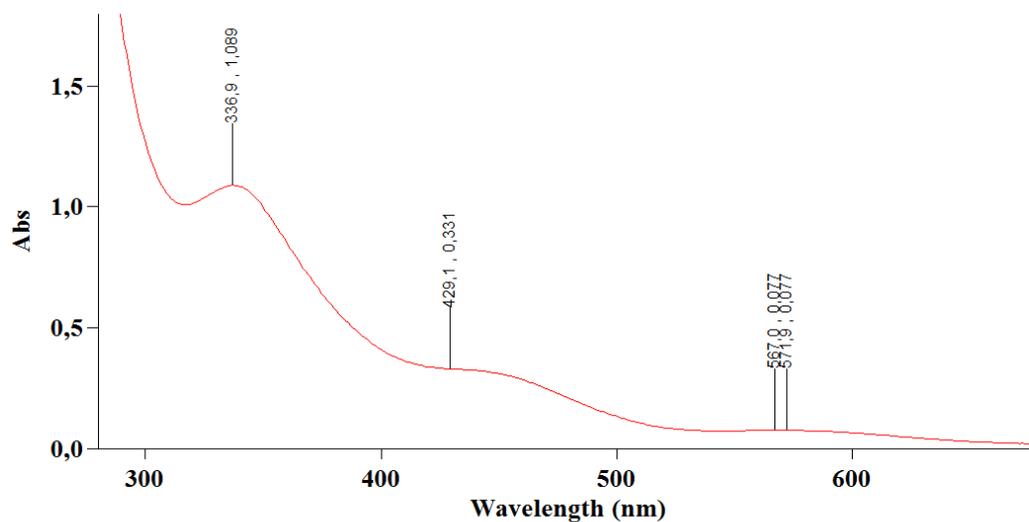
**Abb. 2-65:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



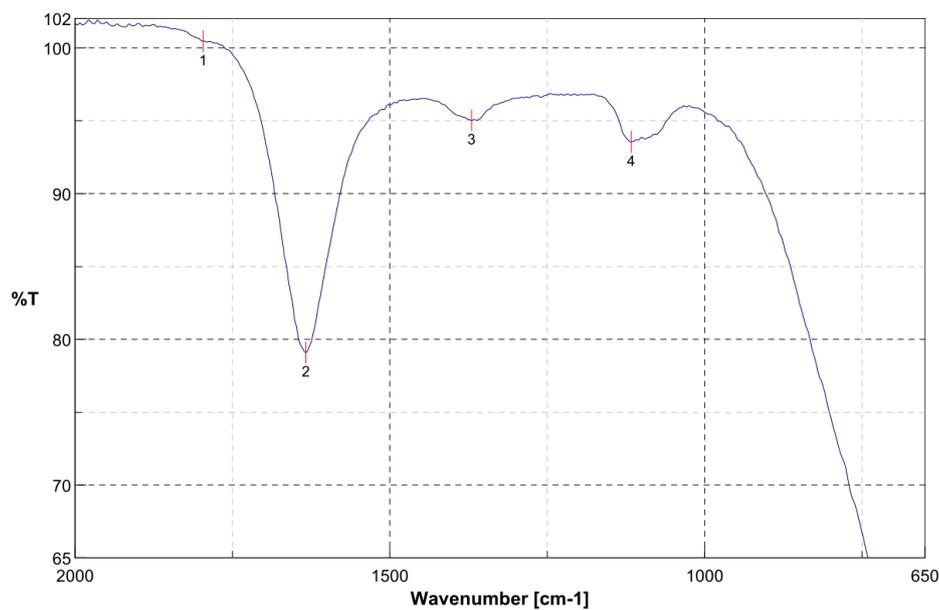
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1584.24	45.2937	2	1365.35	57.984	3	1330.64	67.5965
4	1297.86	73.3351	5	1263.15	79.7689	6	1132.01	30.475
7	1109.83	23.2527	8	1064.51	43.5408	9	996.053	71.805
10	930.485	80.3071	11	908.308	85.7601	12	852.382	76.3108
13	824.42	72.4829	14	782.958	75.59	15	671.107	57.8342

**Abb. 2-66:** IR-Spektrum des Feststoffs aus der Lösung des Ansatzes Tart-1. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## b Ansatz Tart-2

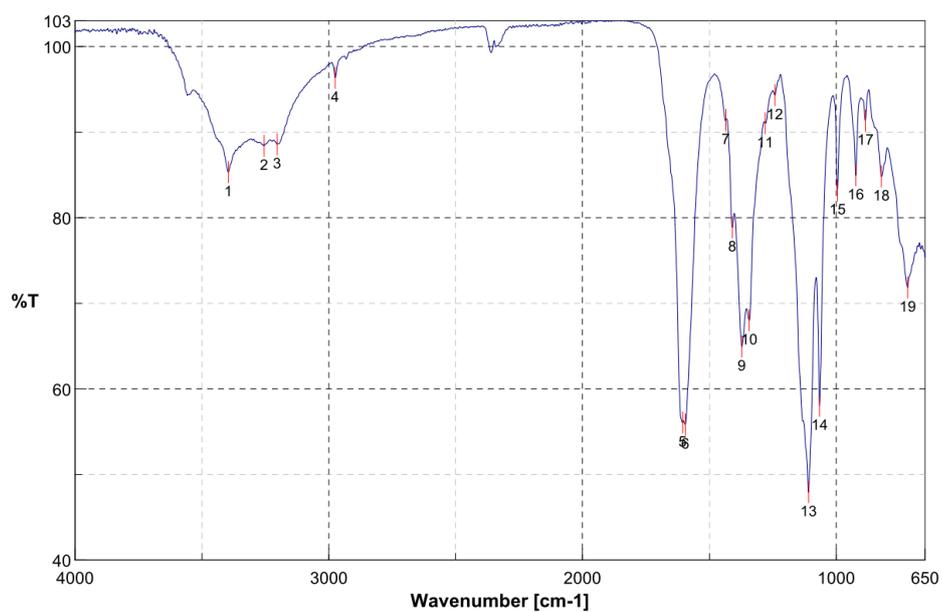


**Abb. 2-67:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .



No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1796.37	100.462	2	1633.41	79.0914	3	1370.18	95.0379
4	1116.58	93.5562						

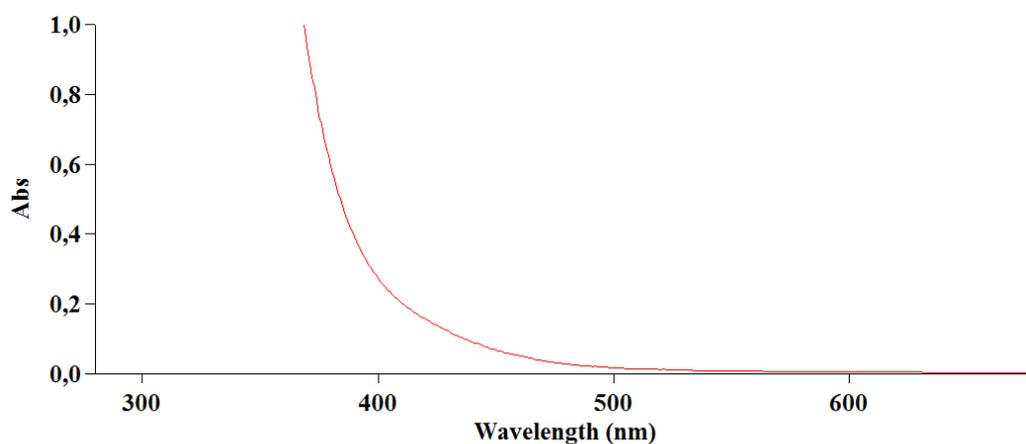
**Abb. 2-68:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



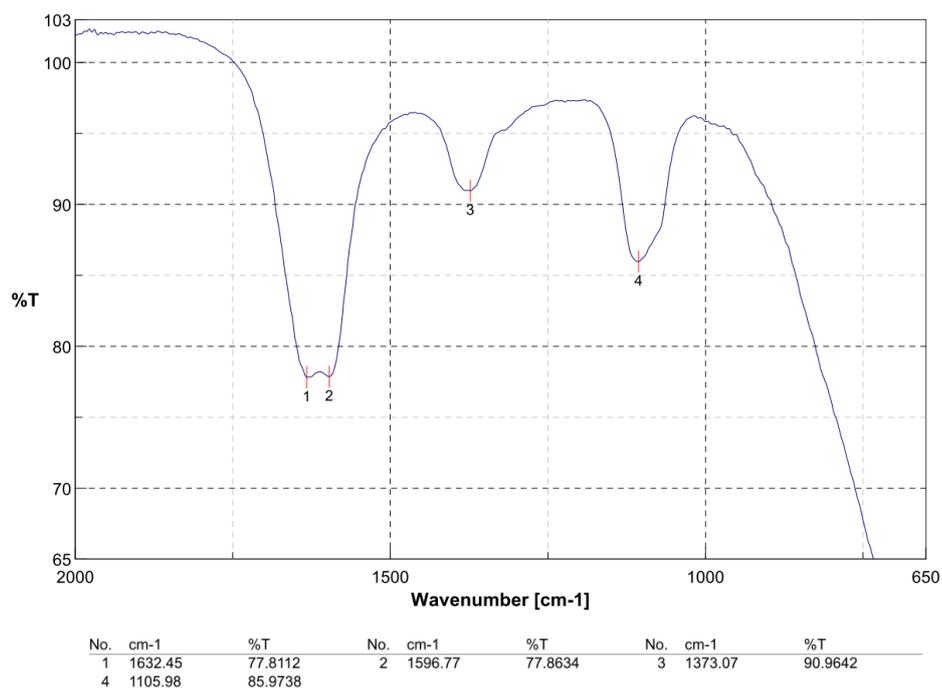
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3396.03	85.3277	2	3255.25	88.4104	3	3203.18	88.5919
4	2974.66	96.3575	5	1605.45	56.0905	6	1594.84	55.8442
7	1434.78	91.4184	8	1409.71	78.8785	9	1372.1	64.9697
10	1343.18	68.0307	11	1279.54	91.0447	12	1241.93	94.3182
13	1108.87	47.9418	14	1065.48	58.0358	15	995.089	83.2236
16	922.771	84.9522	17	885.166	91.3603	18	821.527	84.8378
19	718.354	71.8642						

**Abb. 2-69:** IR-Spektrum des Feststoffs aus der Lösung des Ansatzes Tart-2. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## c Ansatz Tart-3 und Tart-4

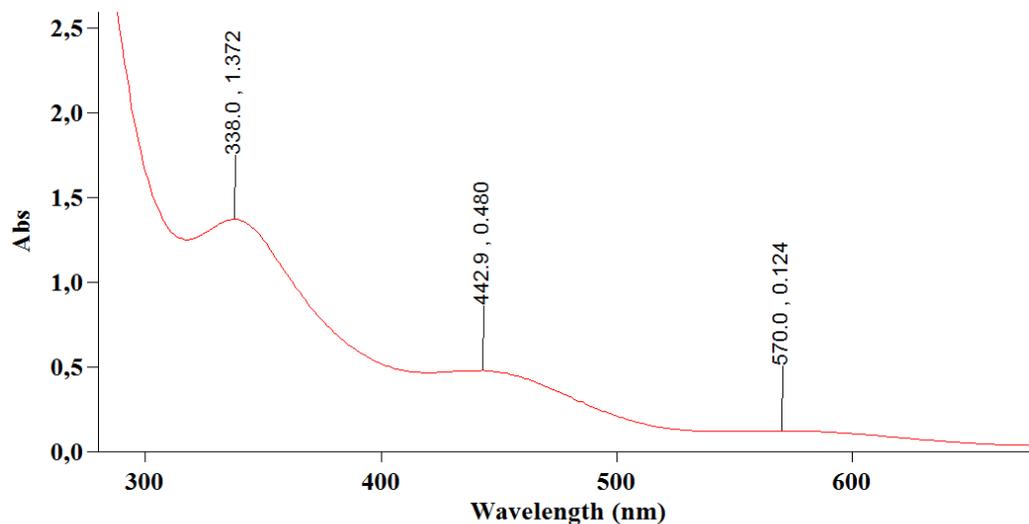


**Abb. 2-70:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

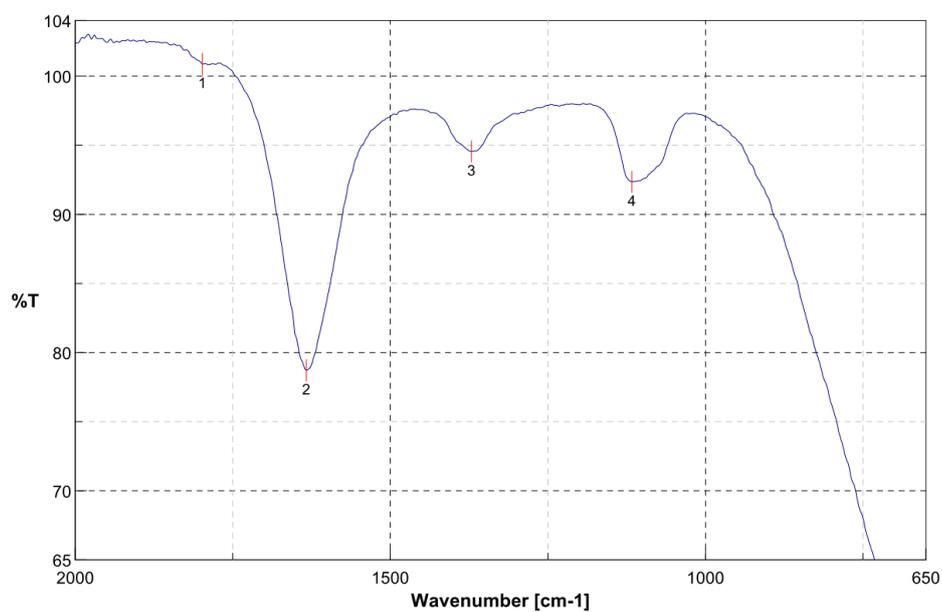


**Abb. 2-71:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## d Ansatz Tart-5

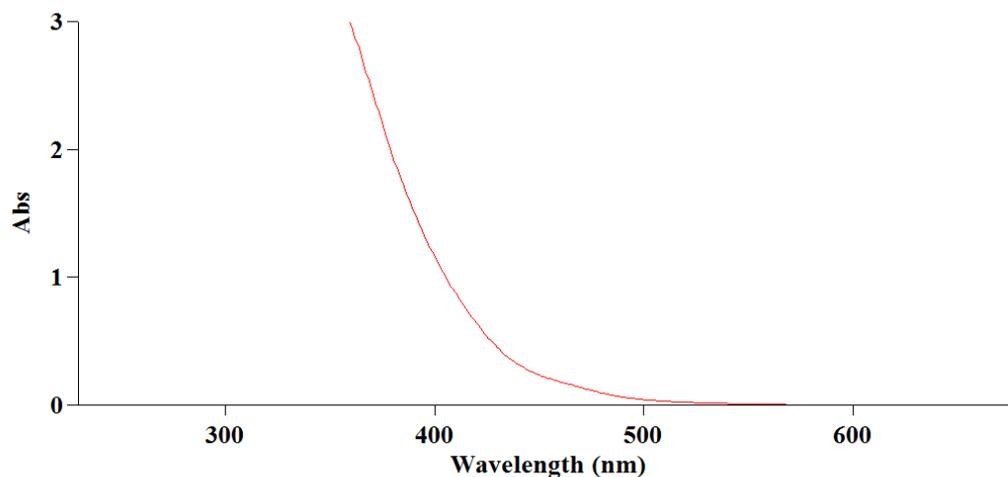


**Abb. 2-72:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

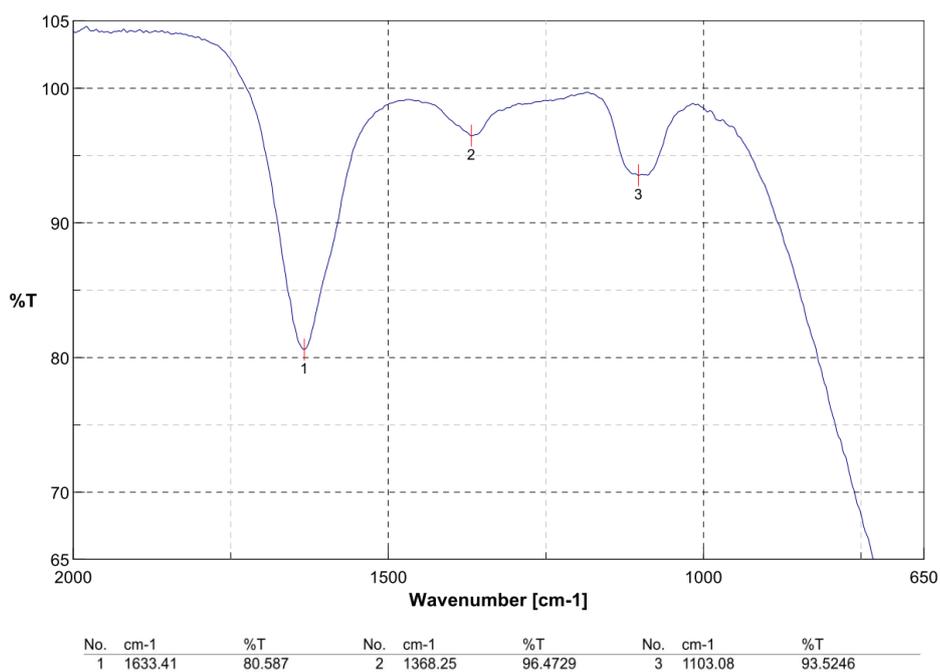


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1798.3	100.87	2	1633.41	78.7215	3	1371.14	94.54
4	1116.58	92.3567						

**Abb. 2-73:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

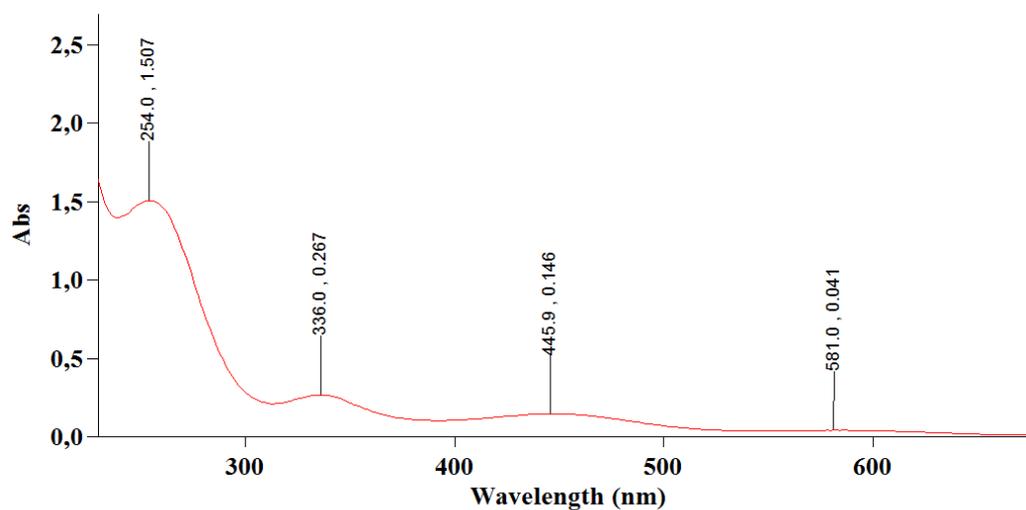


**Abb. 2-74:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach einem Monat Lagerung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

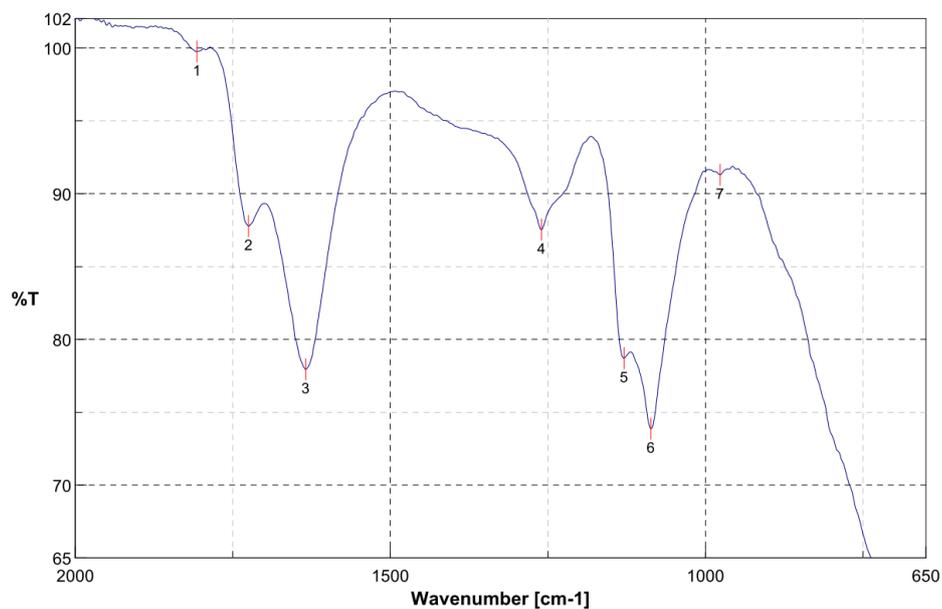


**Abb. 2-75:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach einem Monat Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## e Ansatz Tart-6

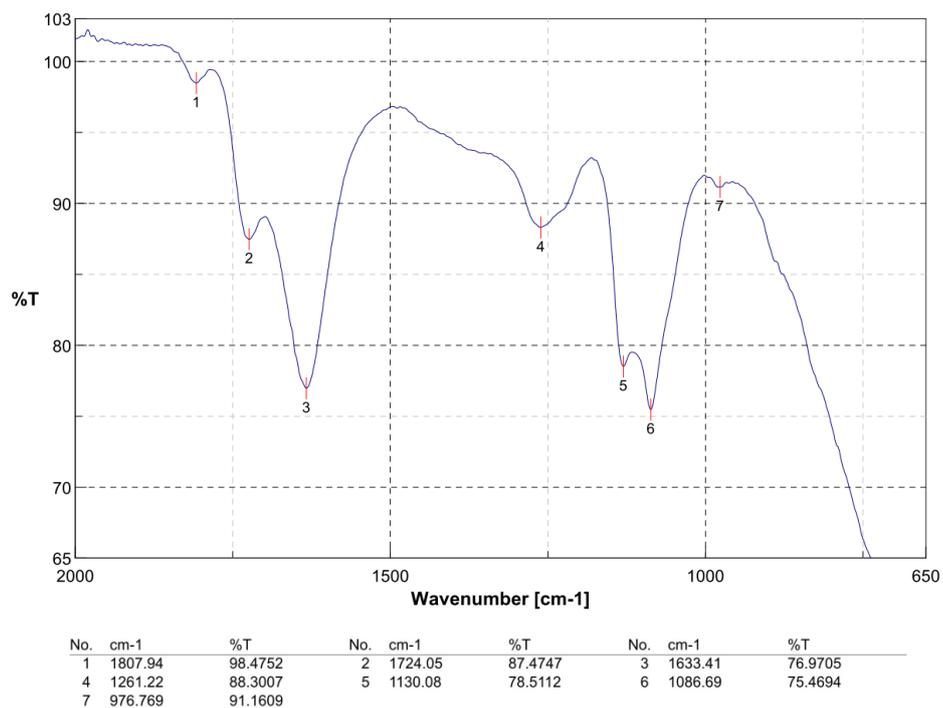


**Abb. 2-76:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung des Ansatzes Tart-6. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



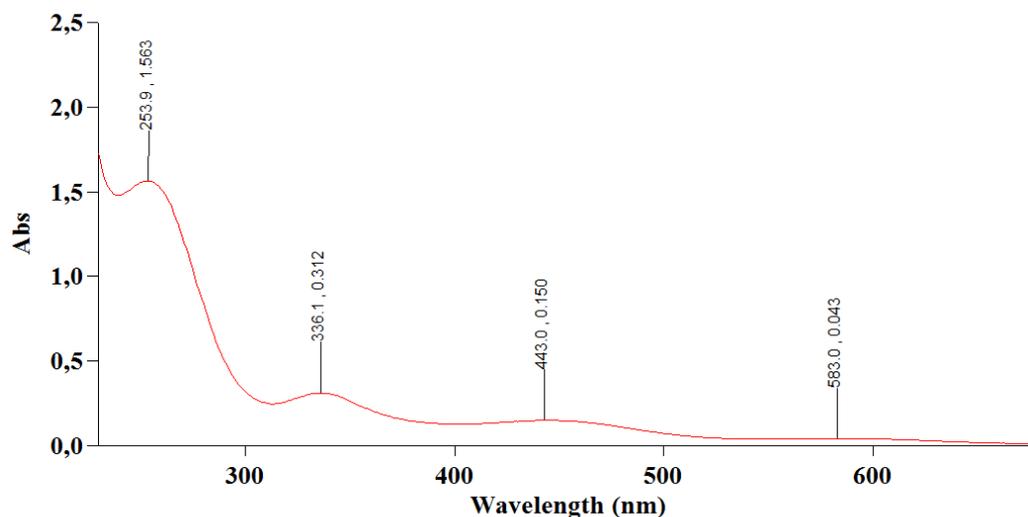
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1806.97	99.7473	2	1725.01	87.7843	3	1634.38	77.9554
4	1260.25	87.5308	5	1129.12	78.7117	6	1086.69	73.8727
7	976.769	91.2964						

**Abb. 2-77:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-6 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

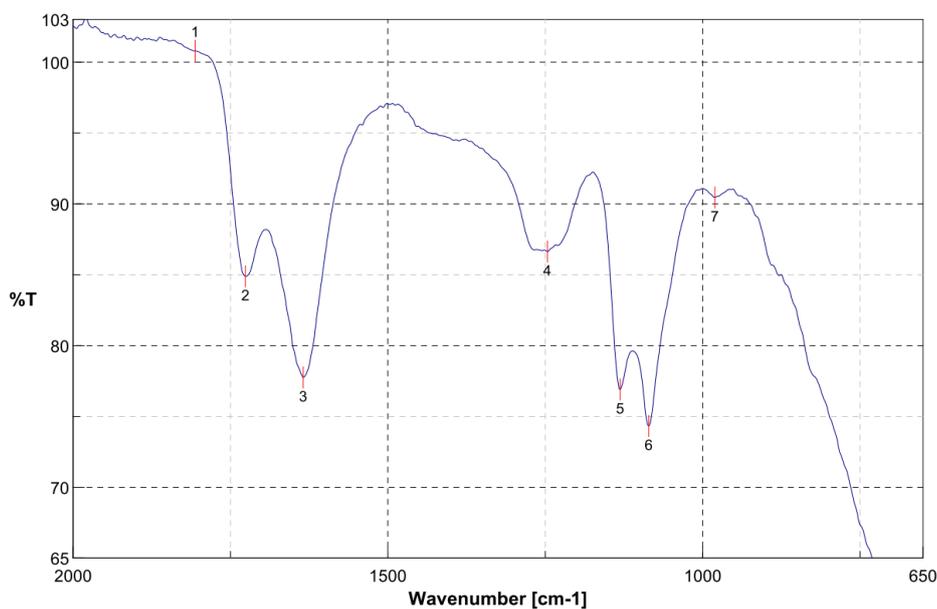


**Abb. 2-78:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-6 nach 24 h bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## f Ansatz Tart-7

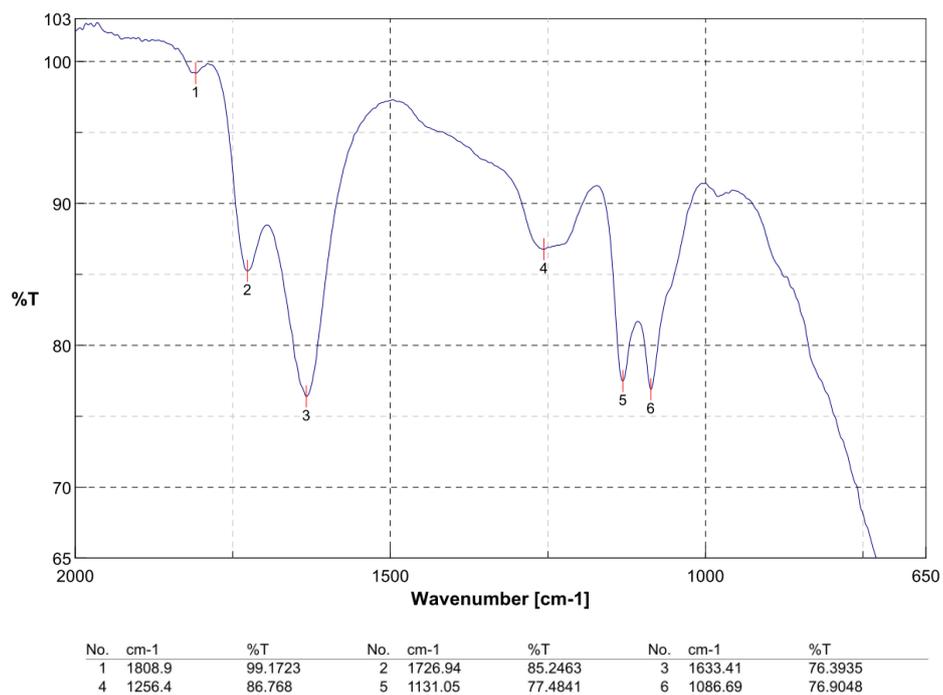


**Abb. 2-79:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung von Tart-7. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

