Aus dem Institut für Physik
der Universität zu Lübeck
Direktor: Prof. Dr. A. X. Trautwein

Charakterisierung von Cytochrom-Modellkomplexen und dem Radikal-SAM-Enzym Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) mit Mößbauer-Spektroskopie und quantenchemischen Methoden

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Universität zu Lübeck
- Aus der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät -

Vorgelegt von

Thomas Teschner

aus Lübeck

Lübeck 2006

1. Berichterstatter: PD Dr. Hauke Paulsen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Berthold Matzanke

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 2006

Zum Druck genehmigt, Lübeck, den 20. Februar 2006

gez. Prof. Dr. E. Hartmann
Dekan der Technisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

I Grundlagen 4

2 Theoretische Grundlagen **4**
2.1 Mößbauer-Spektroskopie 4
2.1.1 Hyperfeinwechselwirkungen 6
2.1.2 Ligandenfeld-Modell und Spin-Hamilton-Operator 10
2.1.3 Relaxation 13
2.2 Das Hartree-Fock-Modell 13
2.3 Dichtefunktionaltheorie 16
2.3.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme 17
2.3.2 Der Kohn-Sham-Formalismus 18
2.3.3 Austausch-Korrelations-Funktionale 20
2.3.4 Basissätze 21

3 Material und Methoden **23**
3.1 Mößbauer-Spektroskopie 23
3.1.1 Experimenteller Aufbau 23
3.1.2 Anpassung der Spektren 24
3.2 Quantenchemische Methoden 24
3.3 Präparation der Proben 24

II Untersuchungen an Cytochrom-Modellkomplexen 26

4 Eisen(III)-Modellkomplexe **26**
4.1 Das Oosterhuis-und-Lang-Modell in der Formulierung von Taylor 27
4.1.1 Ansatz des Ligandenfeld-Modells 27
4.1.2 Abschätzung von Mößbauer-Parametern 29
4.2 Einteilung von Häm-Komplexen 31

5 Mößbauer-Untersuchungen an sechs Modellkomplexen **33**
5.1 Grundlagen 33
5.2 Messungen an $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]ClO_4$ (0°) 36
5.3 Messungen an *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (19.5°) 42
5.4 Messungen an *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]ClO_4$ (26° und 30°) . 48
5.5 Messungen an $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]Cl$ (70°) 49
5.6 Messungen an *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (73.1°) 58
5.7 Messungen an *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (90°) 58
5.8 Korrelation zwischen spektroskopischen Daten und dem Diederwinkel 68
5.9 Temperaturabhängigkeit von δ und ΔE_Q 73
5.10 Spin-Spin-Relaxation und Dipol-Dipol-Wechselwirkung 78

6 Quantenchemische Rechnungen an mehreren Modellkomplexen **92**
6.1 Dichtefunktionalrechnungen 92
6.2 Berechnung eines kontinuierlichen Symmetriemaßes 109

III Untersuchungen an dem Radikal-SAM-Enzym Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) aus *E. coli* 117

7 Eisen-Schwefel-Proteine 117

8 Das Radikal-SAM-Enzym HemN aus *E.coli* 119
8.1 Grundlagen 119
8.2 Mößbauer-Untersuchungen am HemN 120
8.3 Mößbauer-Untersuchungen am HemN mit SAM 125
8.4 Mößbauer-Untersuchungen am HemN mit SAM und Substrat . . 128
8.5 Mößbauer-Untersuchungen am reduzierten HemN 128
8.6 Diskussion 134