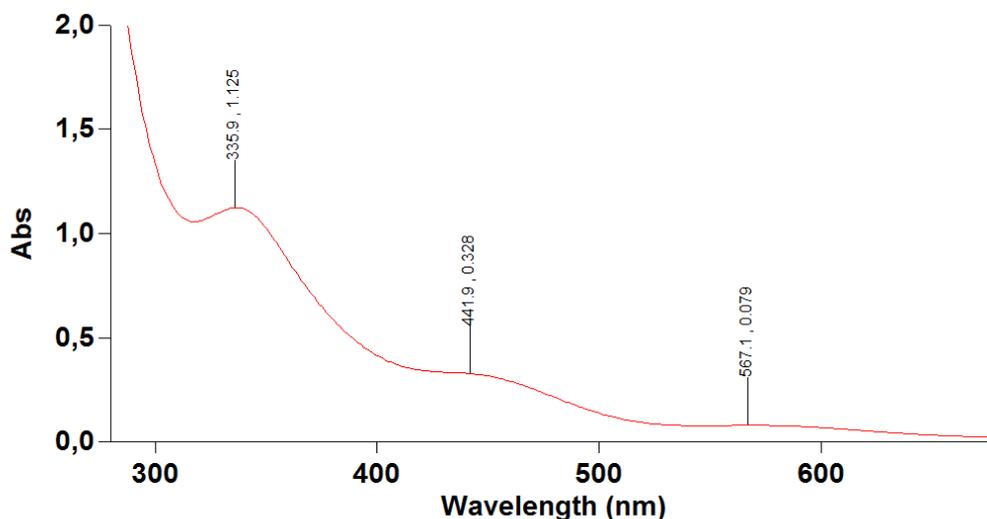


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1806.01	100.795	2	1725.98	84.8877	3	1634.38	77.7498
4	1246.75	86.6314	5	1131.05	76.901	6	1085.73	74.3237
7	980.625	90.452	8	658.571	53.7989			

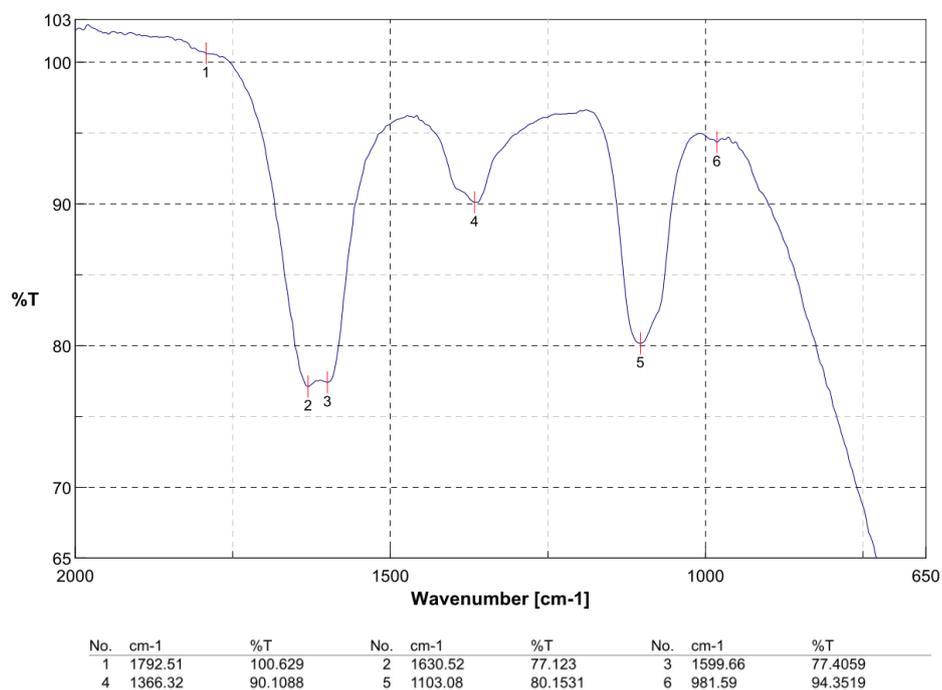
**Abb. 2-80:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-7 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



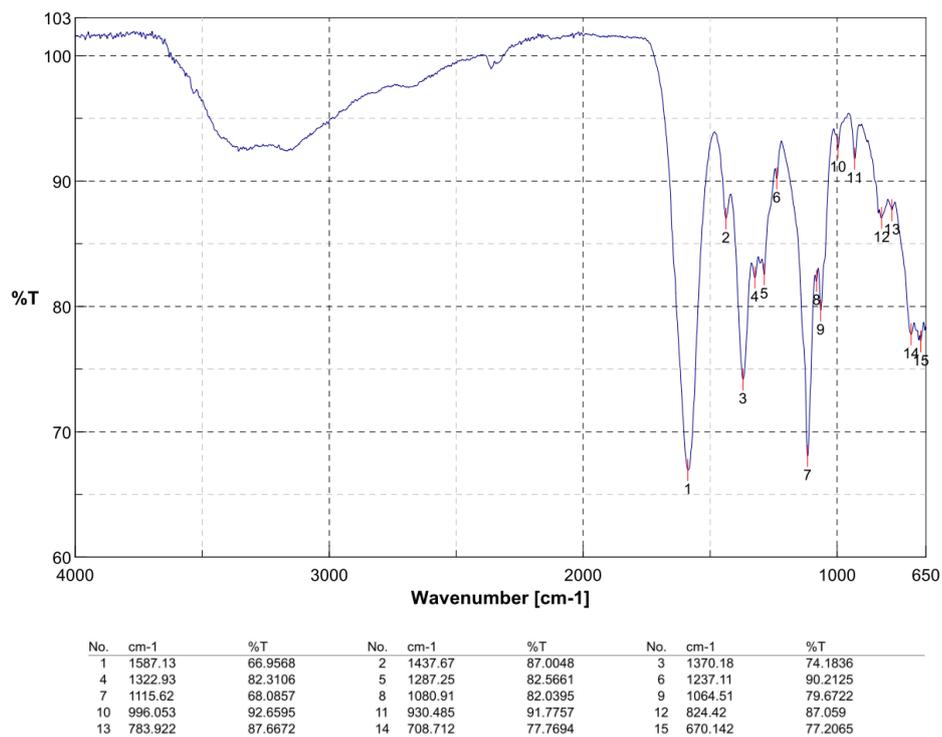
**Abb. 2-81:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-7 24 h nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

g *Ansatz Tart-8 und Tart-10*

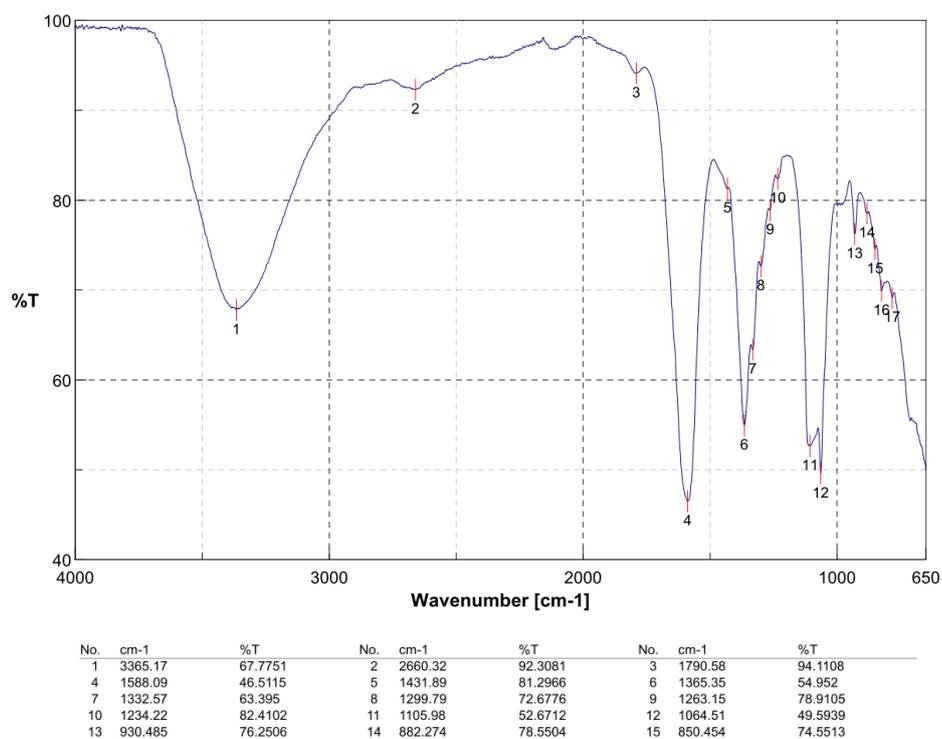
**Abb 2-82:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung des Ansatzes Tart-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



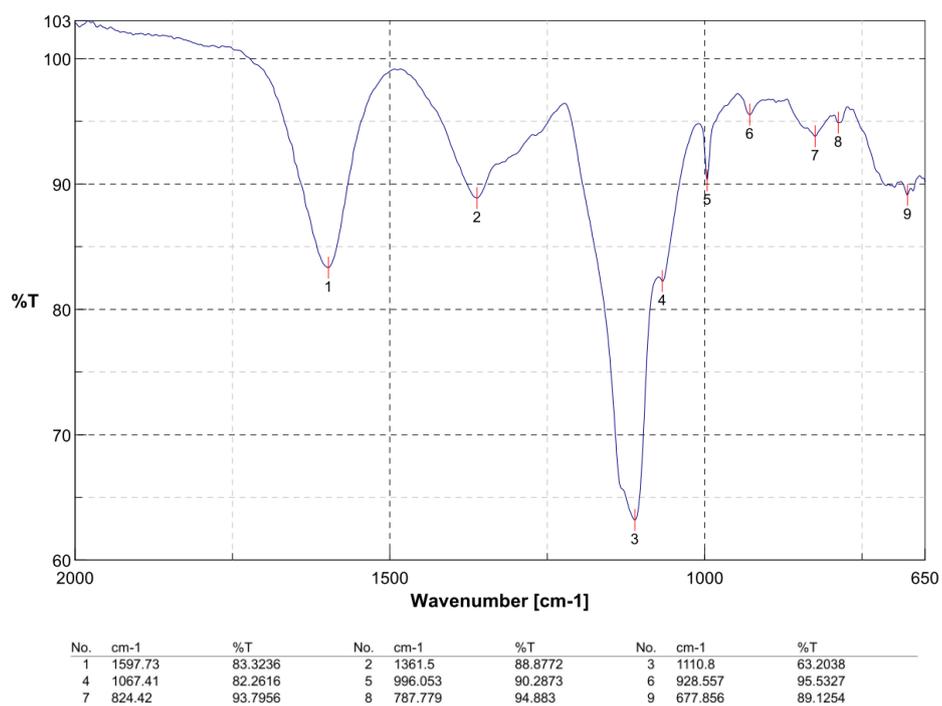
**Abb.2-83:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abb. 2-85:** IR-Spektrum des getrockneten Bodensatzes aus den Ansätzen Tart-8 und Tart-10abc. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

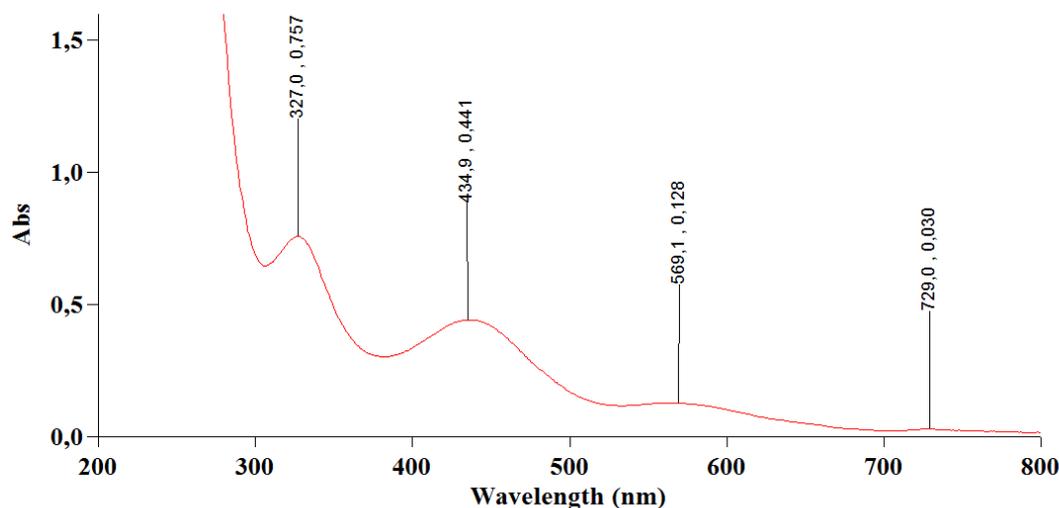


**Abb. 2-84:** IR-Spektrum des feuchten Bodensatzes aus den Ansätzen Tart-8 und Tart-10abc. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

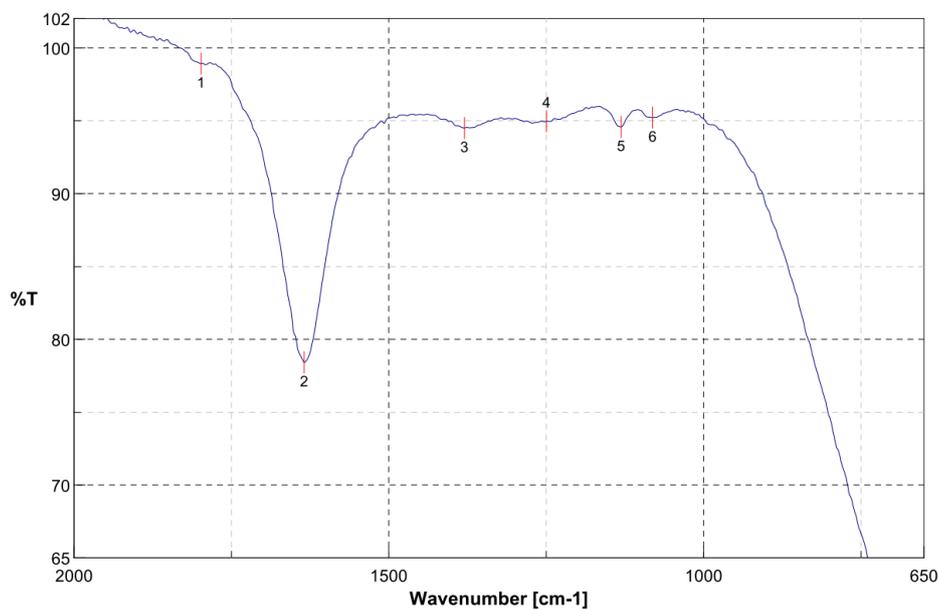


**Abb. 2-86:** IR-Spektrum des lyophilisierten Überstands des Ansatzes Tart-8. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## h Ansatz Tart-9



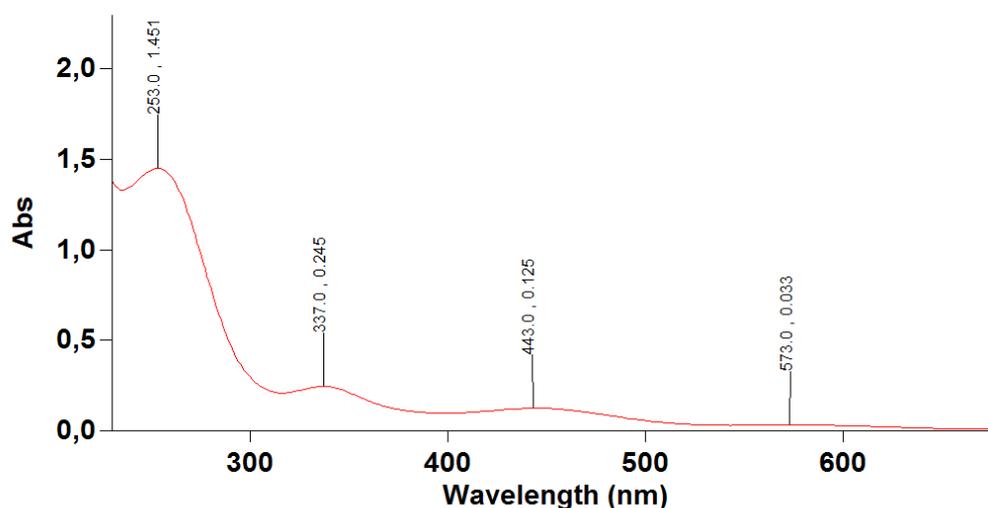
**Abb 2-87:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-9 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



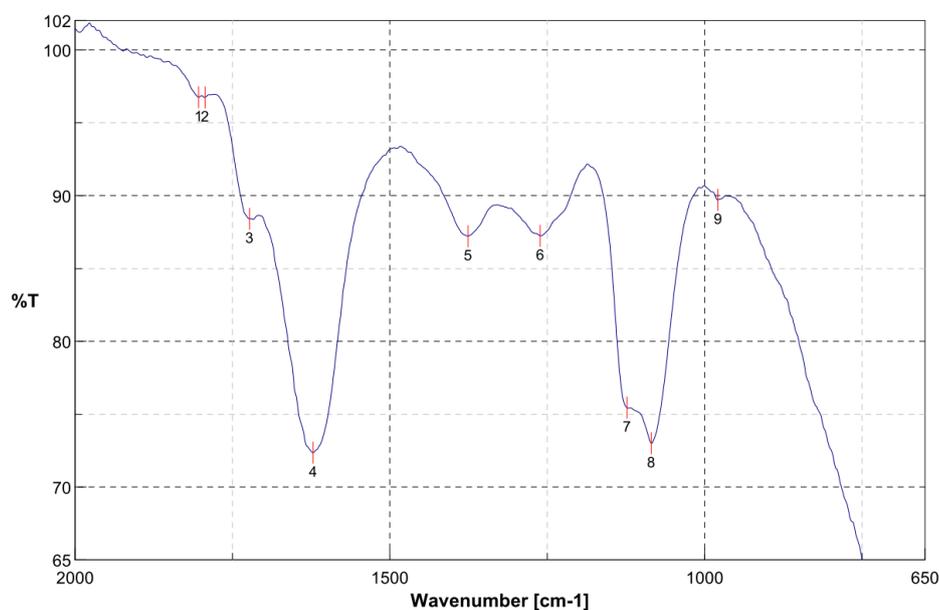
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1798.3	98.9226	2	1634.38	78.4232	3	1379.82	94.5015
4	1249.65	94.9587	5	1131.05	94.5803	6	1080.91	95.222

**Abb. 2-88:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-9 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## i Ansatz Tart-10

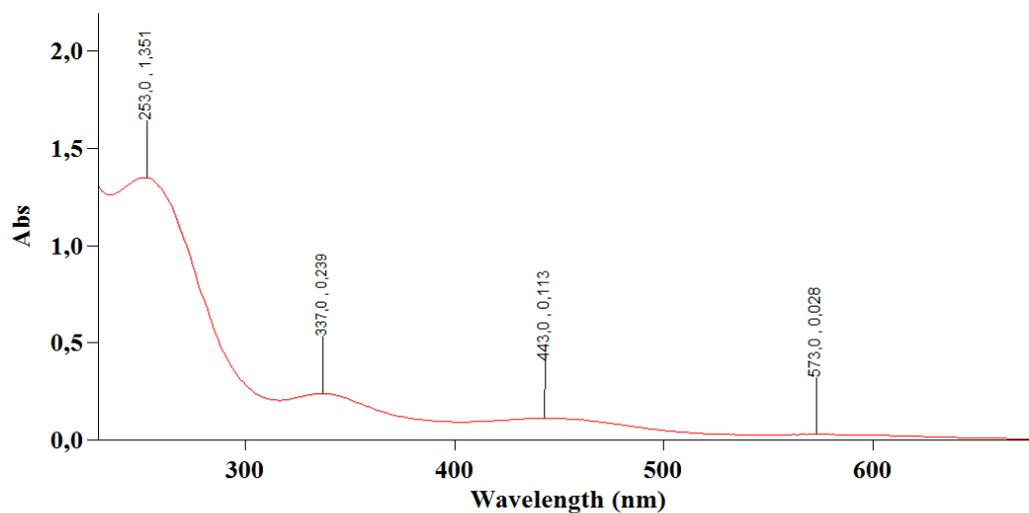


**Abb. 2-90:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

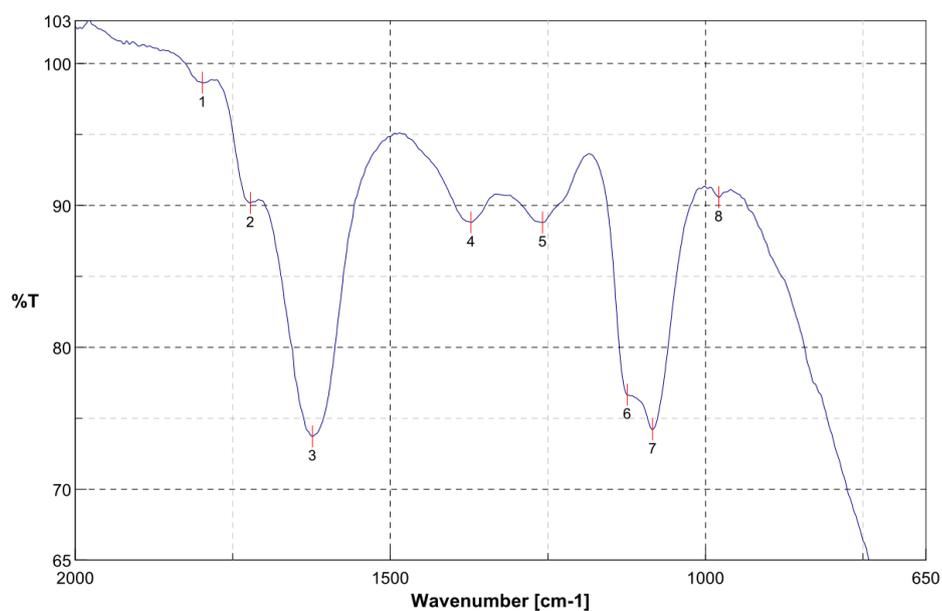


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1804.08	96.7539	2	1793.47	96.7381	3	1723.09	88.4108
4	1621.84	72.359	5	1375.96	87.2198	6	1261.22	87.2408
7	1123.33	75.4566	8	1084.76	73.0007	9	978.697	89.7015

**Abb. 2-89:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

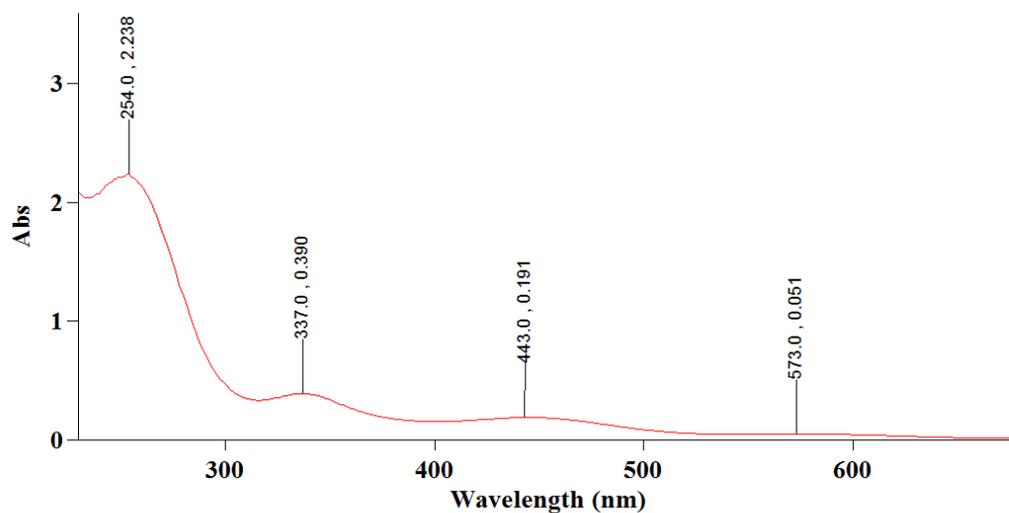


**Abb. 2-92:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

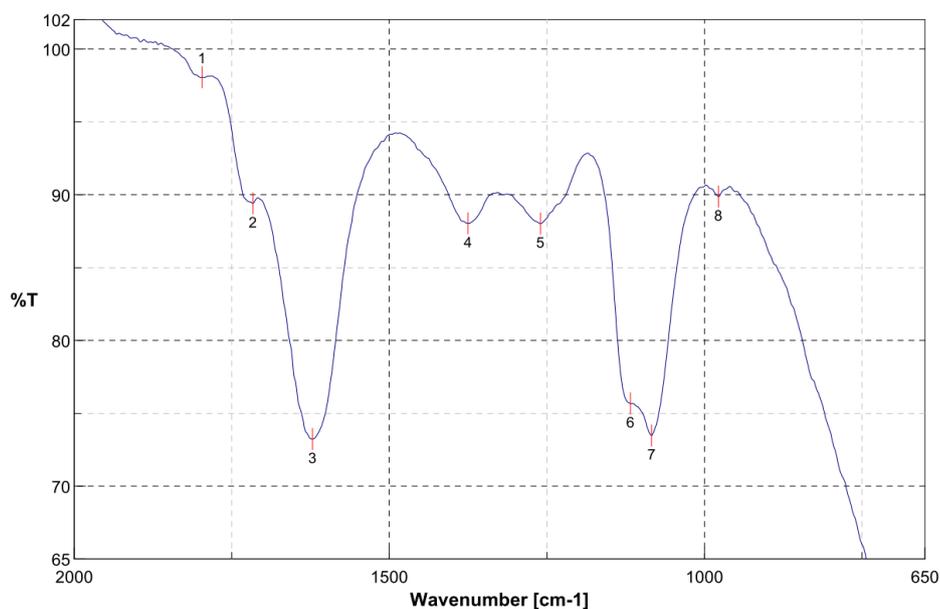


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1798.3	98.6491	2	1722.12	90.1661	3	1623.77	73.7237
4	1372.1	88.809	5	1258.32	88.8039	6	1124.3	76.6609
7	1083.8	74.2144	8	978.697	90.576			

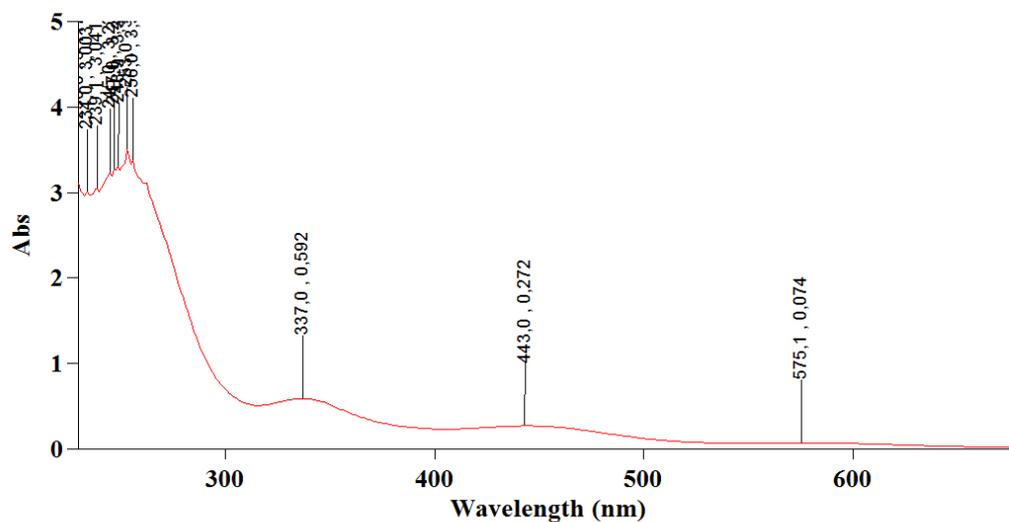
**Abb. 2-91:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



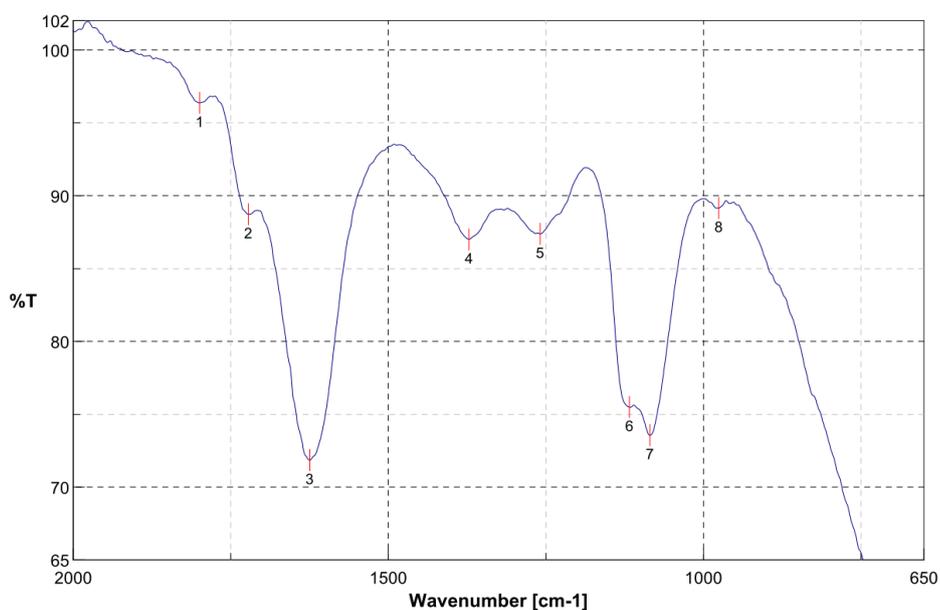
**Abb. 2-93:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-94:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

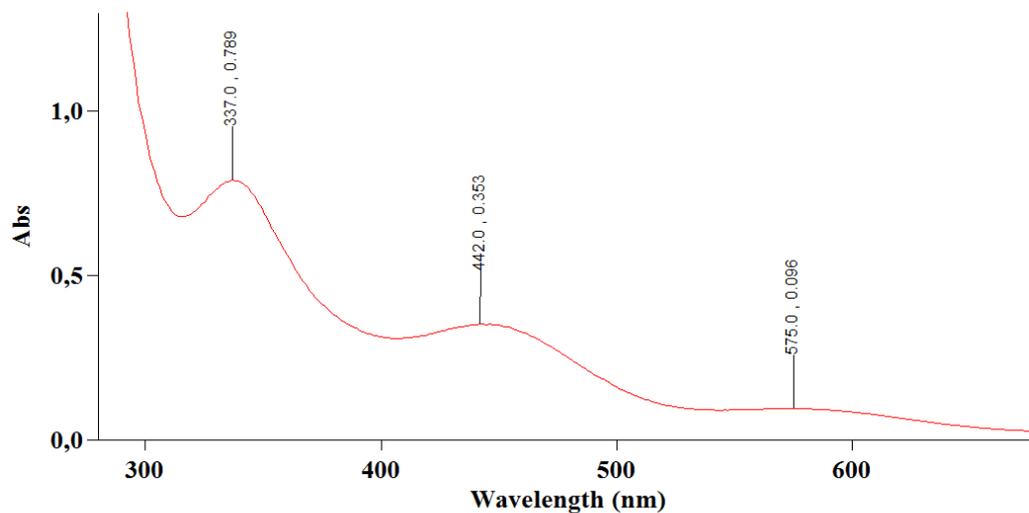


**Abb. 2-95:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

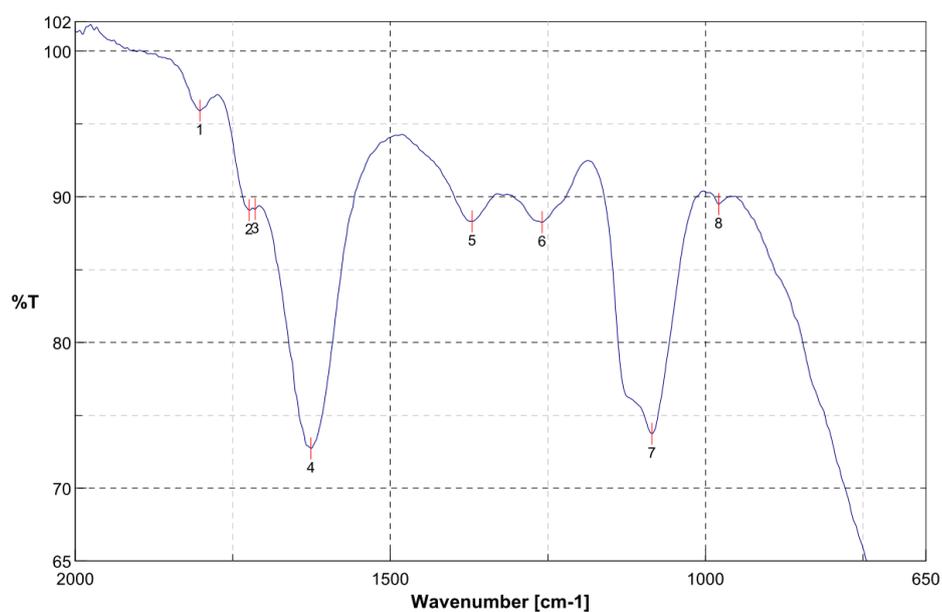


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1799.26	96.3729	2	1722.12	88.7221	3	1624.73	71.8526
4	1372.1	87.0052	5	1259.29	87.3872	6	1117.55	75.495
7	1084.76	73.566	8	975.804	89.1558			

**Abb. 2-96:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

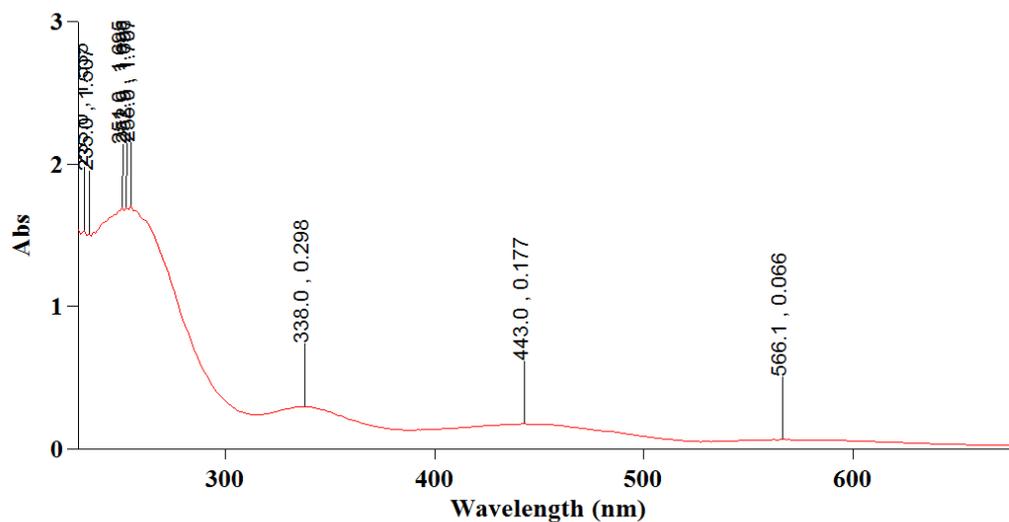


**Abb. 2-97:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

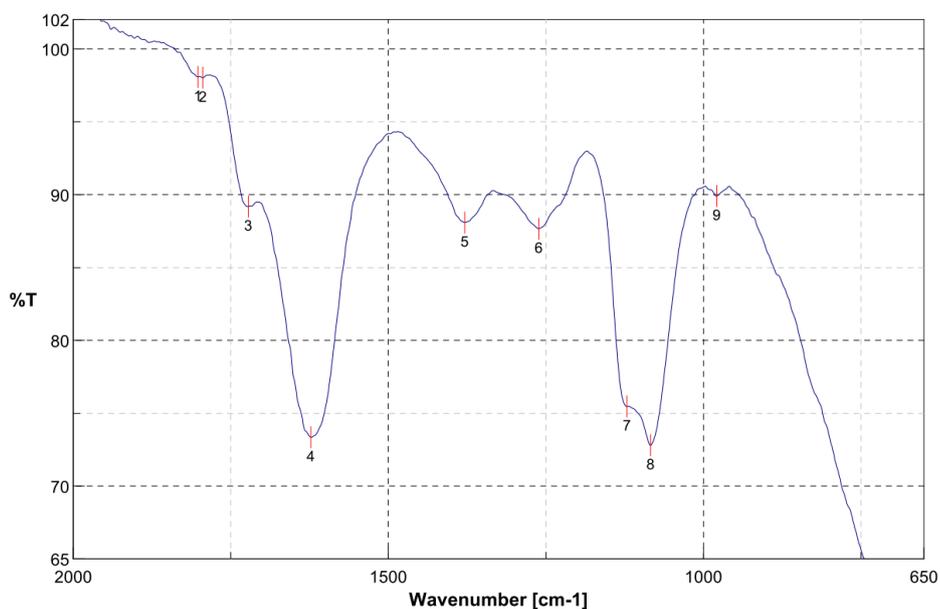


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1802.15	95.902	2	1724.05	89.0807	3	1714.41	89.1563
4	1625.7	72.7287	5	1370.18	88.3123	6	1259.29	88.2606
7	1084.76	73.7464	8	978.697	89.4993	9	657.607	51.3212

**Abb. 2-98:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

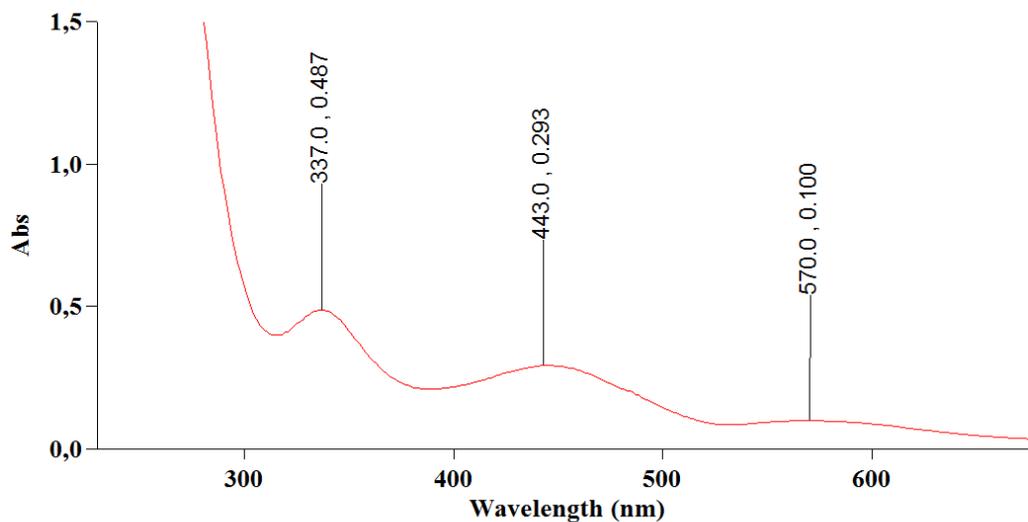


**Abb. 2-99:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

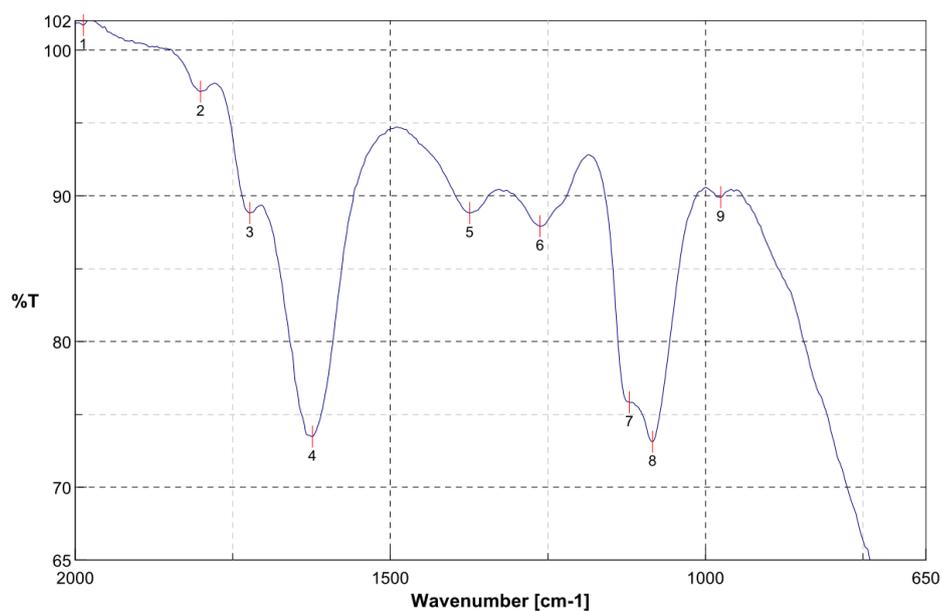


No.	$\text{cm}^{-1}$	%T	No.	$\text{cm}^{-1}$	%T	No.	$\text{cm}^{-1}$	%T
1	1802.15	98.0785	2	1794.44	98.0134	3	1722.12	89.1915
4	1622.8	73.354	5	1378.85	88.0816	6	1261.22	87.6558
7	1121.4	75.4728	8	1083.8	72.8021	9	978.697	89.9034

**Abb. 2-100:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

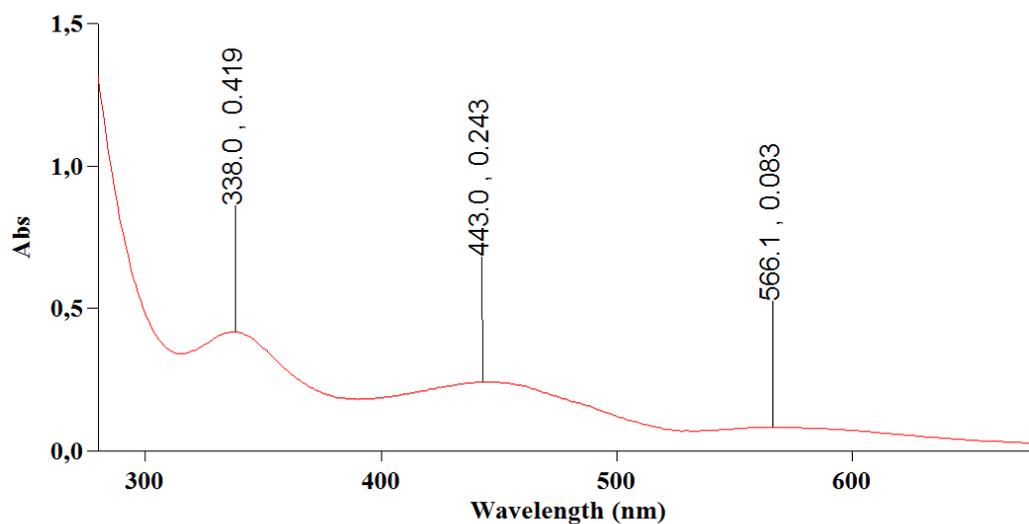


**Abb. 2-101:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

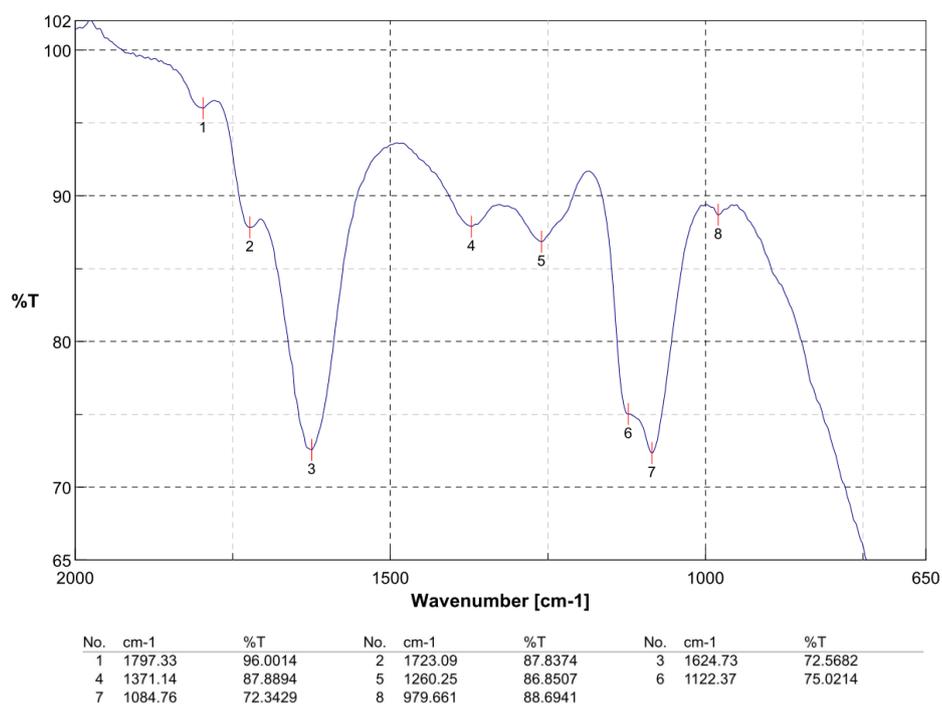


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1987.29	101.715	2	1801.19	97.1537	3	1723.09	88.827
4	1623.77	73.4806	5	1374.03	88.8264	6	1262.18	87.9119
7	1120.44	75.835	8	1083.8	73.1325	9	975.804	89.9024

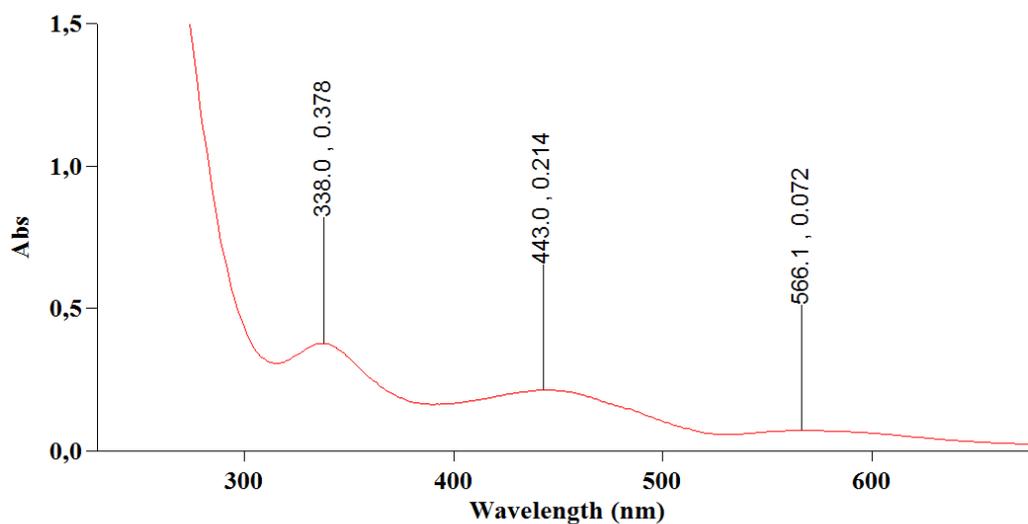
**Abb. 2-102:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



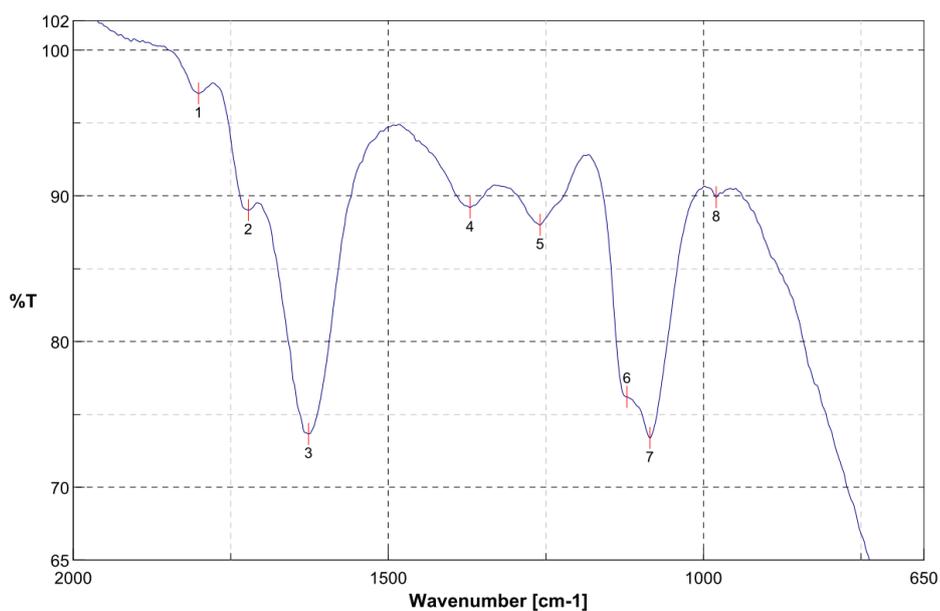
**Abb. 2-103:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-104:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

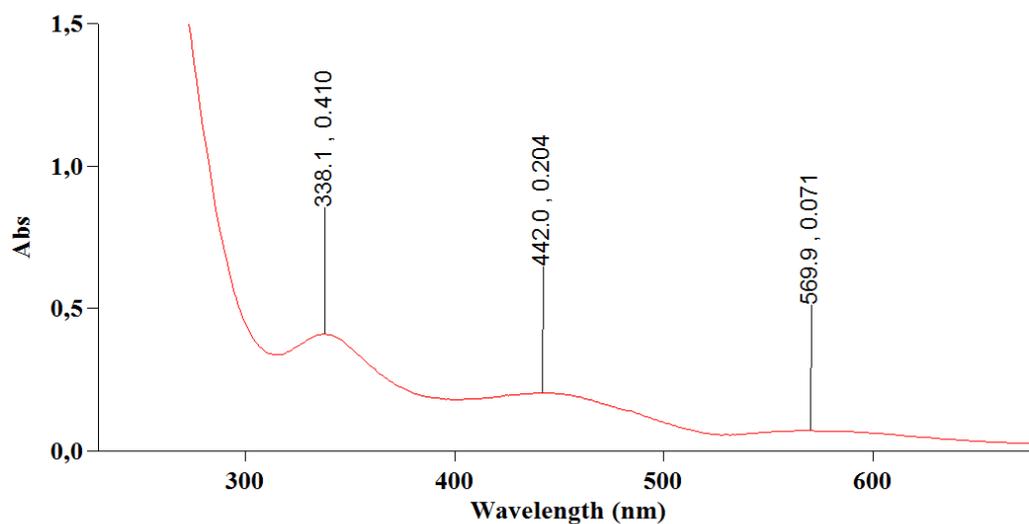


**Abb 2-106:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

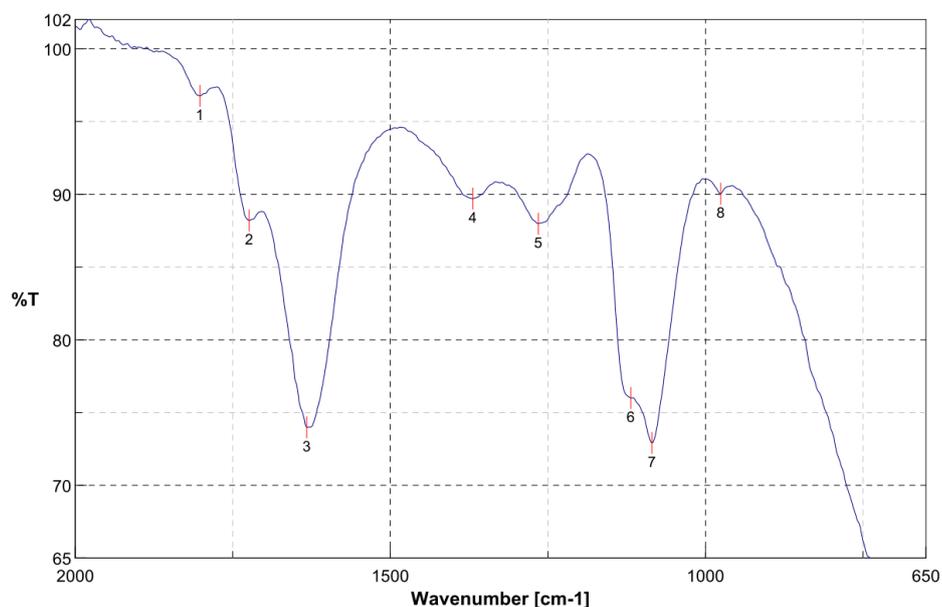


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1801.19	97.0247	2	1722.12	89.0153	3	1626.66	73.669
4	1370.18	89.2086	5	1259.29	88.0034	6	1121.4	76.2103
7	1084.76	73.389	8	979.661	89.9068			

**Abb. 2-105:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

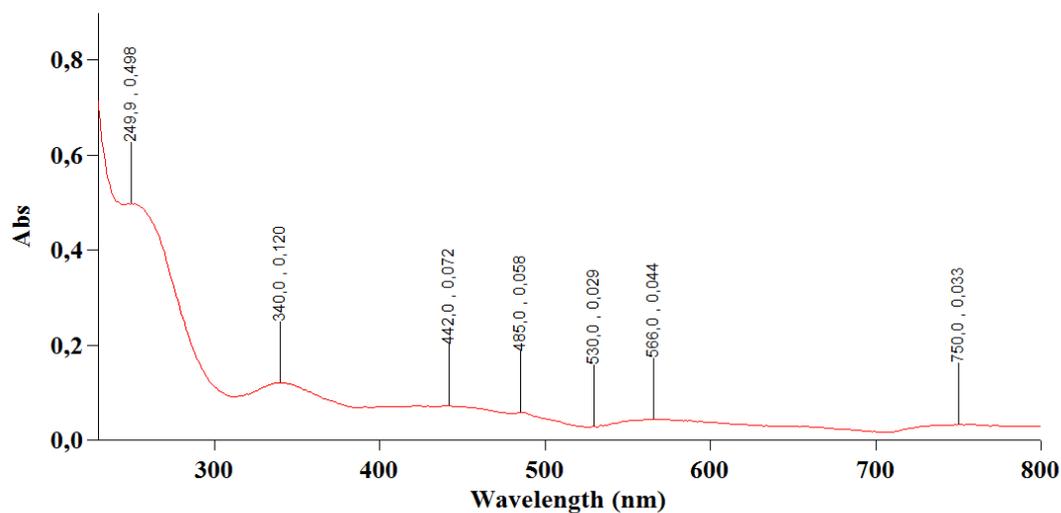


**Abb. 2-107:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

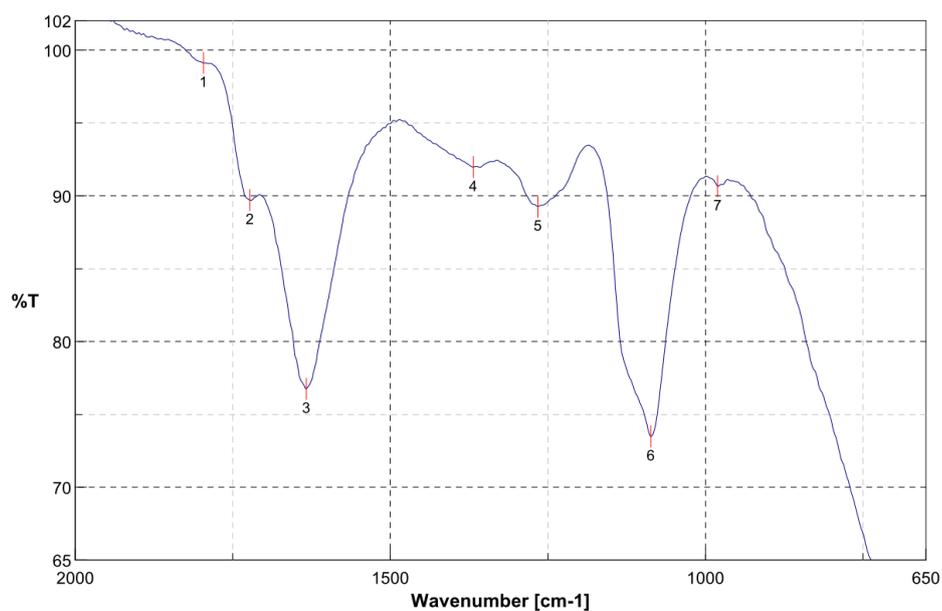


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1802.15	96.7628	2	1724.05	88.2023	3	1632.45	73.9905
4	1369.21	89.7074	5	1265.07	87.983	6	1118.51	76.0047
7	1084.76	72.9215	8	975.804	90.0473			

**Abb. 2-108:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

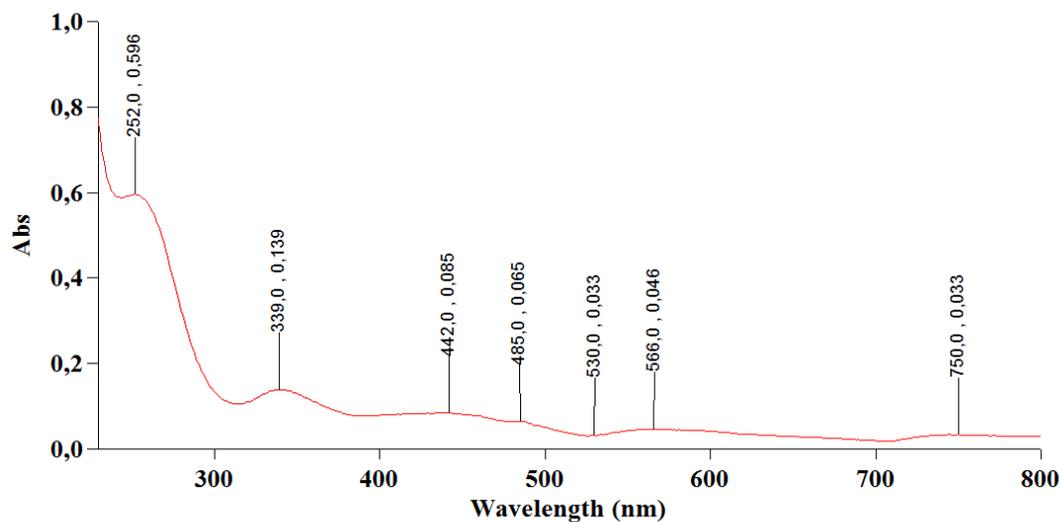


**Abb. 2-110:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

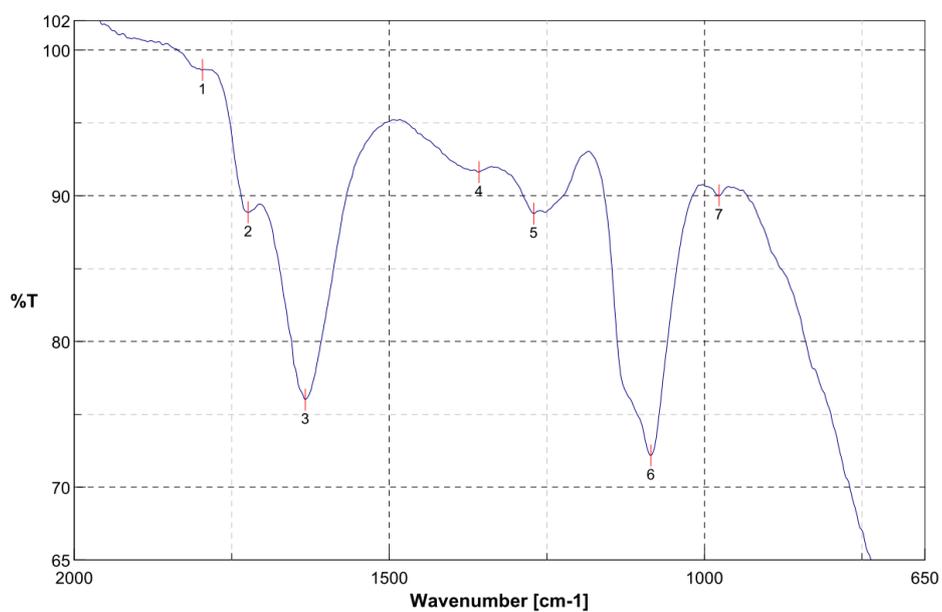


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1796.37	99.1156	2	1723.09	89.7066	3	1633.41	76.7595
4	1368.25	91.9764	5	1266.04	89.2681	6	1086.69	73.4909
7	980.625	90.6598						

**Abb. 2-109:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

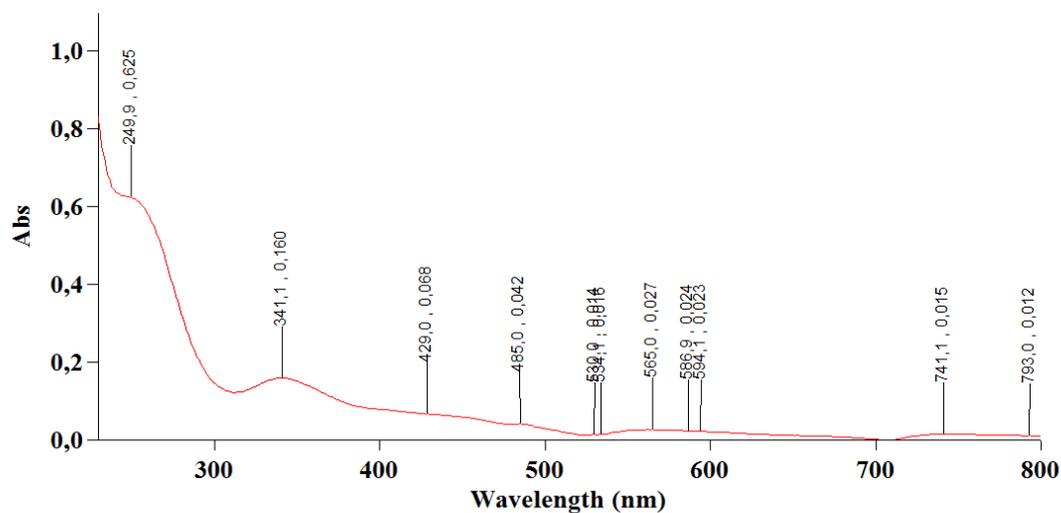


**Abb. 2-111:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

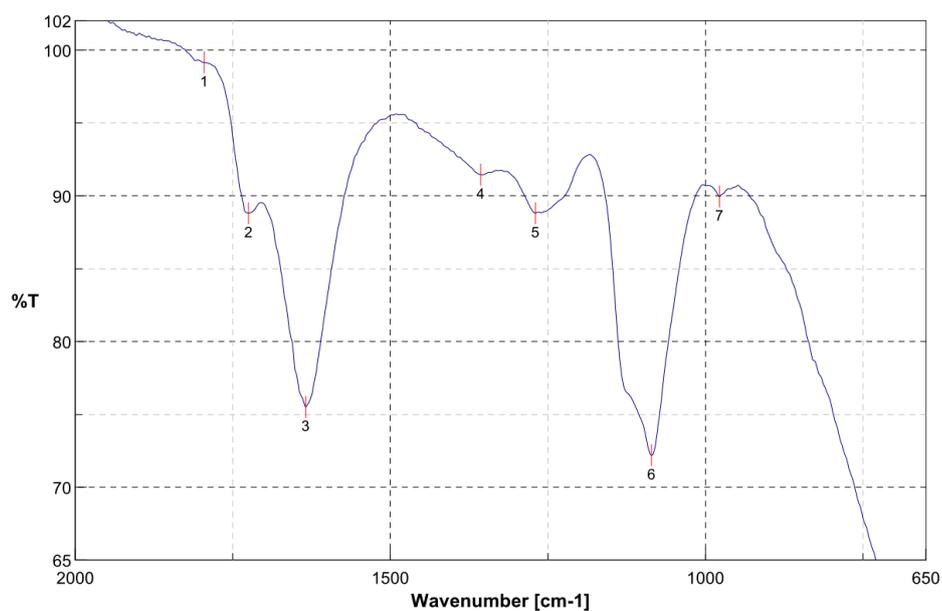


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1796.37	98.6313	2	1724.05	88.8616	3	1633.41	76.0092
4	1357.64	91.6269	5	1270.86	88.7765	6	1084.76	72.184
7	976.769	90.0238	8	659.536	52.9701			

**Abb. 2-112:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

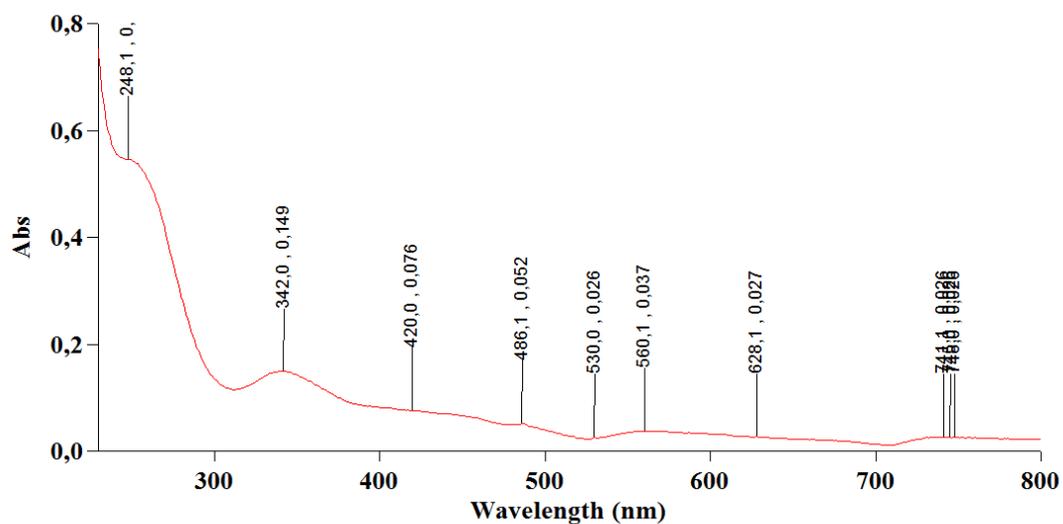


**Abb. 2-114:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

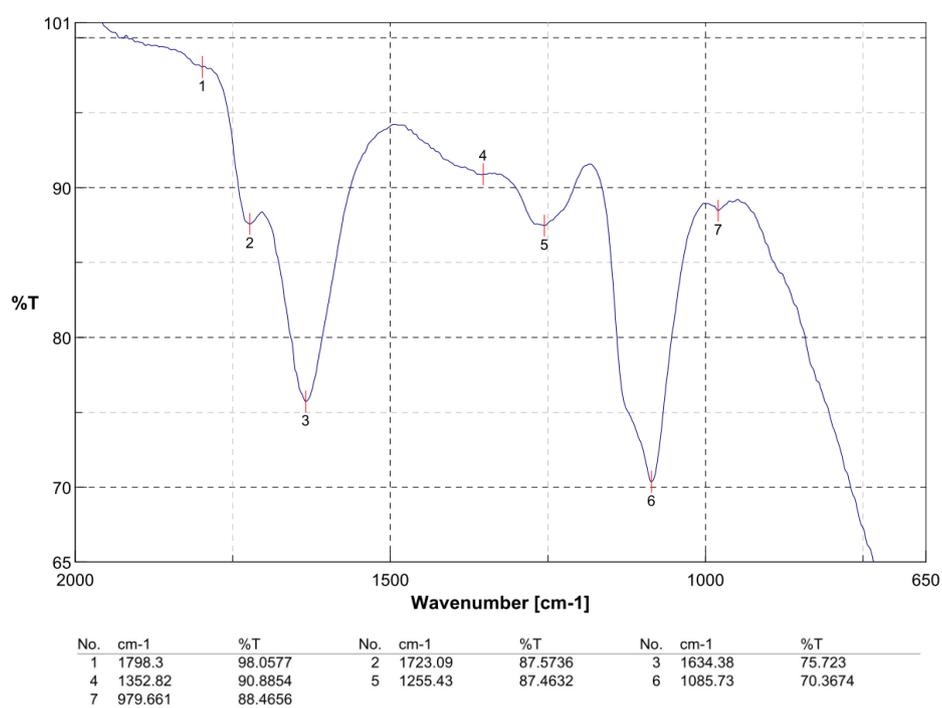


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	1795.4	99.1451	2	1725.01	88.8112	3	1634.38	75.5213
4	1356.68	91.4539	5	1269.9	88.8036	6	1085.73	72.1913
7	977.733	89.9479	8	653.75	53.4293			

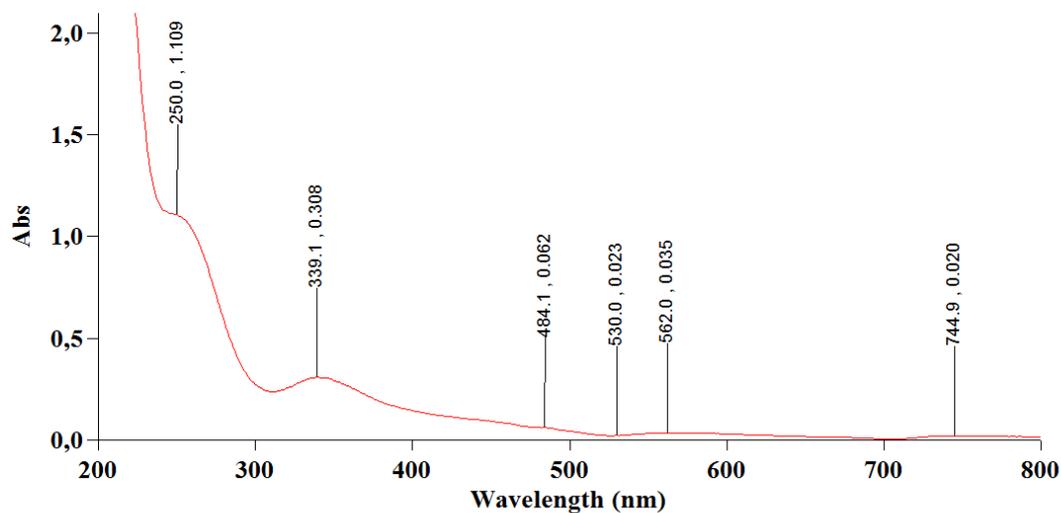
**Abb. 2-113:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .



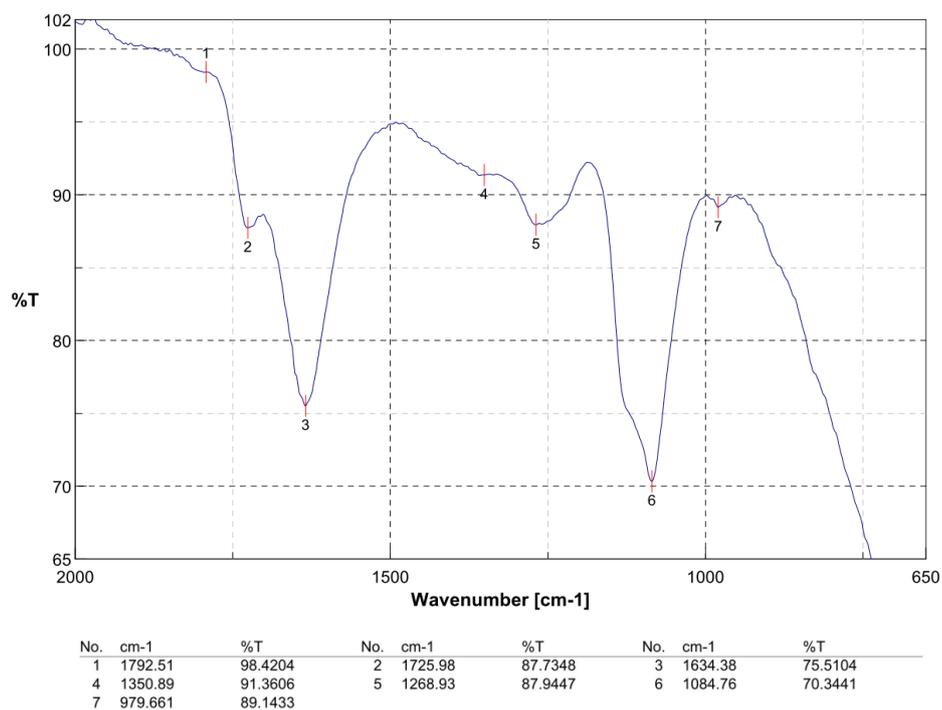
**Abb. 2-115:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-116:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

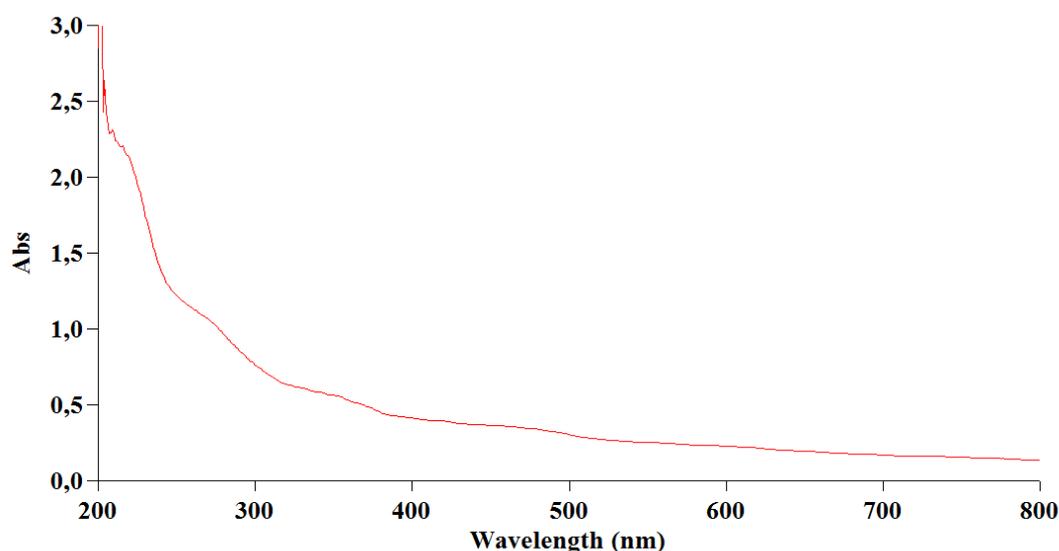


**Abb. 2-117:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

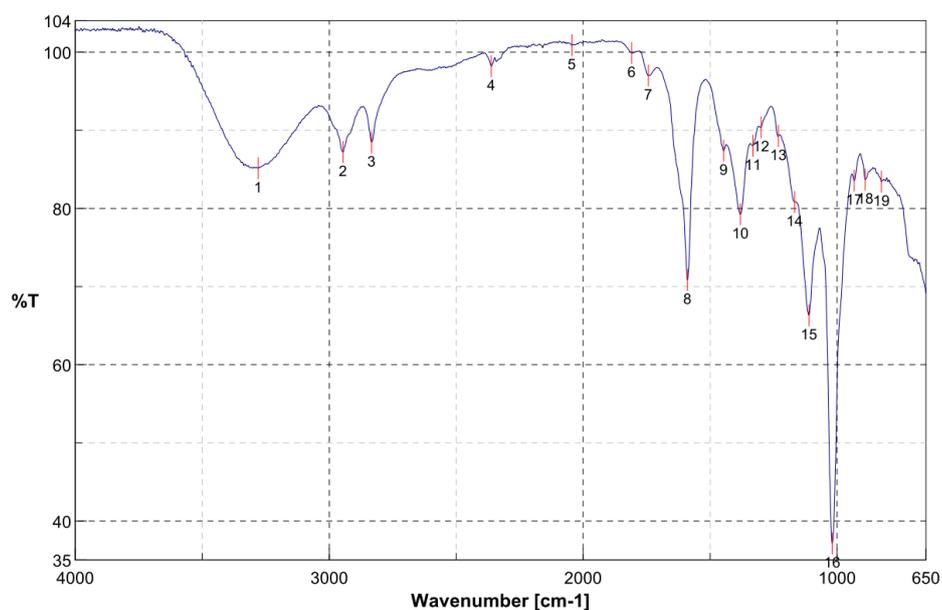


**Abb. 2-118:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## j Ansatz Tart-11

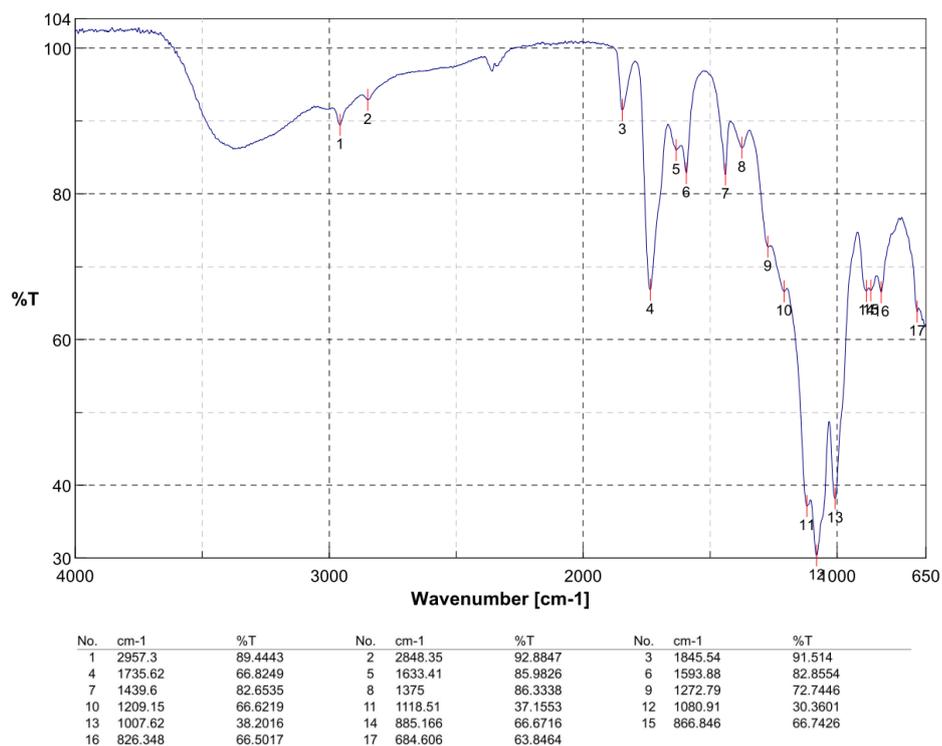


**Abb. 2-119:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-11 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



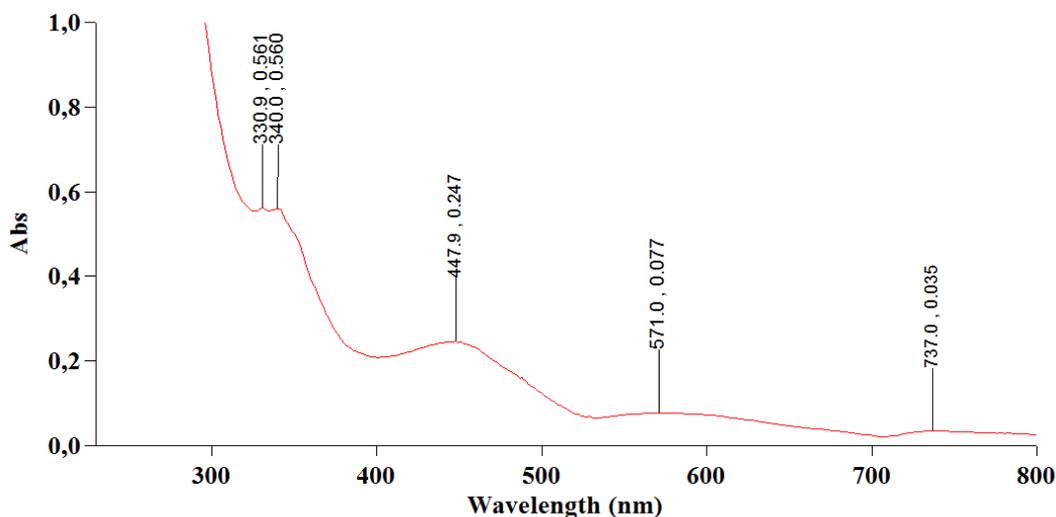
No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3279.36	85.1384	2	2945.73	87.2063	3	2832.92	88.4543
4	2361.41	98.2099	5	2044.17	100.901	6	1808.9	99.8892
7	1743.33	97.0107	8	1589.06	70.8638	9	1446.35	87.3789
10	1380.78	79.2412	11	1331.61	88.0266	12	1299.79	90.3705
13	1231.33	89.2711	14	1167.69	80.8104	15	1110.8	66.3065
16	1019.19	37.1285	17	932.414	83.55	18	889.023	83.7062
19	825.384	83.4239						

**Abb. 2-120:** IR-Spektrum des dunkelbraunen Bodensatzes des Ansatzes Tart-11. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

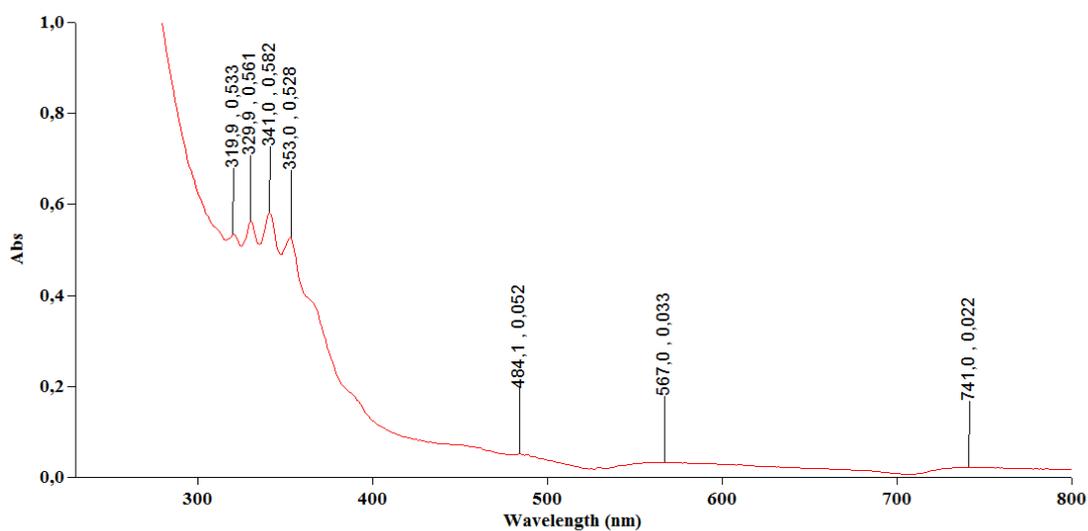


**Abb. 2-121:** IR-Spektrum des rötlichen Bodensatzes des Ansatzes Tart-11. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

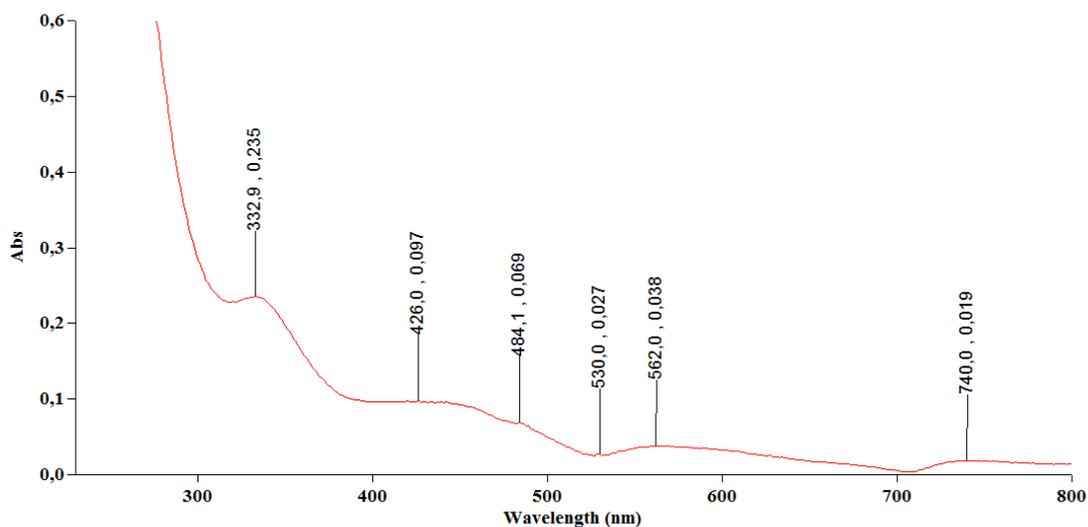
## k Ansatz Tart-12



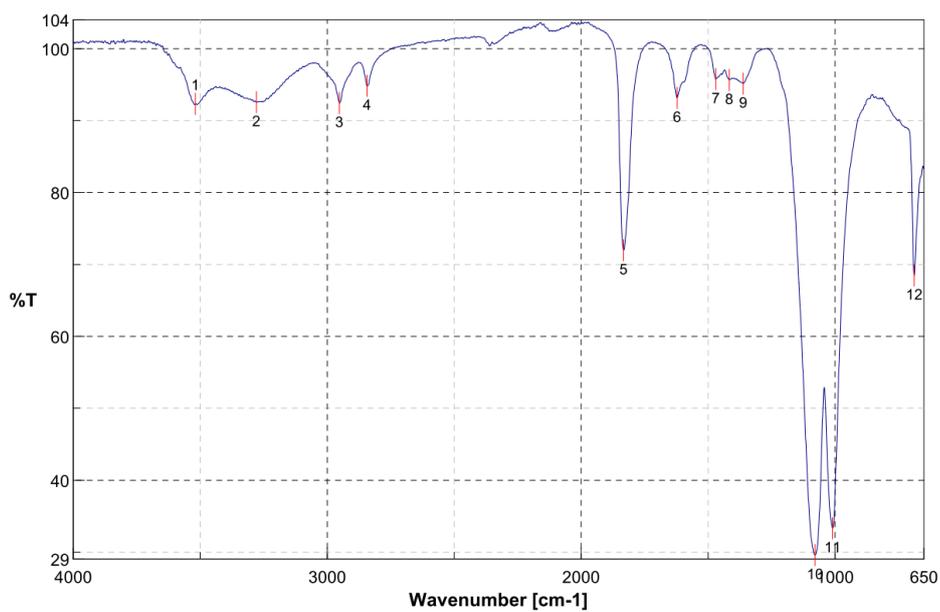
**Abb. 2-122:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-12 nach NO-Einleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-123:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-12 nach Ausfällung des Feststoffs. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Abb. 2-124:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Feststoffs aus Tart-12. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

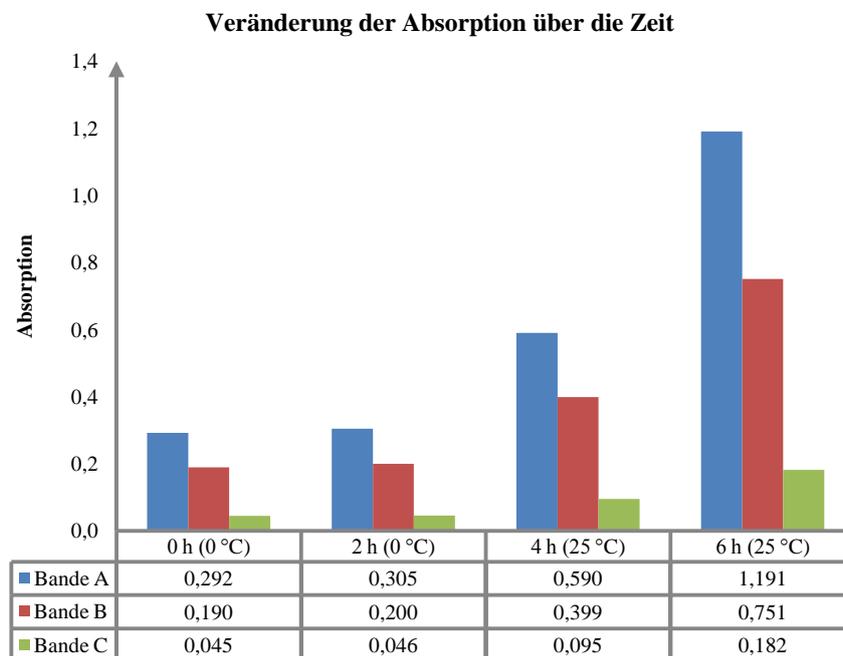


No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3518.49	92.3365	2	3278.39	92.5763	3	2951.52	92.4706
4	2842.56	94.8333	5	1833.01	71.9626	6	1621.84	93.1567
7	1469.49	95.7917	8	1416.46	95.6508	9	1361.5	95.1717
10	1078.98	29.5775	11	1009.55	33.304	12	688.463	68.4759

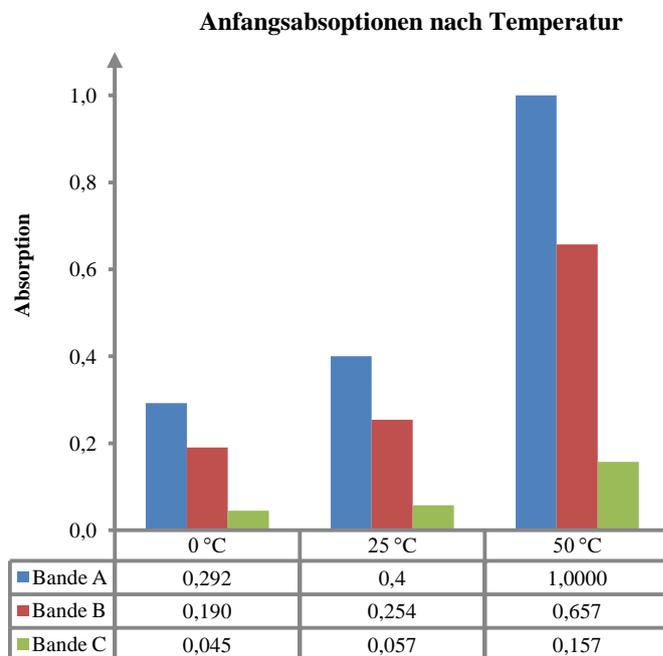
**Abb 2-125:** IR-Spektrum des rotviolettten Feststoffs aus Ansatz Tart-12. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5.4 Untersuchung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung

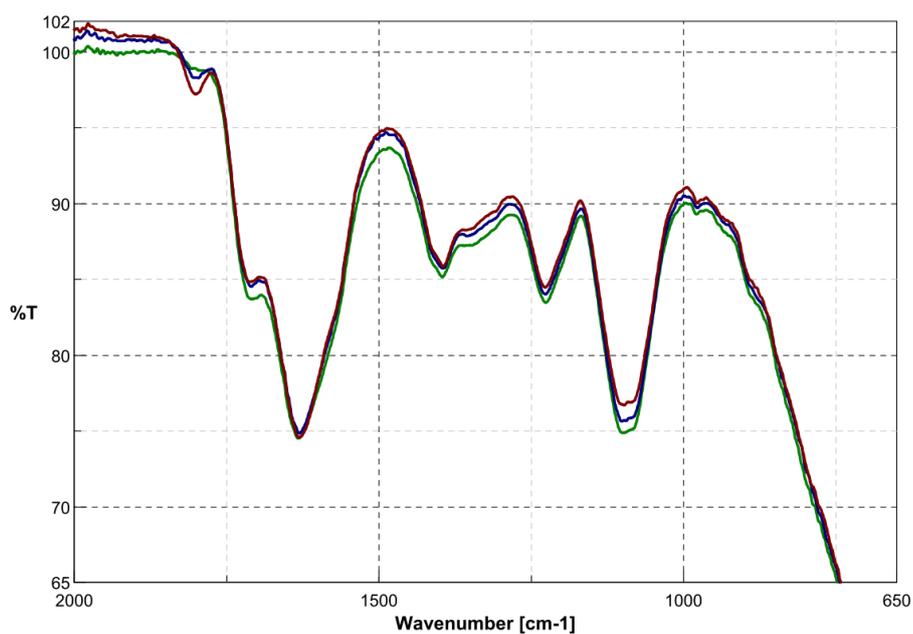
a Zeit- und Temperaturabhängigkeit für den  $[Fe^{II}(H_xcit)_y(NO)]^z$ -Komplex



**Abb. 2-126:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung mit den Daten von Ansatz Cit-9.

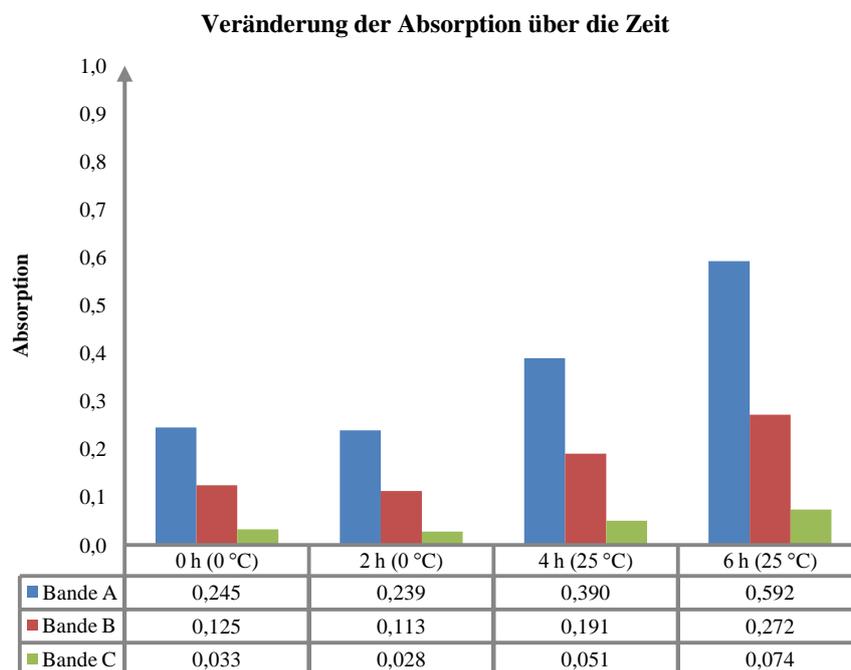


**Abb. 2-127:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit des ersten Absorptionswertes im UV/VIS-Spektrum. Für 0 °C wurde die Daten von Ansatz Cit-9a, für 25 °C die Daten von Ansatz Cit-7 und für 50 °C die Daten von Ansatz Cit-9c verwendet.

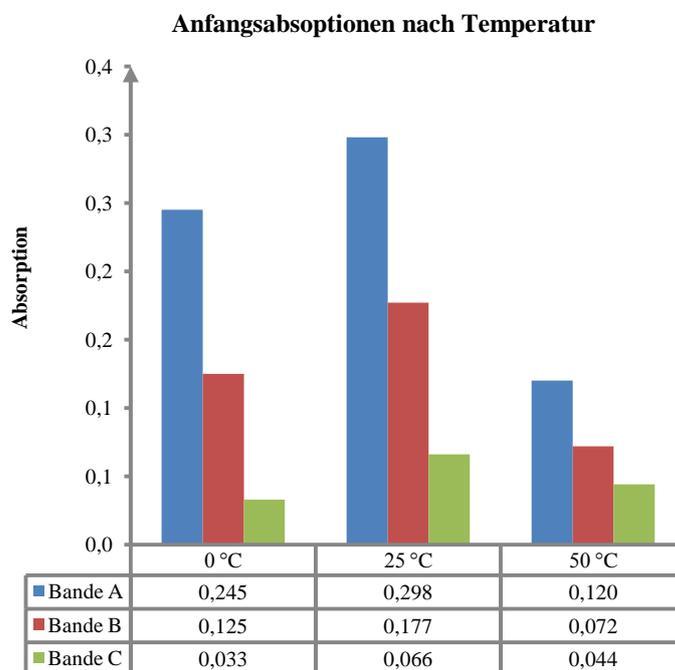


**Abb. 2-128:** Vergleichsspektrum der IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Cit-6. Dargestellt sind in grün das erste Spektrum, in blau das Spektrum nach einem Tag und in braun das Spektrum nach vier Tagen. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

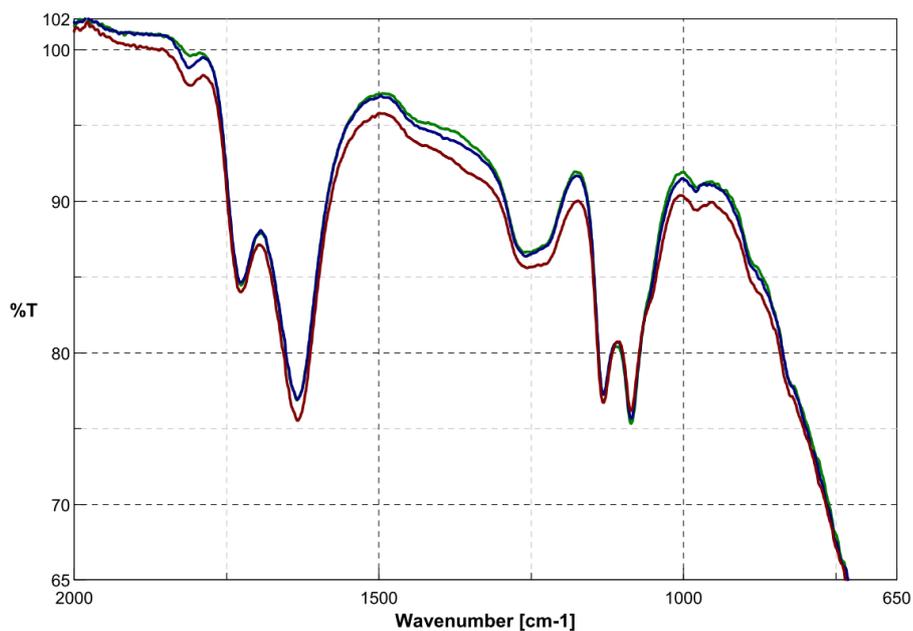
b *Zeit- und Temperaturabhängigkeit für den  $[Fe^{II}(H_x tart)_y(NO)]^z$ -Komplex*



**Abb. 2-129:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung mit den Daten von Ansatz Tart-10a.



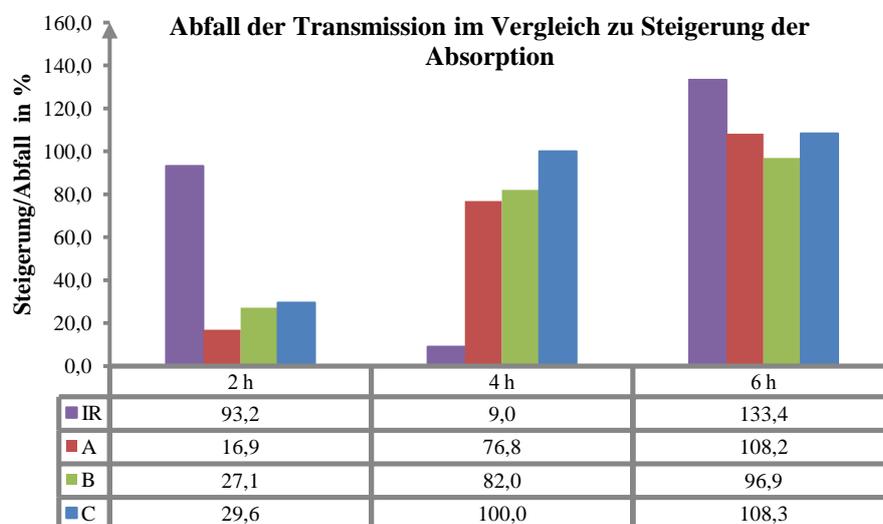
**Abb. 2-130:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit des ersten Absorptionwertes im UV/VIS-Spektrum. Für 0 °C wurde die Daten von Ansatz Tart-10a, für 25 °C die Daten von Ansatz Tart-10b und für 50 °C die Daten von Ansatz Tart-10c verwendet.



**Abb. 2-131:** Vergleichsspektrum der IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Tart-7. Dargestellt sind in grün das erste Spektrum, in blau das Spektrum nach einem Tag und in braun das Spektrum nach vier Tagen. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

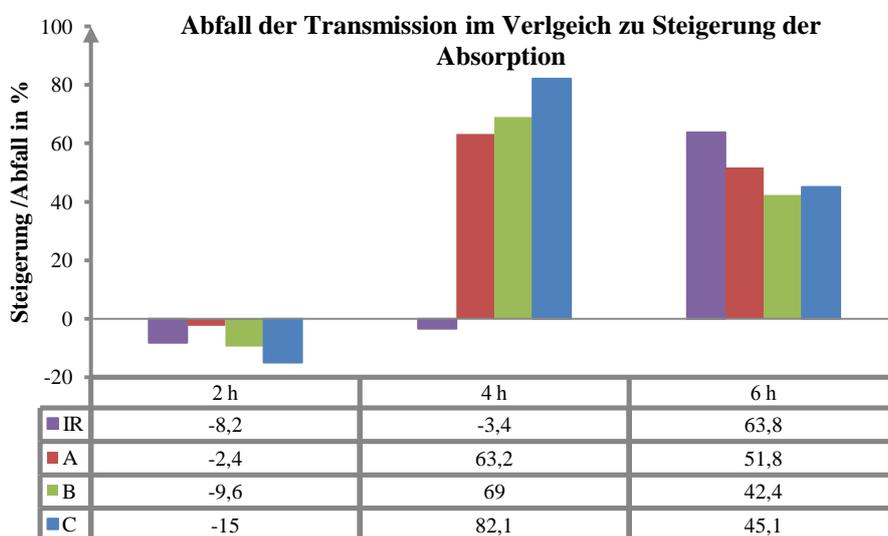
## 2.5.5 Korrelation zwischen IR- und UV/VIS-Absorptionswerten

a Korrelation für den  $[Fe^{II}(H_xcit)_y(NO)]^z$ -Komplex



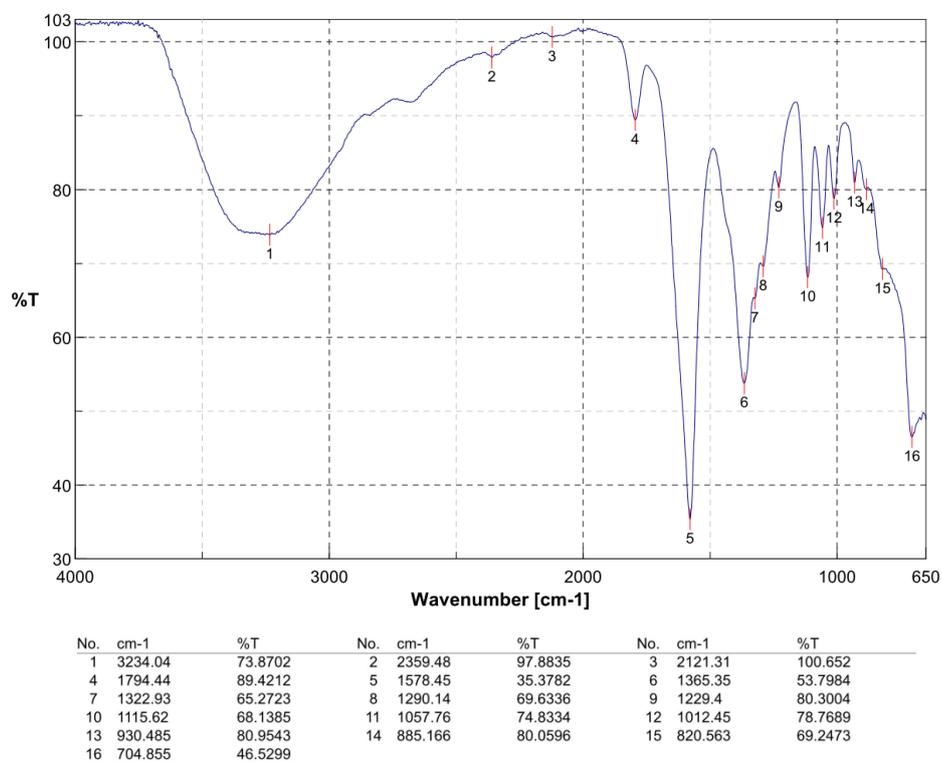
**Abb. 2-132:** Diagramm über den Abfall der IR-Transmission im Vergleich zur Steigerung der UV/VIS-Absorption. Es wurden die Daten des Ansatzes Cit-9a verwendet. Die y-Achse repräsentiert die Steigerung/den Abfall in Prozent, die x-Achse den Zeitpunkt der Messung.

b Korrelation für den  $[Fe^{II}(H_xcit)_y(NO)]^z$ -Komplex



**Abb. 2-133:** Diagramm über den Abfall der IR-Transmission im Vergleich zur Steigerung der UV/VIS-Absorption. Es wurden die Daten des Ansatzes Cit-10a verwendet. Die y-Achse repräsentiert die Steigerung/den Abfall in Prozent, die x-Achse den Zeitpunkt der Messung.

## 2.5.6 Ergebnisse aus den Kristallisationsansätzen



**Abb. 2-134:** IR-Spektrum des Feststoffs aus dem Kristallansatz des Ansatzes Tart-8. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>.

## 2.6 Ergebniszusammenfassung mit Diskussion

Die geschilderten Experimente sollten dazu dienen, die {[FeNO]}<sup>7</sup>-Komplexe mit Citronensäure bzw. L-Weinsäure als Hilfsliganden in Lösung zu erhalten und in kristalliner Form zu gewinnen, um mittels Röntgenstrukturanalyse die Bindungssituation der Metall-NO-Einheit analysieren zu können und die Verbindung anschließend auf eventuell vorhandene PLI-Effekte zu testen. Da sich im Laufe der Versuchsreihe eine Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung herausstellte, wurde diese ebenfalls untersucht. Zudem wurde versucht eine Beziehung zwischen dem Transmissionsgrad der NO-Schwingung und den jeweiligen Absorptionen im UV/VIS-Bereich herzustellen.

Die Nitrosylkomplexe beider Ligandenspezies sind in der Literatur beschrieben.[69, 70] Dabei werden als charakteristisches Merkmal die Absorptionsbanden der Elektronenübergänge im UV/VIS-Bereich genannt, wobei sich ein 3-Banden-Muster ergibt.[69, 70] Da die Banden bei beiden Komplexen in den gleichen Regionen auftreten werden die Bandenbezeichnungen **A**, **B** und **C** für die entsprechenden Übergänge vom kurzwelligen hin zum langwelligen Bereich eingeführt und fortan im Text entsprechend verwendet. Das Metall-Ligand-Verhältnis betrug, wie in der Literatur für den Tartrato-Komplex beschrieben 1 : 2,5.[69] Zusätzlich wurde durch Zugabe von Natriumhydroxid und wahlweise Natriumsulfat oder Natriumchlorid versucht geeignete Kristallisationsbedingungen zu schaffen.

Insgesamt zeigen sich die Komplexspezies als extrem starke Chromophore. Bei NO-Überleitung erfolgt im Sekundenbereich eine so tiefe Dunkelfärbung, dass die Lösung nicht mehr durchscheinend ist. Bei Cit-10 reicht dafür die Zugabe von 0,1 mmol Fe<sup>2+</sup>-Lösung aus. Die UV/VIS-Spektren der Ansätze Cit-3 und Cit-5 bis Cit-8 sowie Cit-9b weisen die von van Eldik beschriebenen Banden für den Citrato-Komplex auf, Bande **A** bei 338 nm, Bande **B** bei 443 nm und Bande **C** bei 575 nm.[69]. Auch die Banden für den Tartrato-Komplex in Lösung bei 336 nm, 444 nm und 567 nm konnten in den Spektren von Tart-1 und Tart-8 bestätigt werden.[69] Für die grüne Farbe scheint Bande **B** verantwortlich zu sein, da diese im blau-violetten Bereich absorbiert und daraus eine grüne Farbe resultiert. Zudem stellte sich in den Spektren der Ansätze Cit-5 und Cit-9b sowie Tart-6, Tart-7 und Tart-10a heraus, dass eine weitere Bande mit sehr starker Absorption im Bereich um 257 nm besteht, die vorher noch nicht beschrieben wurde.

Des Weiteren konnte Bande **C** entgegen der Literatur nicht ohne Weiteres als Indikator für den eingesetzten Liganden geltend gemacht werden.[69] Abgesehen von dem eher großen Schwankungsbereich bei der Bestimmung von Absorptionsmaxima im langwelligen

Bereich, zeigen die Spektren der Ansätze Cit-9a und Cit-9c sowie Cit-10 für den Citrato-Komplex, Tart-6 und Tart-7 sowie Tart-10a für den Tartrato-Komplex, dass dies nicht streng gilt. Vor allem das Vorkommen einer 567 nm-Bande beim Citrato-Ansatz und umgekehrt eine bei 575 nm erscheinende Absorptionsbande beim Tartrato-Ansatz stützen die Ligandenabhängigkeits-These nicht. Die UV/VIS-Spektren der Ansätze Cit-8, Cit-9 sowie Tart-9 lassen zudem erkennen, dass sich bei Anwesenheit eines Chlorido-Liganden Bande **A** und Bande **B** um ca. 10 nm in den kurzwelligen Bereich auf etwa 327 nm bzw. 430 nm verschieben. Diese Koordination kommt allerdings beim Citrato-Ansatz nur zustande und wird sogar bevorzugt, wenn der Ansatz bei niedriger Temperatur bereitet wird, im Tartrato-Fall aber auch bei Raumtemperatur (s. Abb. 2-42 und Abb 2-87). Bande **C** verschiebt sich dagegen nicht. Daraus lässt sich schließen, dass die Literaturangaben der Bandenmuster und die Bandenspezifität für den verwendeten Liganden reproduzierbar, aber nur unter den jeweils beschriebenen Bedingungen gültig sind.

Zusätzlich dazu zeigen die UV/VIS-Spektren der grünen bzw. hellgrünen Lösungen vor NO-Überleitung (s. 2.5.1) schon Absorptionsbanden im Bereich von **A** und **C** an, wobei deren Absorption auch bei hoher Konzentration (1 M) noch extrem niedrig liegt.[70] Es zeigt sich eine relativ klare Bande bei ca. 335–340 nm, eine Bande bei ca. 485 nm sowie eine Bande bei ca. 563 nm. Im Spektrum der reinen FeSO<sub>4</sub>-Lösung befindet sich ebenfalls eine Bande bei ca. 485 nm, eine Schulter im Bereich zwischen 530 nm und 550 nm sowie eine Bande im roten Spektralbereich bei ca. 745 nm, außerdem eine Schulter im Bereich um 240 nm. Der einzige Bandenbereich, der für die NO-Komplexe spezifisch zu sein scheint, ist also der Bereich um 440 nm. Bande **B** kann wiederum gut mit der grünen Farbvertiefung in Einklang gebracht werden. Ein Erscheinen der Bande um 485 nm und 745 nm kann als Zeichen für das Vorliegen des Aquakomplexes bzw. von nicht NO-komplexiertem Fe<sup>2+</sup> gelten.

Um geeignete Lösungen für Kristallisationsansätze zu gewinnen, wurde angedacht, die Komplexe möglichst stabil und hoch konzentriert in Lösung zu erhalten. Dies stellte sich vor allem beim Tartrato-Komplex als nicht unproblematisch heraus. Bei der Bereitung der Ansätze Tart-2 und Tart-6 fiel schon vor NO-Überleitung ein weißer Feststoff aus. In saurer Lösung, ohne Zugabe von NaOH, zeigte sich wie bei Tart-7 kein solches Verhalten. Hier fällt bei einem pH-Wert von 1 anscheinend kein schwerlösliches Natriumtartrat oder Natriumhydrogentartrat aus. Allerdings war dieses Vorgehen nicht geeignet, da in so saurem Medium Fe<sup>2+</sup> laut Speziesverteilungskurve hauptsächlich als reiner Aquakomplex in der Lösung vorliegt (s. Abb. 2-12). Schließlich konnten durch Umstellung der

Verfahrensweise Erfolge erzielt werden, indem die Lauge, wie in 2.4.5j beschrieben, erst bei NO-Überleitung unter Eiskühlung langsam zugetropft wurde.

Des Weiteren zeigte sich in den Ansätzen Cit-4 sowie Tart-3 und Tart-4, dass ein größerer Überschuss an Base eine Reaktionshemmung gegenüber NO bewirkt. Verstanden werden kann dies auf der Basis der bereits in der Einleitung erwähnten Literatur über mehrkernige Fe-citrato-Komplexe sowie die postulierten Strukturen.[42, 53] Da im Basischen die Liganden vollständig deprotoniert sind, können sich Bindungsmodi ergeben, die eine Anlagerung eines NO-Liganden durch bereits vollständige Koordination über die Oxo-Liganden der Hydroxycarboxylate unmöglich machen.

Eine mehrtägige Lagerung unter Argonatmosphäre war für beide Komplexspezies nicht ohne weiteres möglich, wie die Spektren von Cit-2, Cit-3 sowie Tart-5 zeigen. Trotz der in der Literatur beschriebenen Stabilität der Komplexe gegenüber der Abdissoziation des NO-Liganden, kommt es zu einer Entfärbung der Lösungen bei Aufbewahrung über einen Zeitraum mehrerer Tage bis Wochen.[69] Zudem konnte bei der IR-Messung ein von den Lösungstropfen ausgehender NO-Geruch wahrgenommen werden. Die Lösungen in den Küvetten für die UV/VIS-Spektroskopie zeigten ebenfalls Zerfallerscheinungen durch Gasblasenbildung an. Gelöst wurde dieses Problem durch die Lagerung der Ansätze unter NO-Atmosphäre. Bei sukzessiven IR- und UV/VIS-Messungen in Zeitabständen von Stunden bzw. Tagen bis Wochen konnte nicht nur die Stabilität sondern sogar die Anreicherung des Reaktionsproduktes nachgewiesen werden. Dies gilt sowohl für den Citrato-Komplex (s. Spektren der Ansätze Cit-5 bis Cit-7 sowie Cit-9abc), als auch für den Tartrato-Komplex (s. Spektren der Ansätze Tart-6 und Tart-7 und Tart10a), aber nicht bei den Lösungen mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Edukt (Ansätze Cit-8 und Tart-9), da NO mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Redoxreaktion eingeht, welche im Vornherein nicht bedacht wurde.

Der Transmissionsgrad im Bereich des NO-Peaks in den IR-Spektren sank mit der Zeit und war nicht auf einer Wellenzahl zu fixieren. Zurecht gibt hier van Eldik keine Daten für die NO-Schwingung an, wobei die ermittelten Wellenzahlen im Bereich der veröffentlichten Peaks ähnlicher Komplexe um  $1800 \text{ cm}^{-1}$  liegt.[69] Es war aus den IR-Spektren allerdings kein Koordinationsverhalten durch Verschiebungen von Referenzpeaks ableitbar, da die Konzentration der entstehenden Komplexspezies anscheinend nicht ausreicht, um analytisch aufzufallen. Allerdings konnte eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung in beiden Fällen beobachtet werden. Die Diagramme aus den Abb. 2-126 und Abb. 2-129 zeigen deutlich, dass die Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  gehemmt ist. Bei Erwärmen lassen auf Raumtemperatur beginnt die Komplexbildung, ohne dass währenddessen NO

übergeleitet wird, sondern nur die NO-Menge in der Lösung und im Kolbenvolumen zur Verfügung steht. Im Citrato-Fall steigert sich die Absorption bei allen Banden innerhalb von 4 h von um etwa das Vierfache (z. B. für Bande **A** von 0,292 auf 1,191, s. Abb. 2-126). Für den Tartrato-Fall fällt die Steigerung auf den ersten Blick nicht so drastisch aus, da sich die Werte innerhalb derselben Zeit von 0,245 auf 0,592 nur etwa verdoppeln (z. B. für Bande **A** von 0,245 auf 0,592 s. Abb. 2-129). Anzumerken ist hierbei, dass sich nach 6 h bereits ein brauner Bodensatz gebildet hatte, der im IR-Spektrum einen Peak im NO-Schwingungsbereich aufweist (s. Abb. 2-84) und hier wohl ein NO-haltiges Produkt ausgefallen war, was eine Verringerung der Absorption zur Folge hatte. Die Diagramme aus den Abb. 2-127 und Abb. 2-130 zeigen zudem, dass die Starttemperatur einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt. Für die Citrato-Spezies ergeben sich bei einer Temperaturerhöhung auf 50 °C gut dreimal so hohe Absorptionswerte wie bei 0 °C und doppelt so hohe Werte wie bei 25 °C. Aus oben genannten Gründen der Feststoffbildung kann bei der Tartrato-Spezies ein positiver Effekt nur bei der Steigerung auf 25 °C festgestellt werden, sofern man den Ausfall eines NO-haltigen Produktes hier als Störfaktor definiert. Die offensichtlich vorhandene Aktivierungsbarriere der Komplexbildungsreaktion könnte durch das Vorliegen einer für die Nitrosylkomplexbildung ungünstigen Koordination des Fe<sup>2+</sup>-Ions durch die Liganden erklärt werden. Bei erhöhter Temperatur kann diese überwunden werden und führt zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts, trotz der verringerten Löslichkeit von NO durch die Temperaturerhöhung. In der Literatur wird die Antwort des Citrato-Komplexes auf eine Temperaturerhöhung mit einer Abdissoziation des NO-Liganden beschrieben und die Beständigkeit des Nitrosylkomplexes lediglich durch eine verminderte Dissoziation bei höherer Temperatur definiert.[70] Die Ergebnisse stellen hier einen neuen Befund dar, sofern durch eine verminderte Transmission um 1800 cm<sup>-1</sup> und eine gesteigerte Absorption im UV/VIS-Spektrum über die Zeit eine Zunahme der Komplexkonzentration angenommen werden kann.

Korreliert man die prozentuale Abnahme der Transmission mit der prozentualen Zunahme der Absorption in den Bereichen **A**, **B** und **C** so ergeben sich die Diagramme aus Abb. 2-132 für den Citrato-Fall und Abb. 2-133 für den Tartrato-Fall. Für ersteren ergibt sich dahingehend ein positiver Zusammenhang, als dass bei sinkendem Transmissionsgrad im Gegenzug die Absorption der UV/VIS-Banden steigt. Allerdings geschieht das nicht in gleichem Ausmaß, wie die Balken für 2 h und 4 h deutlich machen. Die beste Korrelation ergibt die 6 h-Aufstellung mit einem Unterschied von „nur“ 30 Prozentpunkten. Des

Weiteren lässt sich erkennen, dass Bande **C** am stärksten wächst, wobei hier beachtet werden muss, dass die sehr geringe Absorption und die begrenzte Messgenauigkeit tendenziell zu hohe Werte liefern könnten. Ein noch differenzierteres Bild liefert das Diagramm für den Tartrato-Komplex. Hier bietet auch die Messung nach 6 h die beste Übereinstimmung mit einem Unterschied von ca. 20 Prozentpunkten. Bei der Bestimmung des Transmissionsunterschieds gestaltete es sich schwierig, die Peakdifferenz adäquat zu festzulegen. Diese wurde mit dem *Spetra Manager* herausgesucht, indem der Abstand zwischen der tiefsten Stelle des Peaks zur Oberkante am Ausbuchtungsbeginn gemessen wurde. Dies war nötig, da für die Flüssig-IR-Spektren jedes Mal ein leicht unterschiedlicher Background verwendet wurde und deswegen nicht die absolute Transmission herangezogen werden konnte. Zudem kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob nicht mehrere NO-Komplexspezies mit nur sehr marginal verschiedenen NO-Schwingungsfrequenzen in der Lösung auftreten, die den Peak nur in die Breite anstatt in die Tiefe ziehen. Insgesamt muss auch der sich ändernde Transmissionsbereich mit betrachtet werden. Es handelt sich lediglich um Änderungen im unteren einstelligen Prozentbereich. Für aussagekräftigere Ergebnisse bezüglich der Korrelation zwischen IR-Transmission und UV/VIS-Absorption wären mehrere Datenreihen analoger Versuchsansätze vonnöten. Unter der These, dass zumindest Bande **B** als spezifisch für die Bildung des NO-Komplexes angenommen wird, kann aber geschlossen werden, dass die Konzentration des Komplexes mit der Absorption der UV/VIS-Banden korreliert.

Der in Tart-8 und Tart-10abc erhaltene Feststoff, der einen unscharfen Peak im NO-Bereich aufweist, konnte nicht ohne NO-Verlust getrocknet werden (s. Abb. 2-85). Auch die Gefriertrocknung der Lösung lieferte einen Feststoff, der kein NO mehr enthielt (s. Abb. 2-86). Generell war die Trocknung von Feststoffen, die Gefriertrocknung von Lösungen oder das Lösungsmittelabziehen an der HV immer mit einem NO-Verlust verbunden, der sich sichtbar durch eine Farbveränderung von stets dunkelbraunen Verbindungen zu nicht mehr dunkelbraunen ausdrückte (z. B. Abb. 2-66, Abb. 2-85 und Abb. 2-86). Der einzige Feststoff, der auch nach Trocknung eine NO-Bande, behielt wurde aus einem Kristallansatz gewonnen. Abb. 2-134 zeigt den Feststoff mit einer NO-Valenzschwingung bei  $1794\text{ cm}^{-1}$ . Dies war der einzige Kristallisationsansatz, der ein Ergebnis lieferte, alle anderen zeigten, wenn dann nur Kristallisation von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder gar keinen Befund. Zudem scheint der Feststoff auch den Hydroxycarboxylat-Liganden zu enthalten. Eine Carboxylat-Valenzschwingung bei  $1578\text{ cm}^{-1}$ , sowie weitere C-O-Deformationsschwingungen sind im footprint-Bereich erkennbar. Auch ein Vergleich

mit dem IR-Spektrum des Feststoffs aus Tart-1 legt diesen Schluss nahe (s. Abb. 2-66). Andere erhaltene Feststoffe (s. Ansätze Cit-3, Cit-10 Tart-1, Tart-2, Tart-8, Tart-10abc, Tart-11 und Tart-12) konnten nicht erfolgreich (um-)kristallisiert werden, obwohl die Strukturen durchaus von wissenschaftlichem Interesse wären. Wie in 2.2.2a erwähnt mangelt es in der Literatur an bekannten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Strukturen. Im Übrigen konnte bei keiner Lösung und bei keinem Feststoff die Bildung die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  nachgewiesen werden. Der Nachweis mit Ammoniumrhodanid fiel stets negativ, der Nachweis mit 1,10-Phenanthrolin stets positiv aus. Nebenbei lassen sich die Stabilitätskonstanten, die van Eldik für die beiden Nitrosylkomplexe angibt, qualitativ durch die Literatur bestätigen. Diese betragen für den Citrato-Komplex  $2,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ , für den Tartrato-Komplex  $1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ . [69] Letztere ist also rund 20 Mal kleiner als die des Citrato-Komplexes. Nach van Eldik korreliert die Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe mit der Höhe der Stabilitätskonstanten. [69] Für  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen wurde in der Literatur eine erhöhte Oxidationsempfindlichkeit festgestellt, wenn Citronensäure zugegeben wurde. [71] Andererseits wird Weinsäure zur Stabilisierung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen verwendet, was auf eine verringerte Oxidationsempfindlichkeit hinweist (s. 2.2.2b).

Von Interesse sind auch die rötlich-violetten Feststoffe aus den Ansätzen Cit-10 bzw. Tart-11 und Tart-12, da sie in den Spektren NO-Banden bei  $1828 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1845 \text{ cm}^{-1}$  und  $1833 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen, wobei letztere beiden distinkte Banden darstellen, erstere eher breit geformt erscheint. Das IR-Spektrum des Feststoffs aus Ansatz Tart-11 (s. Abb 2-125) enthält keine erkennbaren Carboxylat-Valenzschwingungen, schwache CH-Valenzschwingungen (3, 4) und C-O-Valenzschwingungen (7, 8, 9), eine starke Bande 10 als Anzeichen für Sulfat und eine starke O-H-Valenzschwingung (11). Möglicherweise enthält die Verbindung also nur  $\text{Fe}^{2+}$ , NO,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Methanol und ein wenig Kristallwasser, aber keinen Hydroxycarboxylat-Liganden. Das Urteil über den Feststoff aus Ansatz Cit-11 fällt ähnlich aus. Das IR-Spektrum in Abb. 2-62 zeigt ebenfalls keine Carboxylatschwingungen an und zudem keine C-H- oder C-O-Valenzschwingungen. Auffallend ist die Region um  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , in der wieder die Sulfat-Bande (4) zu erkennen ist sowie eventuell die Anwesenheit von Wasser durch Bande 3. Beide Feststoffe sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und lassen sich in keinem gängigen Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, Isopropanol, Diethylether, Dioxan, Acetonitril, Dichlormethan, Chloroform, Aceton, DMSO usw.) lösen. Bei Kontakt mit Wasser erfolgt sofortige Gasentwicklung und die resultierende Lösung besitzt eine dunkelgrüne Farbe. Die UV/VIS-Spektren der Lösungen der Feststoffe (Abb. 2-63 und Abb. 2-124) zeigen im Vergleich mit Abb. 2-60, dass

es sich entweder doch um die jeweiligen Hydroxycarboxylat-Komplexe handeln könnte oder kleinste Mengen an unkoordinierendem Citrat bzw. Tartrat im Feststoff vorlagen. Zudem bekräftigt vor dem Hintergrund dieser Feststellung der Vergleich der UV/VIS-Spektren von Cit-10 vor und nach dem Ausfall des Feststoffs (s. Abb. 2-60 und Abb. 2-61), die oben aufgestellte These, dass Bande **B** mit der Anwesenheit des NO-Komplexes korreliert. Diese ist nach dem Ausfall nicht mehr vorhanden. Für eine genauere Charakterisierung der Feststoffe wären weitere analytische Methoden vonnöten. Vielleicht ließen sich die Feststoffe auch unter Druck in Wasser lösen, um das Entweichen des Gases zu verhindern. Sollte sich bei eingehenderer Analyse der Feststoffe herausstellen, dass diese keine Hydroxycarboxylat-Liganden besitzen, trotzdem aber in Lösung grün gefärbt sind, muss erneut der Nachweis der Komplexe mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie in Frage gestellt werden.

Insgesamt sollten für weitere Untersuchung der {FeNO}<sup>7</sup>-Komplexe mit Citrato- bzw. Tartrato-Liganden andere und größervolumige Gegenionen als Na<sup>+</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> für Kristallisationsversuche verwendet werden. Zudem könnten sich Ansätze mit größeren Volumina und Kristallisationsversuche unter NO-Atmosphäre als erfolgsversprechend erweisen. Außerdem sollten die Ansätze in anderer stöchiometrischer Zusammensetzung und eventuell unter Verwendung von Weinsäure- und Citronensäuresalzen ausgeführt werden. Nicht zuletzt sollten neben der IR- und UV/VIS-Spektroskopie weitere analytische Methoden ausgenutzt werden, um zum Beispiel auch die Ladung der Komplexspezies und den Spinzustand des Eisens zu ermitteln.[41]

## 2.7 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund der Bedeutung von NO und seinen Verbindungen für Umwelt, Technik, Physiologie und Medizin wurde im Rahmen dieser Arbeit der Versuch unternommen, zwei {FeNO}<sup>7</sup>-Komplexe mit Tartrato- bzw. Citrato-Liganden zu synthetisieren und strukturell aufzuklären. Die Synthese in wässriger Lösung konnte für beide Komplexe erfolgreich und den Literaturwerten entsprechend ausgeführt werden. Dabei stellte sich eine zuvor noch nicht beschriebene Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Komplexbildung unter NO-Atomosphäre heraus, deren Ursache in der Konformation der Ligandenspezies in Lösung zu suchen ist. In alkalischen Ansätzen konnte beobachtet werden, dass der NO-Ligand keine Möglichkeit besitzt, an Eisen zu koordinieren, da die Bindungsstellen durch Chelatierung gegen Ligandenaustausch inert sind. Zudem muss die UV/VIS-Spektroskopie als Nachweismethode für die charakterisierten Komplexe in Frage gestellt werden, wofür u. a. weitergehende Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der Absorption im UV/VIS-Bereich und der Transmission in IR-Bereich nötig sind. Die zahlreichen Kristallisationsversuche lieferten keine Strukturen der Verbindungen und auch die Umkristallisationsversuche der anderen erhaltenen Feststoffe zeigen auf, dass die Kristallisation von Fe<sup>II</sup>-cittrato bzw. Fe<sup>II</sup>-tartrato-Komplexen ein, nicht zuletzt wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Fe<sup>2+</sup>, problematisches Unterfangen darstellt und warum es nicht verwundert, nur wenige bekannten Strukturen in der Literatur zu finden. Dennoch sind aufgrund der weitreichenden Bedeutung und Anwendungsmöglichkeiten der Nitrosyleisenkomplexe in Industrie und Medizin, wie in 2.1.1 und 2.1.2 dargestellt, die Synthese und Analyse solcher Verbindungen erstrebenswert. Dies kann hoffentlich auch mit Hilfe der hier durchgeführten Experimente und deren Ergebnissen in Zukunft verwirklicht werden.

### 3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei verschiedenen Gegenständen. In einem schul- und lehrerausbildungsbezogenen Teil sollten die Relevanz und die Möglichkeiten der Anwendung computerchemischer Methoden samt einer Erläuterung computerchemischer Basisbegriffe anhand von einschlägigen, u. a. im bayerischen Lehrplan enthaltenen grundlegenden chemischen Sachverhalten aufgezeigt werden. Dabei wurden frei erhältliche, kostenlose Programme verwendet, um lizenztechnischen und finanziellen Hürden für den Einsatz in der Schule zu entgehen. In einem zweiten praktisch-chemisch ausgelegten Teil sollten zwei Verbindungen synthetisiert werden, die aus der Klasse der Nitrosyl-Eisen-Komplexe entstammen, da diese Klasse Gegenstand der Forschungsarbeit mehrerer Mitglieder des Arbeitskreises Klüfers darstellt. Beide Teile könnten auch jeweils eigenständige Arbeiten repräsentieren, zeigen aber in der Vereinigung, dass Lehramtsstudenten nicht auf eine Zulassungsarbeit in der Didaktik festgelegt sind, sondern durchaus auch Arbeiten in der Fachwissenschaft anfertigen dürfen und auch sollten. Dies bietet die einmalige Möglichkeit, einen Einblick in den naturwissenschaftlichen Forschungsalltag und das eigenständige chemische Arbeiten zu bekommen, in dem man mit einer anderen Art von versuchstechnischen Problemen als in den Kochrezept-Praktika des Regelstudiums konfrontiert wird. Mit Hilfe solcher Erfahrungen lernt man Entwicklungen und Erfolge der Forschung noch mehr zu schätzen und vermag vielleicht noch besser, auch historische Entwicklungen und Erfolge sowie chemische Verfahrensweisen und Probleme den SuS ein Stück weit authentischer zu vermitteln.

## 4 Anhang

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Fixed Symmetry (C1), Symmetry not used during calculation.
- Charge & Multiplicity:** Charge: 0, Spin multiplicity: 1, Number of electrons = 10.
- Control:** Run Type: Single Point Energy, SCF Type: RHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 2, #F heavy atom polarization functions: 1, #light atom polarization functions: 0, Polar: Pople N311.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (checked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-1: Rechenparameter für die Rechnungen am Ne-Atom in 1.4.2a.

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Detected by Gabedit, Dinfh group, Tolerance.
- Charge & Multiplicity:** Charge: 0, Spin multiplicity: 1, Number of electrons = 2.
- Control:** Run Type: Equilibrium geometry, SCF Type: RHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 0, #F heavy atom polarization functions: 0, #light atom polarization functions: 0, Polar: Default.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (checked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-2: Rechenparameter für die Rechnungen am H<sub>2</sub>-Molekül in 1.4.2b.

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Fixed Symmetry (C1), Symmetry not used during calculation.
- Charge & Multiplicity:** Charge: 0, Spin multiplicity: 1, Number of electrons = 14.
- Control:** Run Type: Equilibrium geometry, SCF Type: UHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 2, #F heavy atom polarization functions: 1, #light atom polarization functions: 0, Polar: Pople N311.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (unchecked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-3: Rechenparameter für die Rechnungen am  $N_2$ -Molekül in 1.4.2c.

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Detected by Gabedit (Dinfh group), Tolerance, Fixed Symmetry (C1), Symmetry not used during calculation.
- Charge & Multiplicity:** Charge: 0, Spin multiplicity: 3, Number of electrons = 16.
- Control:** Run Type: Equilibrium geometry, SCF Type: UHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 2, #F heavy atom polarization functions: 1, #light atom polarization functions: 0, Polar: Pople N311.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (unchecked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-4: Rechenparameter für die Rechnungen am  $O_2$ -Molekül in 1.4.2c.

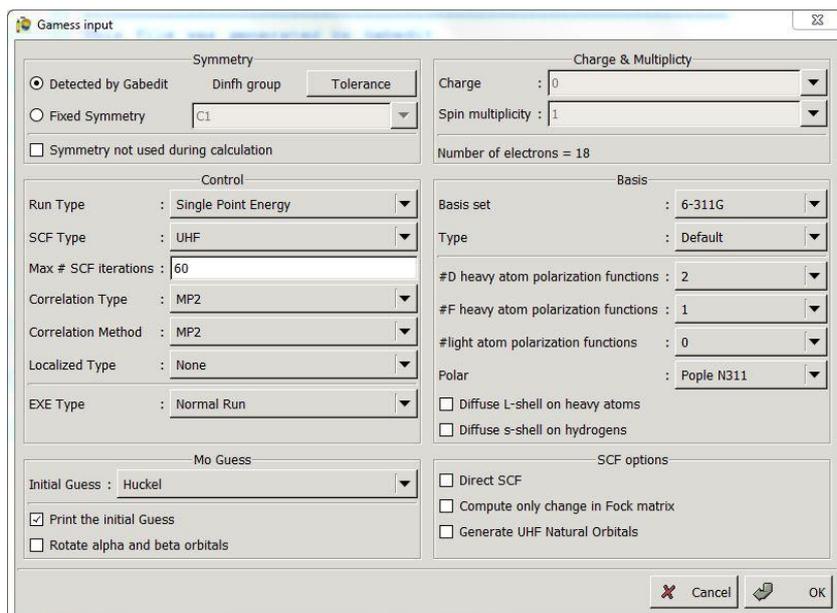


Abb. 4-5: Rechenparameter für die Rechnungen am  $F_2$ -Molekül in 1.4.2c.

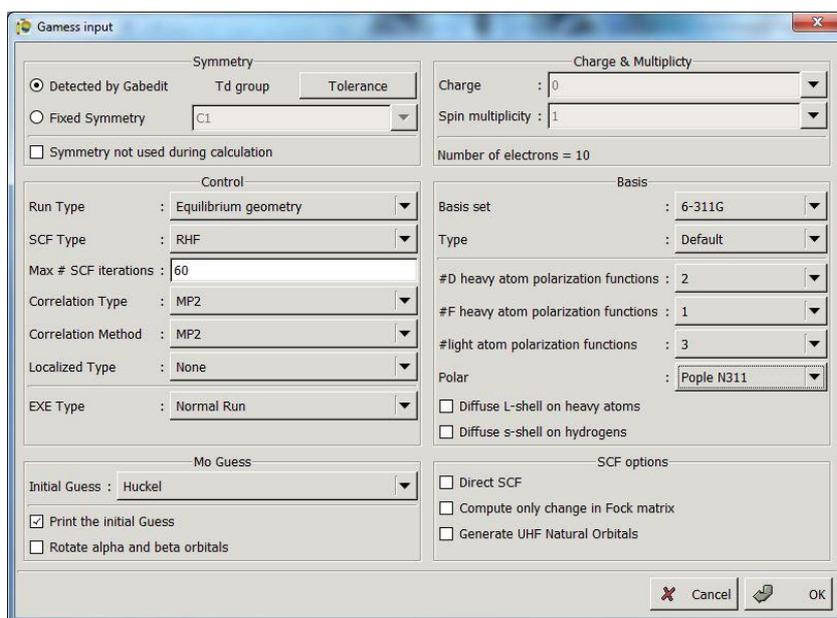
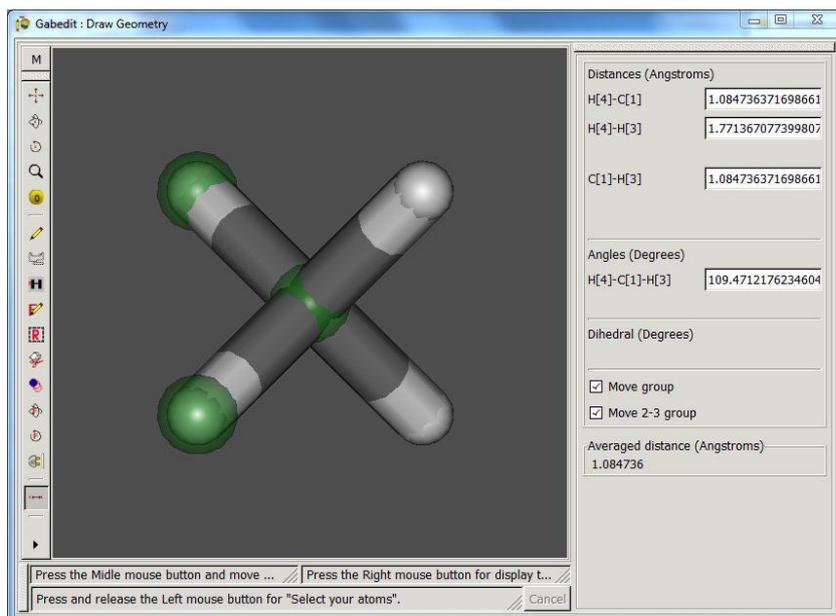


Abb. 4-6: Rechenparameter für die Rechnungen am  $CH_4$ -Molekül in 1.4.2d.



**Abb. 4-7:** Darstellung der Messung der H-C-Bindungslänge sowie des H-C-H-Winkels im CH<sub>4</sub>-Molekül mit Hilfe der Funktion *Measure*.

The screenshot shows the 'Gamess input' window with various calculation parameters. The 'Symmetry' section is set to 'Fixed Symmetry' with 'C1' selected. The 'Charge & Multiplicity' section shows 'Charge : 0' and 'Spin multiplicity : 1', with 'Number of electrons = 18'. The 'Control' section includes 'Run Type : Equilibrium geometry', 'SCF Type : RHF', 'Max # SCF iterations : 60', 'Correlation Type : MP2', 'Correlation Method : MP2', 'Localized Type : None', and 'EXE Type : Normal Run'. The 'Basis' section shows 'Basis set : 6-311G', 'Type : Default', '#D heavy atom polarization functions : 2', '#F heavy atom polarization functions : 1', '#light atom polarization functions : 3', and 'Polar : Pople N311'. The 'Mo Guess' section has 'Initial Guess : Huckel' and 'Print the initial Guess' checked. The 'SCF options' section includes 'Direct SCF', 'Compute only change in Fock matrix', and 'Generate UHF Natural Orbitals', all of which are unchecked. 'Cancel' and 'OK' buttons are at the bottom right.

**Abb. 4-8:** Rechenparameter für die Rechnungen am HCl-Molekül in 1.4.2e.

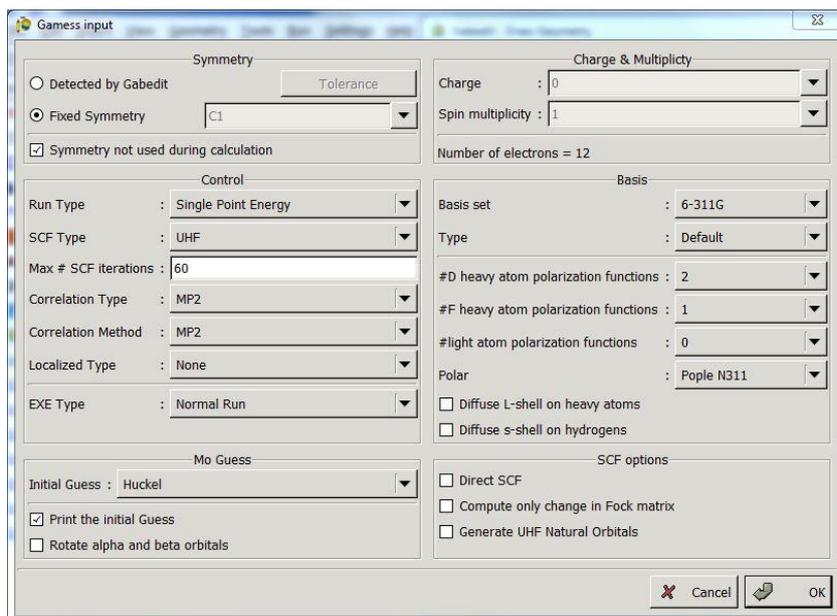


Abb. 4-9: Rechenparameter für die Rechnungen am Mg-Atom in 1.4.3a.

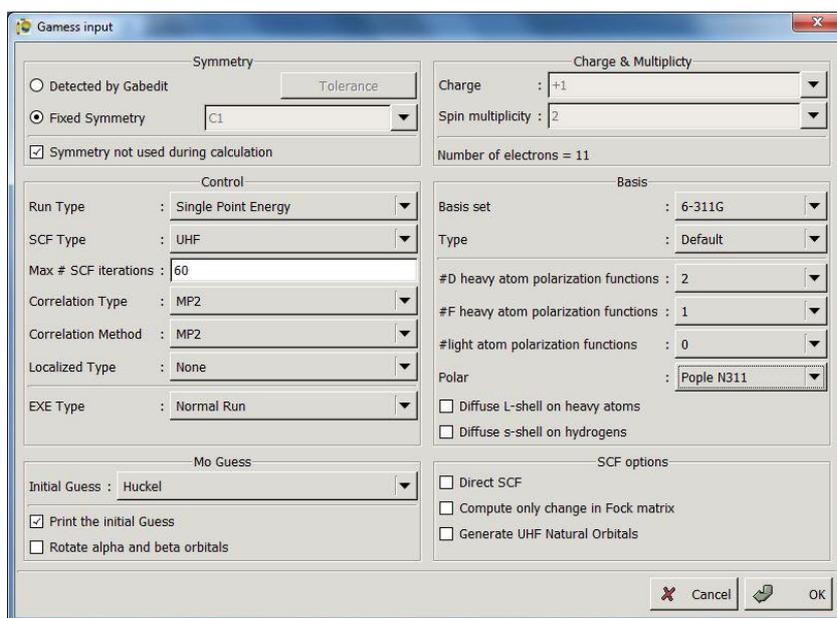


Abb. 4-10: Rechenparameter für die Rechnungen am Mg<sup>+</sup>-Ion in 1.4.3a.

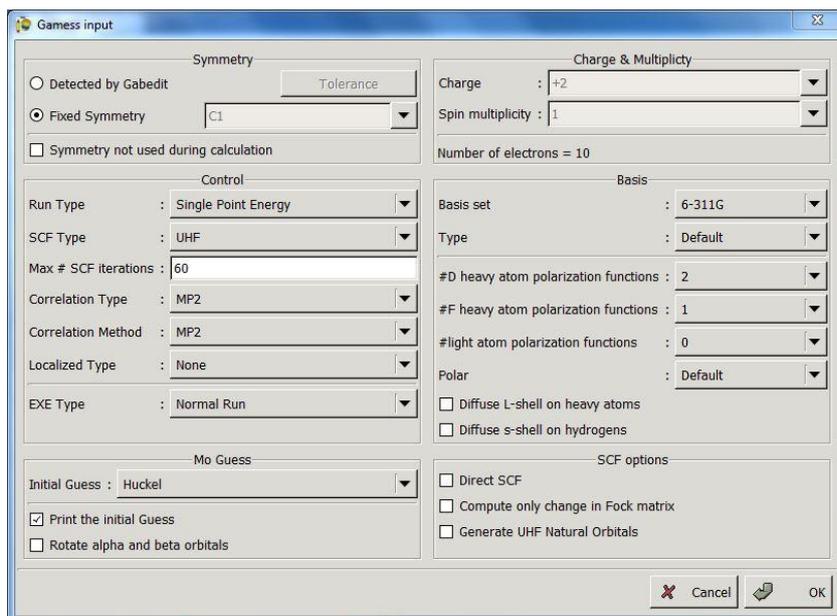


Abb. 4-11: Rechenparameter für die Rechnungen am  $Mg^{2+}$ -Ion in 1.4.3a.

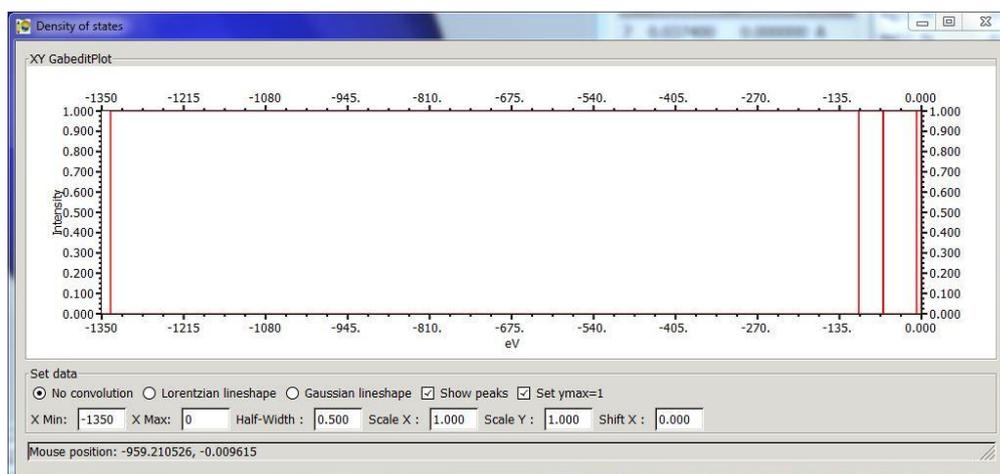


Abb. 4-12: DOS-Fenster für die  $\alpha$ -Orbitale von Mg.

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Fixed Symmetry (C1), Symmetry not used during calculation (checked).
- Charge & Multiplicity:** Charge: -1, Spin multiplicity: 2, Number of electrons = 9.
- Control:** Run Type: Single Point Energy, SCF Type: UHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 2, #F heavy atom polarization functions: 1, #light atom polarization functions: 0, Polar: Pople N311.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (unchecked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-13: Rechenparameter für die Rechnungen am Sauerstoff-Monoanion in 1.4.3b.

The screenshot shows the 'Gamess input' dialog box with the following settings:

- Symmetry:** Fixed Symmetry (C1), Symmetry not used during calculation (checked).
- Charge & Multiplicity:** Charge: -2, Spin multiplicity: 1, Number of electrons = 10.
- Control:** Run Type: Single Point Energy, SCF Type: UHF, Max # SCF iterations: 60, Correlation Type: MP2, Correlation Method: MP2, Localized Type: None, EXE Type: Normal Run.
- Basis:** Basis set: 6-311G, Type: Default, #D heavy atom polarization functions: 2, #F heavy atom polarization functions: 1, #light atom polarization functions: 0, Polar: Pople N311.
- Mo Guess:** Initial Guess: Huckel, Print the initial Guess (checked), Rotate alpha and beta orbitals (unchecked).
- SCF options:** Direct SCF (unchecked), Compute only change in Fock matrix (unchecked), Generate UHF Natural Orbitals (unchecked).

Abb. 4-14: Rechenparameter für die Rechnungen am Sauerstoff-Dianion in 1.4.3b.

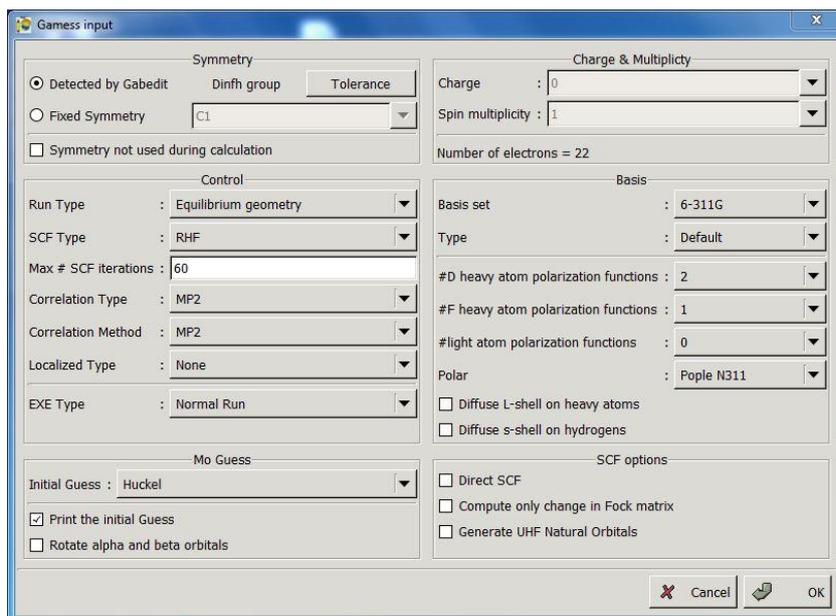


Abb. 4-15: Rechenparameter für die Strukturberechnung des CO<sub>2</sub>-Moleküls in 1.4.4.

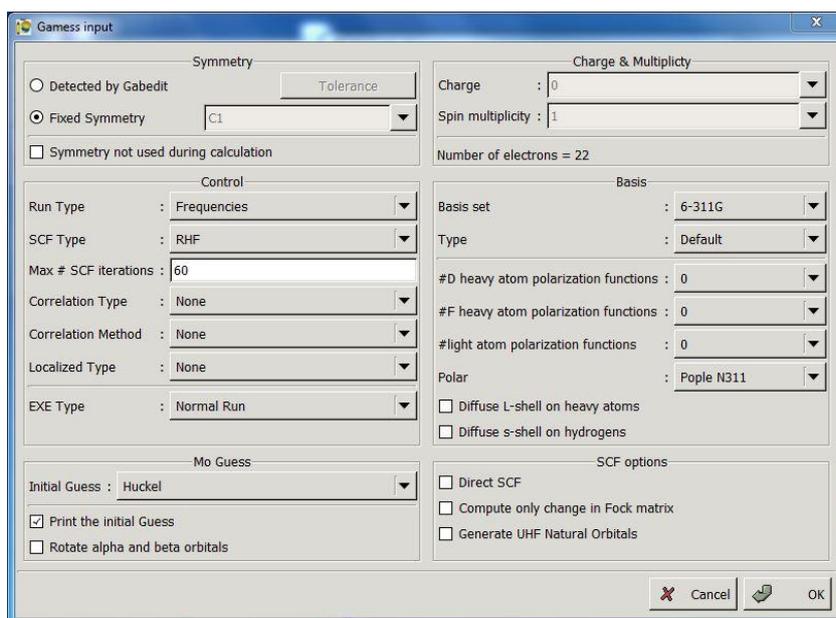


Abb. 4-16: Rechenparameter für die Berechnung der IR-Schwingungen des CO<sub>2</sub>-Moleküls in 1.4.4.

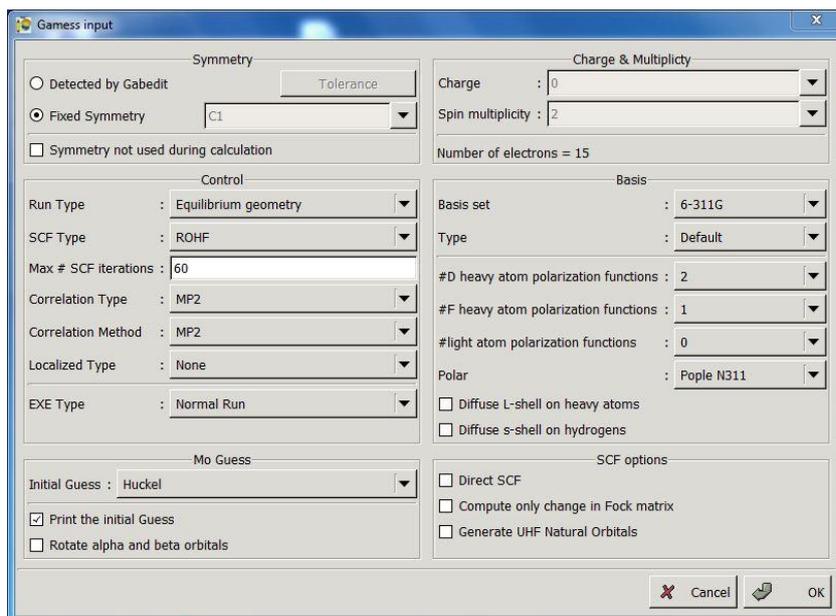


Abb. 4-17: Rechenparameter für die Strukturberechnung des NO-Moleküls in 1.4.4.

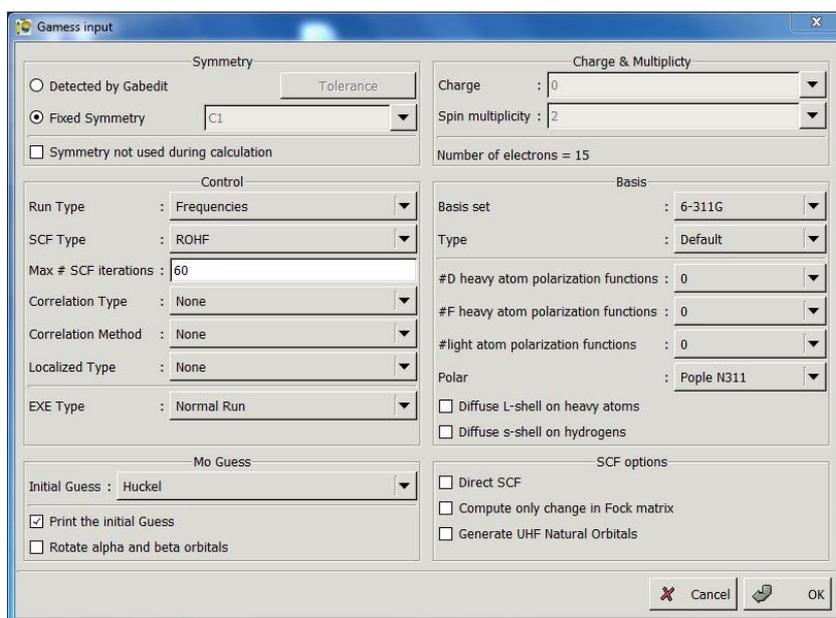


Abb. 4-18: Rechenparameter für die Berechnung der IR-Schwingungen des NO-Moleküls in 1.4.4.

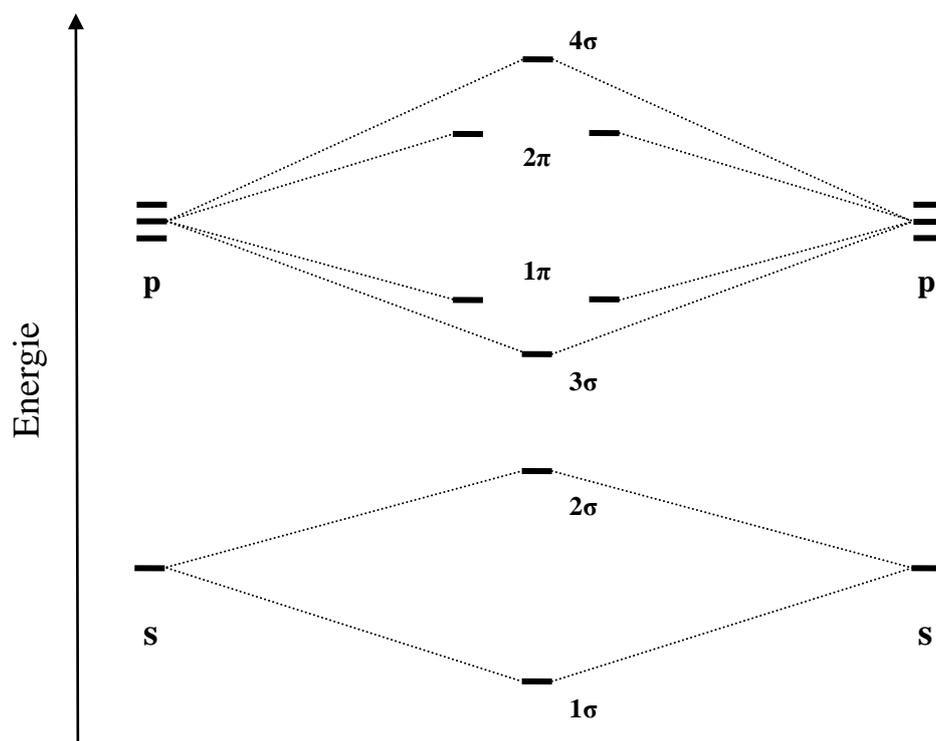
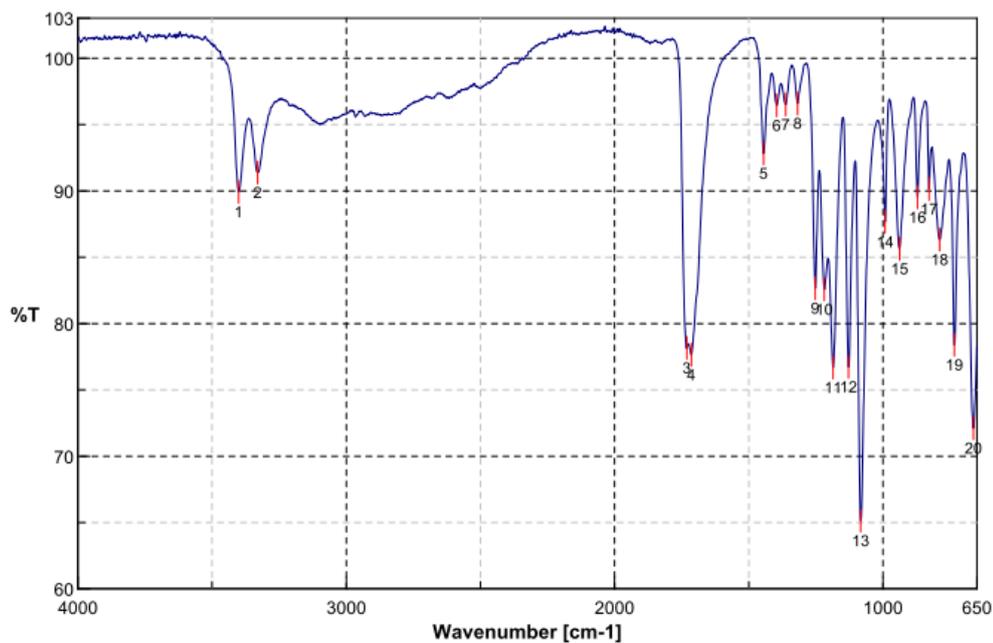


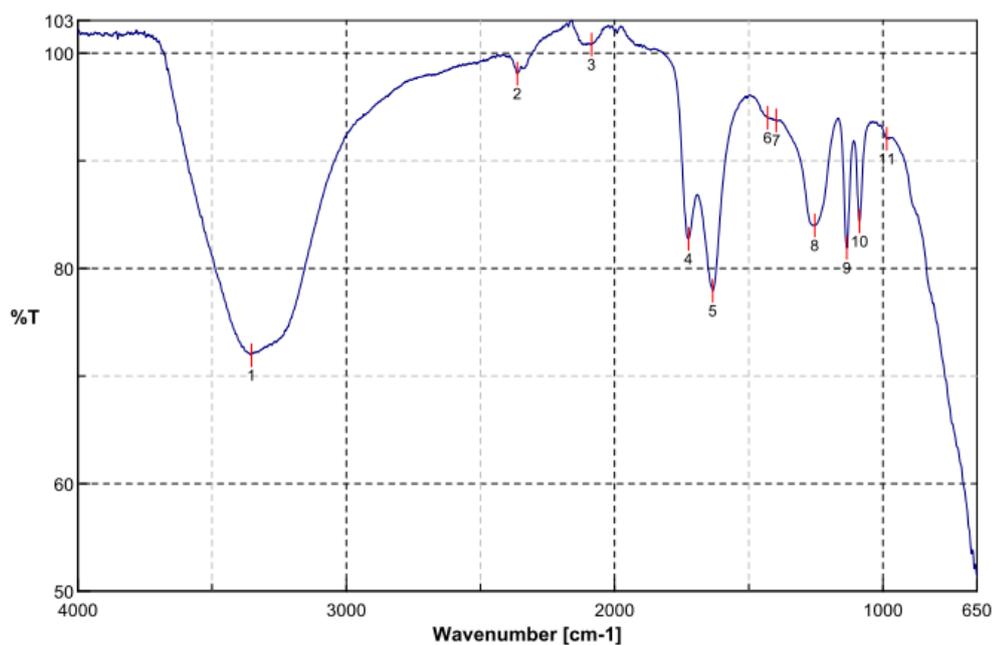
Abb. 4-19: Allgemeines MO-Schema für Elemente mit s- und p-Orbitalen.



Accumulation 16  
 Resolution 4 cm-1  
 Zero Filling ON  
 Apodization Cosine  
 Gain Auto (8)  
 Scanning Speed Auto (2 mm/sec)  
 Date/Time 14.06.2011 13:58  
 Update 17.09.2011 14:07  
 Operator Tobias Riggermann  
 File Name L-Weinsäure.jws  
 Sample Name L-Weinsäure (s)  
 Comment

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3400.85	89.9324	2	3330.46	91.3846	3	1730.8	78.1629
4	1714.41	77.6419	5	1444.42	92.8165	6	1396.21	96.4278
7	1362.46	96.5124	8	1318.11	96.5965	9	1252.54	82.659
10	1218.79	82.577	11	1186.01	76.6921	12	1128.15	76.7499
13	1082.83	65.1483	14	992.196	87.6608	15	938.199	85.6399
16	871.667	89.5115	17	828.277	90.1365	18	788.743	86.3214
19	733.782	78.3952	20	663.393	72.1093			

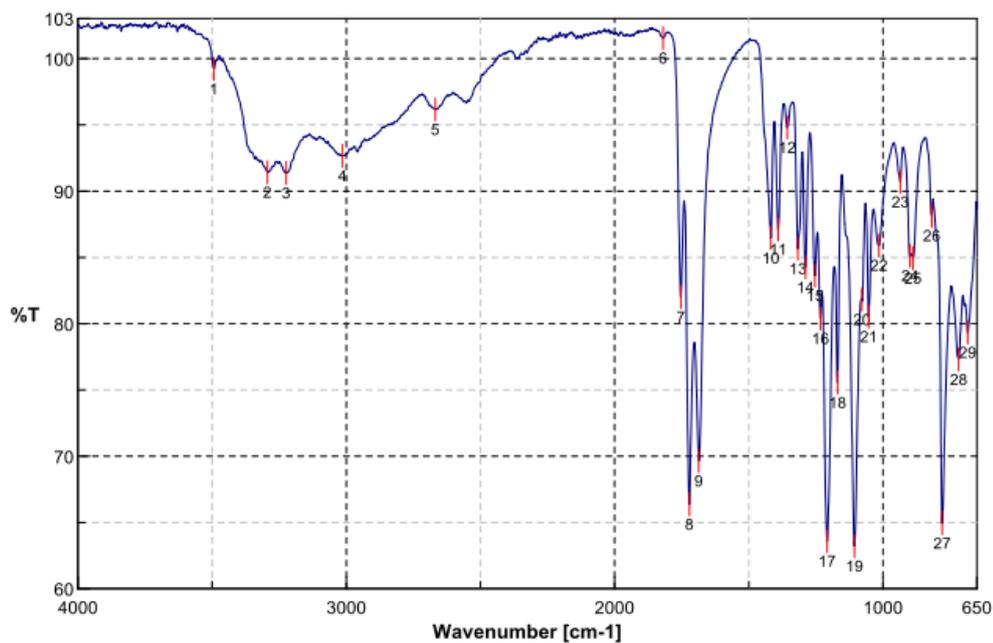
**Abb. 4-20:** IR-Spektrum von fester L-Weinsäure.



Accumulation 16  
 Resolution 4 cm-1  
 Zero Filling ON  
 Apodization Cosine  
 Gain Auto (8)  
 Scanning Speed Auto (2 mm/sec)  
 Date/Time 29.08.2011 17:48  
 Update 17.09.2011 14:18  
 Operator Tobias Riggermann  
 File Name wässrige Weinsäurelösung.jws  
 Sample Name wässrige Weinsäurelösung  
 Comment

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3353.6	71.9258	2	2362.37	98.0962	3	2086.6	100.783
4	1725.01	82.7307	5	1634.38	77.9124	6	1429.96	93.9885
7	1398.14	93.7364	8	1254.47	83.9898	9	1134.9	81.9058
10	1087.66	84.3554	11	985.447	92.0429			

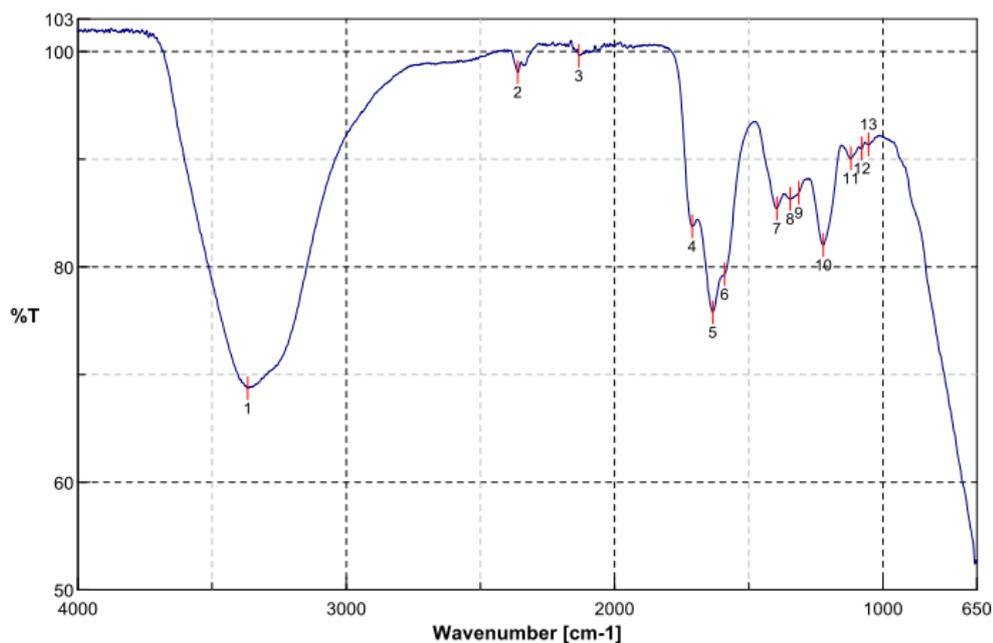
**Abb. 4-21:** IR-Spektrum mit Peakzeichnung einer wässrigen L-Weinsäurelösung.



Accumulation 16  
 Resolution 4 cm-1  
 Zero Filling ON  
 Apodization Cosine  
 Gain Auto (8)  
 Scanning Speed Auto (2 mm/sec)  
 Date/Time 14.06.2011 13:34  
 Update 17.09.2011 14:12  
 Operator Tobias Riggermann  
 File Name Citronensäure-monohydrat (s).jws  
 Sample Name Citronensäure-monohydrat (s)  
 Comment

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3493.42	99.2057	2	3293.82	91.4227	3	3223.43	91.3705
4	3014.19	92.66	5	2668.03	96.1527	6	1819.51	101.543
7	1752.98	82.0067	8	1721.16	66.3659	9	1686.44	69.6513
10	1418.39	86.4549	11	1390.42	87.1157	12	1356.68	94.8052
13	1317.14	85.6603	14	1289.18	84.246	15	1253.5	83.6348
16	1233.25	80.3896	17	1208.18	63.5904	18	1169.62	75.5505
19	1105.98	63.2185	20	1078.98	81.8041	21	1052.94	80.5391
22	1015.34	85.902	23	935.306	90.6916	24	898.666	85.1187
25	888.059	84.9514	26	818.634	88.139	27	779.101	64.938
28	718.354	77.2909	29	684.606	79.3372			

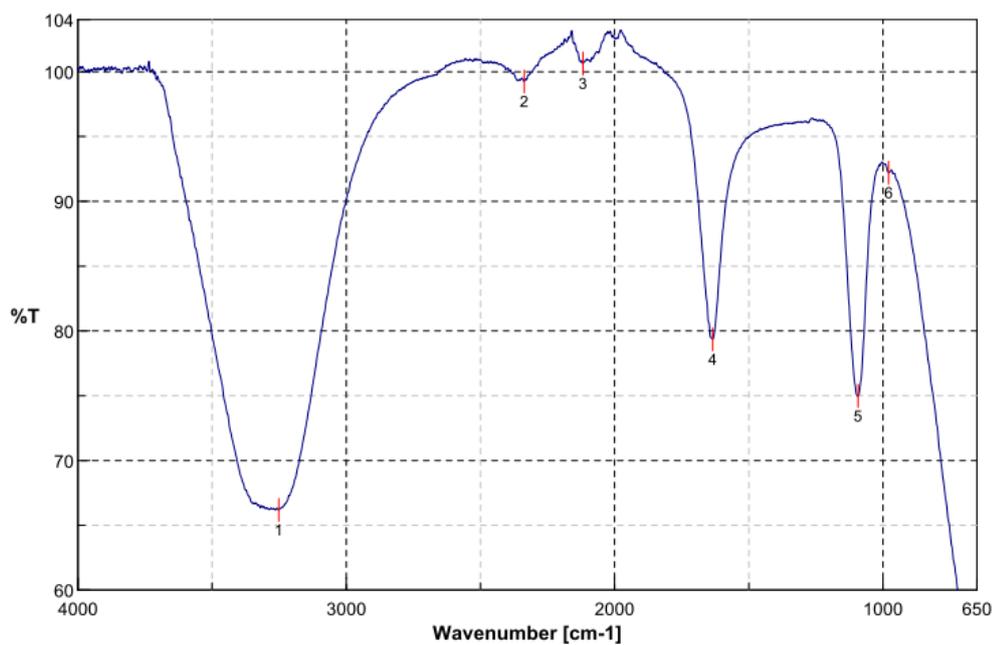
**Abb. 4-22:** IR-Spektrum von festem Citronensäure-Monohydrat.



Accumulation 16  
 Resolution 4 cm-1  
 Zero Filling ON  
 Apodization Cosine  
 Gain Auto (8)  
 Scanning Speed Auto (2 mm/sec)  
 Date/Time 13.04.2011 11:05  
 Update 17.09.2011 14:16  
 Operator Tobias Riggermann  
 File Name wässrige Citronensäurelösung.jws  
 Sample Name wässrige Citronensäurelösung  
 Comment

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3367.1	68.7298	2	2360.44	98.0962	3	2132.88	99.6029
4	1710.55	83.7716	5	1634.38	75.7893	6	1590.02	79.3174
7	1395.25	85.4375	8	1345.11	86.3147	9	1313.29	86.8829
10	1222.65	82.0337	11	1119.48	90.0841	12	1078.98	90.9991
13	1053.91	91.3879						

**Abb. 4-23:** IR-Spektrum mit Peakauszeichnung einer wässrigen Citronensäure-Lösung.



Accumulation 16  
 Resolution 4 cm-1  
 Zero Filling ON  
 Apodization Cosine  
 Gain Auto (8)  
 Scanning Speed Auto (2 mm/sec)  
 Date/Time 29.08.2011 18:11  
 Update 17.09.2011 14:21  
 Operator Tobias Riggermann  
 File Name wässrige Eisen(II)-sulfatlösung.jws  
 Sample Name wässrige Eisen(II)-sulfatlösung  
 Comment

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3251.4	66.1881	2	2337.3	99.2507	3	2118.42	100.64
4	1634.38	79.352	5	1093.44	74.9737	6	978.697	92.2082

**Abb. 4-24:** IR-Spektrum einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung.

## 5 Abbildungsverzeichnis

**Abb. 1-1:** Bedienungsoberfläche von *Gabedit*, Version 2.3.7.

**Abb. 1-2:** Moleküldarstellungsfenster mit Menüleiste. Dargestellt ist das als Vorlage vorhandene Coffein-Molekül.

**Abb. 1-3:** Zusammenbauen eines  $O_2$ -Moleküls. Links: Platzierung des ersten Atoms, Mitte: Anfügen eines zweiten Atoms, Rechts: Fertiges  $O_2$ -Molekül.

**Abb. 1-4:** Messfunktion *Measure* am Beispiel des Wassermoleküls.

**Abb. 1-5:** Anwendung von MM-Methoden am Beispiel des  $H_2O$ -Moleküls. Links vor der Optimierung, rechts danach.

**Abb. 1-6:** Schema für den Programmablauf einer Strukturoptimierung.

**Abb. 1-7:** Voraussetzungen für die Anwendung der drei verschiedenen HF-Varianten. Bild verändert nach *Introduction to Computational Chemistry*. [10]

**Abb. 1-8:** Verdeutlichung der mit der MP2-Methode erfassten Elektronenkorrelation am Beispiel  $H_2$ .

**Abb. 1-9:** Fenster für die Einstellung der Rechenvariablen für eine *Gamess*-Eingabedatei.

**Abb. 1-10:** Format der von *Gabedit* erstellte Eingabedatei für die *Gamess*-Rechnung am Beispiel des Ne-Atoms.

**Abb. 1-11:** Ausgabedaten der SCF-Prozedur für die Berechnung der Energien des Ne-Atoms.

**Abb. 1-12:** d- und p-Orbitalset aus Kunststoff von *Wiemann Lehrmittel*<sup>®</sup>. [17]

**Abb. 1-13:** Fenster der berechneten Orbitale mit Darstellung der Energie, der Symmetrie sowie den Koeffizienten der Wellenfunktionen.

**Abb. 1-14:** Links: Fenster für die Einstellungen der Größe des Orbitaldarstellungsbereichs, Rechts: Fenster für die Bestimmung des *Isovalue*.

**Abb. 1-15:** Links: Darstellung eines abgeschnittenen  $p_z$ -Orbitals von Ne, Rechts: Korrigierte Darstellung desselben Orbitals, *Isovalue* = 0,02.

**Abb. 1-16:** Darstellung des Fensters für die Erstellung einer Diaschau der Orbitale.

**Abb. 1-17:** Darstellung der Diaschau der Orbitale des Neon-Atoms. *Isovalue* = 0,02.

**Abb. 1-18:** Atomorbitalschema von Ne, erstellt mit den zuvor berechneten Orbitalen.

**Abb. 1-19:** Darstellung des Ergebnisses der Strukturoptimierung am  $H_2$ -Molekül. Der Atomabstand beträgt 0,737 Å.

**Abb. 1-20:** Darstellung des bindenden  $1\sigma$ -MO des  $H_2$ -Moleküls. *Isovalue* = 0,15.

**Abb. 1-21:** Darstellung des  $2\sigma$ -Orbitals des  $H_2$ -Moleküls. *Isovalue* = 0,09.

**Abb. 1-22:** Darstellung des  $N_2$ -Moleküls nach Optimierung als *Kugel-Stab*-Modell.

**Abb. 1-23:** Darstellung der Valenz-MOs ohne s-Orbitalwechselwirkungen der Moleküle N<sub>2</sub> (obere Reihe) und O<sub>2</sub> (untere Reihe) mit fallender Stabilität von links nach rechts. *Isovalue* = 0,015.

**Abb. 1-24:** Leere MO-Schemata von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> samt der Orbitalbezeichnung aus der Diaschau in Abb. 1-23.

**Abb. 1-25:** Diaschau der CH<sub>4</sub>-MOs mit fallender Stabilität von links nach rechts. *Isovalue* = 0,01.

**Abb. 1-26:** Diaschau der HCl-MOs mit den in Richtung Cl-Atom verzernten MOs. *Isovalue* = 0,01.

**Abb. 1-27:** Orbitalfenster für die berechneten Orbitale des Mg-Atoms.

**Abb. 1-28:** Energiediagramm der Valenzorbitale des Mg-Atoms.

**Abb. 1-29:** Beispiel für ein Diagramm mit den Daten für Mg aus Tab. 1-3.

**Abb. 1-30:** Elektronenaffinitäten des Sauerstoffatoms sowie des Sauerstoff-Monoanions.

**Abb. 1-31:** Links: Darstellung der Schwingungsvektoren der aus der rechts im Bild angewählten CO<sub>2</sub>-Valenzschwingung.

**Abb. 1-32:** In *Gabedit* erstelltes IR-Spektrum des CO<sub>2</sub>-Moleküls.

**Abb. 2-1:** Reaktionsgleichung der NOS-Reaktion zur endogenen Produktion von NO. Abbildung verändert nach [32].

**Abb. 2-2:** Für die Metall-NO Bindung verantwortliche Orbitalwechselwirkungen. Rechnung UHF/MP2 6-311G++.

**Abb. 2-3:** Grundzustand (links) sowie die beiden durch Laserbestrahlung induzierbaren Bindungsisomere der M-NO-Einheit. Abbildung verändert nach [39].

**Abb. 2-4:** Koordinationsmodi der Citronensäure, z. B. für M = Fe. Abbildung verändert nach [42].

**Abb. 2-5:** Links: Speziesverteilungskurven für Citrat, Abbildung entnommen aus [48]. Rechts: Speziesverteilungskurven für 1:Fe<sup>2+</sup>, 2:Fecit<sup>-</sup>, 3:FeHcit, 4: FeH<sub>2</sub>cit<sup>+</sup>, 5:Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>cit<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Abbildung entnommen aus [49].

**Abb. 2-6:** Links: Struktur von [Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Fe<sup>II</sup>(cit)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O von Strouse *et al.* [45], Rechts: Strukturausschnitt mit Koordinationssphäre des Fe<sup>2+</sup>-Ions.

**Abb. 2-7:** Schema des Krebs-Zyklus. *CreativeCommons-Lizenz by-Yikrazuul-3.0 Unported.*

**Abb. 2-8:** Reaktionsschema für die Citrat-isomerisierung durch Aconitase. Abbildung verändert nach [56].

**Abb. 2-9:** Bindungsmodus von Citrat im aktiven Zentrum der Aconitase. In Grün wird das C-Gerüst des Citrats dargestellt. In Rot werden O-, in Blau N-Atome dargestellt. Bild entnommen aus [1].

**Abb. 2-10:** Koordinationsmodi der L-Weinsäure.

**Abb. 2-11:** Struktur verschiedener zweiwertiger 3d-Übergangsmetall-tartrato-Komplexe. Abbildung entnommen aus [2].

**Abb. 2-12:** Speziesverteilungskurven für das wässrige Fe<sup>III</sup>-tartrato-System bei verschiedenen pH-Werten. Abbildung entnommen aus [61].

**Abb. 2-13:** Versuchsapparatur für alle Versuchsansätze mit NO-Überleitung.

**Abb. 2-14:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

**Abb. 2-15:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt mit 2,5 Äquivalenten L-Weinsäure. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

**Abb. 2-16:** UV/VIS-Spektrum einer wässrigen 0,5 M FeSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt mit 2,5 Äquivalenten Citronensäure. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  in nm.

**Abb. 2-17:** IR-Spektrum von fester L-Weinsäure (grün) im Vergleich mit der wässrigen Tartrat-Lösung (blau). Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-18:** IR-Spektrum von fester Citronensäure (grün) im Vergleich mit der wässrigen Citrat-Lösung (blau). Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-19:** IR-Spektrum einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung. Die y-Achse repräsentiert den Transmissionsgrad in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-20:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-21:** IR-Spektrum der Lösung aus Ansatz Cit-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-23:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-22:** IR-Spektrum der Lösung aus Ansatz Cit-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-24:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-2 nach sechs Wochen Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-25:** UV/VIS-Spektrum der Lösung aus dem in Cit-3 gewonnenen Feststoff nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

**Abb. 2-26:** IR-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff aus Ansatz Cit-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-27:** IR-Spektrum des Feststoffs aus Ansatz Cit-3. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ . Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-28:** IR-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff aus Ansatz Cit-3 nach sechs Wochen Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-29:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-4 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-30:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-4 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-31:** UV/VIS-Spektrum der Lösung von Cit-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-32:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-33:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 nach fünf Tagen Lagerung bei  $5^\circ\text{C}$  im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-34:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-5 vor NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-35:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-6 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-36:** IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Cit-6 direkt nach NO-Überleitung (grün) sowie nach 12 Tagen Lagerung bei  $5^\circ\text{C}$  im Kühlschrank (blau). Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-37:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-7 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-38:** IR-Spektrum der Lösung von Cit-7 direkt nach NO-Überleitung (grün), drei Tage danach (blau) sowie einen Tag nach der 2. Überleitung (braun). Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-39:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-40:** IR-Spektrum der Lösung von Ansatz Cit-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-42:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-41:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-43:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-44:** IR-Spektrum der Lösung von Cit-9a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-46:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-45:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-48:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-47:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-49:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-50:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-51:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-52:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-53:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-54:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-55:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-56:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-57:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-58:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-9c nach einer Woche. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-60:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-59:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-61:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Cit-10 nach Ausfall des Feststoffs. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-62:** IR-Spektrum des Feststoffs aus Ansatz Cit-10. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-63:** UV/VIS-Spektrum der Lösung aus dem Feststoff des Ansatzes Cit-10. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

**Abb. 2-64:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-65:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-1 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-66:** IR-Spektrum des Feststoffs aus der Lösung des Ansatzes Tart-1. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-67:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-68:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-2 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-69:** IR-Spektrum des Feststoffs aus der Lösung des Ansatzes Tart-2. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-70:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-71:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-3 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-72:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-73:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-74:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach einem Monat Lagerung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-75:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-5 nach einem Monat Lagerung bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-76:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung des Ansatzes Tart-6. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-77:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-6 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-78:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-6 nach 24 h bei 5 °C im Kühlschrank. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-79:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung von Tart-7. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-80:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-7 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-81:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-7 24 h nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb 2-82:** UV/VIS-Spektrum der abgefritteten Lösung des Ansatzes Tart-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb.2-83:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-8 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-84:** IR-Spektrum des feuchten Bodensatzes aus den Ansätzen Tart-8 und Tart-10abc. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-85:** IR-Spektrum des getrockneten Bodensatzes aus den Ansätzen Tart-8 und Tart-10abc. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-86:** IR-Spektrum des lyophilisierten Überstands des Ansatzes Tart-8. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb 2-87:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-9 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-88:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-9 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-90:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-89:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-92:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-91:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-93:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-94:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-95:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-96:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-97:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-98:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10a nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-99:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-100:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-101:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-102:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-103:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-104:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-106:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-105:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-107:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-108:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10b nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-110:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 0 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-109:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c direkt nach der NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-111:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-112:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 2 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-114:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-113:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 4 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-115:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-116:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 6 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-117:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-118:** IR-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-10c nach 24 h. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-119:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-11 nach NO-Überleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-120:** IR-Spektrum des dunkelbraunen Bodensatzes des Ansatzes Tart-11. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-121:** IR-Spektrum des rötlichen Bodensatzes des Ansatzes Tart-11. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-122:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-12 nach NO-Einleitung. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-123:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Ansatzes Tart-12 nach Ausfällung des Feststoffs. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Abb. 2-124:** UV/VIS-Spektrum der Lösung des Feststoffs aus Tart-12. Die y-Achse repräsentiert die Absorption, die x-Achse die entsprechende Wellenlänge in nm.

**Abb. 2-125:** IR-Spektrum des rotvioletten Feststoffs aus Ansatz Tart-11. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-126:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung mit den Daten von Ansatz Cit-9.

**Abb. 2-127:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit des ersten Absorptionswertes im UV/VIS-Spektrum. Für  $0^\circ\text{C}$  wurde die Daten von Ansatz Cit-9a, für  $25^\circ\text{C}$  die Daten von Ansatz Cit-7 und für  $50^\circ\text{C}$  die Daten von Ansatz Cit-9c verwendet.

**Abb. 2-128:** Vergleichsspektrum der IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Cit-6. Dargestellt sind in grün das erste Spektrum, in blau das Spektrum nach einem Tag und in braun das Spektrum nach vier Tagen. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-129:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung mit den Daten von Ansatz Tart-10a.

**Abb. 2-130:** Diagramm für die Temperaturabhängigkeit des ersten Absorptionswertes im UV/VIS-Spektrum. Für 0 °C wurde die Daten von Ansatz Tart-10a, für 25 °C die Daten von Ansatz Tart-10b und für 50 °C die Daten von Ansatz Tart-10c verwendet.

**Abb. 2-131:** Vergleichsspektrum der IR-Spektren der Lösung des Ansatzes Tart-7. Dargestellt sind in grün das erste Spektrum, in blau das Spektrum nach einem Tag und in braun das Spektrum nach vier Tagen. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 2-132:** Diagramm über den Abfall der IR-Transmission im Vergleich zur Steigerung der UV/VIS-Absorption. Es wurden die Daten des Ansatzes Cit-9a verwendet. Die y-Achse repräsentiert die Steigerung/den Abfall in Prozent, die x-Achse den Zeitpunkt der Messung.

**Abb. 2-133:** Diagramm über den Abfall der IR-Transmission im Vergleich zur Steigerung der UV/VIS-Absorption. Es wurden die Daten des Ansatzes Cit-10a verwendet. Die y-Achse repräsentiert die Steigerung/den Abfall in Prozent, die x-Achse den Zeitpunkt der Messung.

**Abb. 2-134:** IR-Spektrum des Feststoffs aus dem Kristallansatz des Ansatzes Tart-8. Die y-Achse repräsentiert die Transmission in Prozent, die x-Achse die jeweilige Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ .

**Abb. 4-1:** Rechenparameter für die Rechnungen am Ne-Atom in 1.4.2a.

**Abb. 4-2:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{H}_2$ -Molekül in 1.4.2b.

**Abb. 4-3:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{N}_2$ -Molekül in 1.4.2c.

**Abb. 4-4:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{O}_2$ -Molekül in 1.4.2c.

**Abb. 4-5:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{F}_2$ -Molekül in 1.4.2c.

**Abb. 4-6:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{CH}_4$ -Molekül in 1.4.2d.

**Abb. 4-7:** Darstellung der Messung der H-C-Bindungslänge sowie des H-C-H-Winkels im  $\text{CH}_4$ -Molekül mit Hilfe der Funktion *Measure*.

**Abb. 4-8:** Rechenparameter für die Rechnungen am HCl-Molekül in 1.4.2e.

**Abb. 4-9:** Rechenparameter für die Rechnungen am Mg-Atom in 1.4.3a.

**Abb. 4-10:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{Mg}^+$ -Ion in 1.4.3a.

**Abb. 4-11:** Rechenparameter für die Rechnungen am  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion in 1.4.3a.

**Abb. 4-12:** DOS-Fenster für die  $\alpha$ -Orbitale von Mg.

**Abb. 4-13:** Rechenparameter für die Rechnungen am Sauerstoff-Monoanion in 1.4.3b.

**Abb. 4-14:** Rechenparameter für die Rechnungen am Sauerstoff-Dianion in 1.4.3b.

**Abb. 4-15:** Rechenparameter für die Strukturberechnung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in 1.4.4.

**Abb. 4-16:** Rechenparameter für die Berechnung der IR-Schwingungen des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in 1.4.4.

**Abb. 4-17:** Rechenparameter für die Strukturberechnung des NO-Moleküls in 1.4.4.

**Abb. 4-18:** Rechenparameter für die Berechnung der IR-Schwingungen des NO-Moleküls in 1.4.4.

**Abb. 4-19:** Allgemeines MO-Schema für Elemente mit s- und p-Orbitalen.

**Abb. 4-20:** IR-Spektrum von fester L-Weinsäure.

**Abb. 4-21:** IR-Spektrum mit Peakauszeichnung einer wässrigen L-Weinsäurelösung.

**Abb. 4-22:** IR-Spektrum von festem Citronensäure-Monohydrat.

**Abb. 4-23:** IR-Spektrum mit Peakauszeichnung einer wässrigen Citronensäure-Lösung.

**Abb. 4-24:** IR-Spektrum einer wässrigen Eisen(II)-sulfat-Lösung.

## 6 Tabellenverzeichnis

**Tab. 1-1:** Vergleich der Fehlerbehaftung von Rechnungen mit und ohne Einsatz von Korrelationsmethoden. Werte entnommen aus *Essentials of Computational Chemistry*. [7]

**Tab. 1-2:** Vergleich der Bindungslängen von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung an den Beispielen N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und F<sub>2</sub>. Die experimentellen Daten sind dem Mortimer entnommen. [17]

**Tab. 1-3:** Berechnete Ionisierungsenergien und deren Werte aus der Literatur. [18]

**Tab. 1-4:** Berechnete Elektronenaffinitäten und deren Werte aus der Literatur. [18]

**Tab. 1-5:** Berechnete im Vergleich zu Experimentell bestimmten Valenzschwingungsfrequenzen von CO<sub>2</sub> und NO.

**Tab. 2-1:** Verwendete Lösungsmittel und Reinstoffe unter Angabe des Herstellers sowie des Reinheitsgrades.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Lloyd, S. J., et al., *The mechanism of aconitase: 1.8 Å resolution crystal structure of the S642A:citrate complex*. Protein Sci., 1999. **8**: p. 2655–2662.
- [2] Coronado, E., et al., *Chiral Molecular Magnets: Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of the Series [M(L-tart)] (M = Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>; L-tart = (2R,3R)-(+)-tartrate)*. Chemistry – A European Journal, 2006. **12**(13): p. 3484–3492.
- [3] Artikel über den K-Computer  
<http://www.spiegel.de/netzwelt/gadgets/0,1518,769348,00.html>.  
Letzter Zugriff 22.08.2011.
- [4] Rechenleistung gängiger Prozessoren  
<http://www.maxxpi.net/pages/result-browser/top10---flops.php>.  
Letzter Zugriff 15.09.2011.
- [5] Homepage des Entwicklers  
<http://sites.google.com/site/allouchear/Home>.  
Letzter Zugriff 22.08.2011.
- [6] Allouche, A.-R., *Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares*. Journal of Computational Chemistry, 2011. **32**(1): p. 174–182.
- [7] Homepage des ISB Bayern  
<http://www.isb-gym8-lehrplan.de/contentserv/3.1.new/g8.de/index.php?StoryID=26448&PHPSESSID=6cd2ab622d662d84717e5be1fd12eb77>.  
Letzter Zugriff 16.09.2011.
- [8] Cramer, C. J., *Essentials of computational chemistry: theories and models*. 2<sup>nd</sup> edition, 2004: Wiley: New York
- [9] Molekülmechanische Methode AMBER  
<http://ambermd.org/#acknowledgments>.  
Letzter Zugriff 09.09.2011.
- [10] Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition, 2007: John Wiley & Sons: New York
- [11] Schmidt, M. W., et al., *General atomic and molecular electronic structure system*. Journal of Computational Chemistry, 1993. **14**(11): p. 1347–1363.
- [12] Gamess-Beschreibung  
[http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS\\_Manual/intro.pdf](http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS_Manual/intro.pdf).  
Letzter Zugriff 05.09.2011.
- [13] Biographische Daten zu M. Dupuis  
[http://www.pnl.gov/cmsd/staff/staff\\_info.asp?staff\\_num=5599](http://www.pnl.gov/cmsd/staff/staff_info.asp?staff_num=5599).  
Letzter Zugriff 05.09.2011

- [14] Arbeitsgruppe von Prof. Gordon  
<http://www.msg.ameslab.gov/group/members.html>.  
Letzter Zugriff 11.09.2011.
- [15] Gamess-Eingabebefehlsstruktur  
[http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS\\_Manual/input.pdf](http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS_Manual/input.pdf).  
Letzter Zugriff 12.09.2011.
- [16] Homepage des ISB Bayern  
<http://www.isb-gym8-lehrplan.de/contentserv/3.1.neu/g8.de/index.php?StoryID=26447>. Letzter Zugriff 12.09.2011.
- [17] d-Orbitalmodelle in Kunststoff  
[http://www.wiemann-lehrmittel.de/shopsystem/catalog/popup\\_image.php?PID=5390](http://www.wiemann-lehrmittel.de/shopsystem/catalog/popup_image.php?PID=5390). Letzter Zugriff 14.09.2011.
- [18] Mortimer, C. E. and U. Müller, *Chemie*. 8. Auflage, 2003.  
Georg Thieme Verlag: Stuttgart.
- [19] Alsfasser, R., Janiak, C., Klapötke, T. M., Meyer, H.-J., *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, E. Riedel, et al, Herausgeber 2007, Walter de Gruyter: Berlin, New York.
- [20] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*. 7. Auflage, 2005. Georg Thieme Verlag: Stuttgart.
- [21] Butler, A., Nicholson, R., *NO- a not so simple little molecule*, in *Life Death and Nitric Oxide*, A. Butler, R. Nicholson, Editors. 2003, The Royal Society of Chemistry. p. 57–66.
- [22] Reichl, F.-X., *Taschenatlas der Toxikologie. Substanzen, Wirkungen, Umwelt*, 2. Auflage, 1998. Georg Thieme Verlag: Stuttgart/New York.
- [23] Armor, J. N., *Influence of pH and ionic strength upon solubility of nitric oxide in aqueous solution*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1974. **19**(1): p. 82–84.
- [24] Sada, E., Kumazawa, H., Takada, Y., *Chemical reactions accompanying absorption of nitric oxide into aqueous mixed solutions of iron(II)-EDTA and sodium sulfite*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1984. **23**(1): p. 60–64.
- [25] Sada, E., Kumazawa, H., Hikosaka, H., *A kinetic study of absorption of nitrogen oxide (NO) into aqueous solutions of sodium sulfite with added iron(II)-EDTA chelate*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1986. **25**(3): p. 386–390.
- [26] Sada, E., Kumazawa, H., Machida, H., *Absorption of dilute nitric oxide into aqueous solutions of sodium sulfite with added iron(II)NTA and reduction kinetics of iron(III)NTA by sodium sulfite*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1987. **26**(10): p. 2016–2019.

- [27] Liu, N., et al., *Characterization and optimization of Fe(II)Cit-NO reduction by Pseudomonas sp.* Environmental Technology, 2011: p. 1–7.
- [28] Culotta, E., Koshland, D., *NO news is good news.* Science, 1992. **258**: p. 1862–1865.
- [29] Ignarro, L. J., *Nitric Oxide: A Unique Endogenous Signaling Molecule in Vascular Biology (Nobel Lecture).* Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38** (13–14): p. 1882–1892.
- [30] Furchgott, R. F., *Endothelium-Derived Relaxing Factor: Discovery, Early Studies, and Identification as Nitric Oxide.* Bioscience Reports, 1999. **19**(4): p. 235–251.
- [31] Calver, A., Collier, J., Vallance, P., *Nitric oxide and cardiovascular control.* Experimental Physiology, 1993. **78**(3): p. 303–326.
- [32] Metzler-Nolte, N., Schatzschneider, U., *3. Carbon monoxide and nitric oxide as small molecule messengers*, in *Bioinorganic Chemistry: A Practical Course.* 1<sup>st</sup> edition, 2009, Walter de Gruyter. p. 19–30.
- [33] Ricciardolo, F. L. M., *Multiple roles of nitric oxide in the airways.* Thorax, 2003. **58**(2): p. 175–182.
- [34] Ford, P. C., et al., *Photochemistry of metal nitrosyl complexes. Delivery of nitric oxide to biological targets.* Coordination Chemistry Reviews, 1998. **171**: p. 185–202.
- [35] Stochel, G., et al., *Light and metal complexes in medicine.* Coordination Chemistry Reviews, 1998. **171**: p. 203–220.
- [36] Ford, P. C., Weckler, S., *Photochemical reactions leading to NO and NO<sub>x</sub> generation.* Coordination Chemistry Reviews, 2005. **249**(13–14): p. 1382–1395.
- [37] Wanat, A., et al., *Kinetics, Mechanism, and Spectroscopy of the Reversible Binding of Nitric Oxide to Aquated Iron(II). An Undergraduate Text Book Reaction Revisited.* Inorg. Chem., 2002. **41**: p. 4–10.
- [38] Enemark, J. H., Feltham, R. D., *Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes.* Coordination Chemistry Reviews, 1974. **13**(4): p. 339–406.
- [39] Zangl, A., et al., *Photoinduced linkage isomerism of {RuNO}<sup>6</sup> complexes with bioligands and related chelators.* Dalton Transactions, 2009. **6**: p. 1034–1045.
- [40] Giglmeier, H., et al., *Nitric-oxide photorelease and photoinduced linkage isomerism on solid [Ru(NO)(terpy)(L)]BPh<sub>4</sub> (L = glycolate dianion).* Dalton Transactions, 2009 **42**: p. 9113–9116.

- [41] Gautier-Luneau, I., et al., *New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators*. *Chemistry – A European Journal*, 2005. **11**(7): p. 2207–2219.
- [42] Pierre, J. L., Gautier-Luneau, I., *Iron and citric acid: a fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance*. *BioMetals*, 2000. **13**: p. 91–96.
- [43] Asato, E., et al., *Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds. 1. Crystal structures of  $K_{5-x}(NH_4)_x[Bi_2(cit)_2(Hcit)](H_2O)_y$  ( $x = 0.25$ ,  $y = 13$ ) and  $(NH_4)_8[Bi_2(cit)_2(Hcit)_2(H_2O)_4](H_2O)_2$* . *Inorganic Chemistry*, 1991. **30**(22): p. 4210–4218.
- [44] Matzapetakis, M., et al., *Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of the first aqueous cobalt(II)-citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids*. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2000. **5**(4): p. 469–474.
- [45] Strouse, J., Layten, S. W., Strouse, C. E., *Structural studies of transition metal complexes of triionized and tetraionized citrate. Models for the coordination of the citrate ion to transition metal ions in solution and at the active site of aconitase*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977. **99**: p. 562–72.
- [46] Glusker, J. P., *Citrate conformation and chelation: enzymic implications*. *Accounts of Chemical Research*, 1980. **13**(10): p. 345–352.
- [47] Dakanali, M., et al., *Synthesis and Spectroscopic and Structural Studies of a New Cadmium(II)–Citrate Aqueous Complex. Potential Relevance to Cadmium(II)–Citrate Speciation and Links to Cadmium Toxicity*. *Inorganic Chemistry*, 2003. **42**(8): p. 2531–2537.
- [48] Konigsberger, L.-C., et al., *Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma*. *J. Inorg. Biochem.*, 2000. **78**: p. 175–184.
- [49] Amico, P., et al., *Equilibrium study of iron(II) and manganese(II) complexes with citrate ion in aqueous solution: relevance to coordination of citrate to the active site of aconitase and to gastrointestinal absorption of some essential metal ions*. *Inorg. Chim. Acta*, 1979. **36**: p. 1–7.
- [50] Hamm, R. E., Shull, C. M. Jr., Grant, D. M., *Citrate complexes with iron (II) and iron (III)*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954. **76**: p. 2111–2114.
- [51] Spiro, T. G., Pape, L., Saltman, P., *Hydrolytic polymerization of ferric citrate. I. Chemistry of the polymer*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967. **89**: p. 5555–5559.
- [52] Spiro, T. G., Bates, G., Saltman, P., *Hydrolytic polymerization of ferric citrate. II. Influence of excess citrate*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967. **89**: p. 5559–5562.

- [53] Strouse, J., *Carbon-13 NMR studies of ferrous citrates in acidic and alkaline solutions. Implications concerning the active site of aconitase*. J. Am. Chem. Soc., 1977. **99**: p. 572–580.
- [54] Glusker, J. P., *Mechanism of aconitase action deduced from crystallographic studies of its substrates*. J. Mol. Biol., 1968. **38**: p. 149–162.
- [55] Villafranca, J. J., Mildvan, A. S., *Mechanism of aconitase action. III. Detection and properties of enzyme-metal-substrate and enzyme-metal-inhibitor bridge complexes with manganese(II) and iron(II)*. J. Biol. Chem., 1972. **247**: p. 3454–3463.
- [56] Lehninger, A., Nelson, D., Cox, M., *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4<sup>th</sup> edition, 2004: W. H. Freeman: New York.
- [57] Gillard, R. D., Price, M. G. *Optically active co-ordination compounds. Part XXIV. Tartrato-complexes of cobalt(III) and other transition metals*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1971: p. 2274–2278.
- [58] Meng, X., et al., *Synthesis, characterization and crystal structure of a chiral polymeric Cu(II) complex bridged by tartrate*. J. Coord. Chem., 2008. **61**: p. 3549–3555.
- [59] Jian, F., Zhao, P., Wang, Q., *Synthesis and crystal structure of a novel tartrate copper(II) two-dimensional coordination polymer:  $\{[Cu_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_\infty$* . Journal of Coordination Chemistry, 2005. **58**(13): p. 1133–1138.
- [60] Roth, K., Hoeft-Schleeh, S., *Pasteur und die Weinsäure*. Chemie in unserer Zeit, 1995. **29**(6): p. 338–344.
- [61] Salvado, V., et al., *On the chemistry of iron in biosystems. I. Complex formation between iron(III) and tartaric acid: a 'core + link' mechanism*. Inorg. Chim. Acta, 1987. **137**: p. 155–159.
- [62] Matsuo, T., Kawasaki, M., Sato, S., *Bleaching solutions for color photographic film*. 1974, Konishisoku, Japan.
- [63] Chavan, R. B., Chakraborty, J. N. *Dyeing of cotton with indigo using iron(II) salt complexes*. Color. Technol., 2001. **117**: p. 88–94.
- [64] Qu, X.-q., Fan, Z.-l., Zhang, W.-q., *Indirect electrochemical vat dyeing of cotton fabric with Fe(II)-tartaric acid complex*. Yinran, 2009. **35**: p. 10–12.
- [65] Mizuno, Y., *Stabilization of aqueous ferrous solutions*. 1987, Tokai Chemical Factory, Ltd., Japan.
- [66] Narkar, R. K. and A. K. Narkar, *Solvent for cellulose. I*. Text. Dyer Printer, 1972. **5**: p. 39–43; (6), 49–54.

- [67] Vu-Manh, H., Oeztuerk, H. B., Bechtold, T., *Swelling and dissolution mechanism of regenerated cellulosic fibers in aqueous alkaline solution containing ferric tartaric acid complex: Part I. Viscose fibers*. Carbohydr. Polym., 2010. **82**: p. 761–767.
- [68] Vu-Manh, H., Oeztuerk, H. B., Bechtold, T., *Swelling and dissolution mechanism of regenerated cellulosic fibers in aqueous alkaline solution containing ferric-tartaric acid complex-Part II: Modal fibers*. Carbohydr. Polym., 2010. **82**: p. 1068–1073.
- [69] Schnepfensieper, T., Finkler, S., Czap, A., van Eldik, R., Heus, M., Nieuwenhuizen, P., Wreesmann, C., Abma, W., *Tuning the reversible binding of NO to iron(II) aminocarboxylate and related complexes in aqueous solution*. Eur. J. Inorg. Chem., 2001: p. 491–501.
- [70] Littlejohn, D., Chang, S. G., *Kinetic study of ferrous nitrosyl complexes*. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(4): p. 537–540.
- [71] Pham, A. N., Waite, T. D., *Oxygenation of Fe(II) in the Presence of Citrate in Aqueous Solutions at pH 6.0-8.0 and 25°C: Interpretation from an Fe(II)/Citrate Speciation Perspective*. J. Phys. Chem. A, 2008. **112**: p. 643–651.