IV Zusammenfassung 137

Abbildungsverzeichnis 142

Tabellenverzeichnis 144

A Alternative Anpassung einiger Mößbauer-Spektren 155

B Temperaturabhängiger Verlauf der Isomerieverschiebung 158

C Abkürzungen und Symbole 161

D Publikationen 163

E Danksagung 164

F Lebenslauf 165

1 Einleitung

Menschliches Leben in der heutigen Form wurde erst durch das komplexe Zusammenspiel verschiedener Faktoren möglich. Proteine sind ein wichtiger Bestandteil in Stoffwechselprozessen. Viele katalytisch wirkende Proteine (Enzyme) besitzen in ihrem aktiven Zentrum Metallionen. Zu diesen Metallionen zählen verschiedene Spurenelemente, die zur Gruppe der Übergangsmetalle, wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink, gehören. Eisenproteine umfassen dabei ein breites Spektrum an Aufgaben. Dazu gehören die Versorgung des menschlichen Körpers mit Sauerstoff durch Hämoglobin (Transport) und Myoglobin (Speicherung) und auch die Elektronenübertragung bei katalytischen Prozessen in Cytochromen und Eisen-Schwefel-Proteinen. Die Untersuchung solcher Metallzentren verlangt nach Methoden aus den Bereichen der Chemie, Biologie und Physik und stellt somit ein interdisziplinäres Forschungsfeld dar. In der Hämgruppe, die im Hämoglobin und Myoglobin vorkommt, ist das Eisen in der Ebene durch vier Pyrrolstickstoffe koordiniert. Je nach Art und Funktion kann das Eisenatom noch durch ein fünftes und sechstes Atom eines axialen Liganden gebunden werden. Eine Vielzahl von verschiedenen Messmethoden steht zur Verfügung, um die räumliche Struktur der Proteine, die aus Aminosäuren aufgebaut sind, und die Funktionalität ihrer katalytisch aktiven Zentren zu untersuchen. Es seien hier nur kurz die Methoden angeführt, die auch von dem Institut für Physik der Universität zu Lübeck angewendet werden: Mößbauer-, EPR[1]-, EXAFS[2]-, NIS[3]-, NFS[4]-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessungen mit einem SQUID[5]-Magnetometer. Des weiteren finden noch rechnergesteuerte Verfahren wie Molekülorbital (MO) - und Moleküldynamik (MD) -Rechnungen Anwendung.

Im ersten Teil der Arbeit wird der theoretische Hintergrund der Mößbauer-Spektroskopie (Kap. 2.1) und der Dichtefunktionaltheorie (Kap. 2.3) besprochen. Dem experimentellen Aufbau der Mößbauer-Messungen ist Kap. 3.1.1 gewidmet.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von den mittels Mößbauer-Spektroskopie (Kap. 5) und quantenchemischer Methoden, wie Dichtefunktional- und Symmetrieberechnungen (Kap. 6), gemachten Untersuchungen an Cytochrom-Modellkomplexen mit einem dreiwertigen Eisenzentrum im low-spin Zustand ($S = 1/2$) mit verschiedenen axialen Liganden und Orientie-rungen. Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluss der axialen Liganden und deren Orientierung auf den elektronischen Grundzustand des Eisens zu verstehen. Griffith entwickelte 1957 ein quantenmechanisches Ligandenfeld-Modell, mit dem er den elektronischen Grundzustand von Myoglobinazid (MbN_3), einem Hämeisenkomplex im low-spin Zustand, beschreiben konnte [1]. In dem Modell geht er von einem starken Ligandenfeld aus und betrachtet die fünf 3d-Elektronen des dreiwertigen Eisenatoms in einem rhombischen Ligandenfeldpotential unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Eine Erweiterung dieses Modells entwickelten Oosterhuis und Lang, wodurch sich neben Ligandenfeldparametern nun auch Mößbauer-Parameter wie die Quadrupolaufspaltung, der Asymmetrie-

[1] EPR: Elektronen paramagnetische Resonanz
[2] EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure
[3] NIS: Nuclear inelastic scattering
[4] NFS: Nuclear forward scattering
[5] SQUID: Superconducting Quantum Interference Device

parameter und der Hyperfeinkopplungstensor aus den experimentellen g-Werten abschätzen liessen [2]. Das modifizierte Oosterhuis-und-Lang-Modell führte in vielen Fällen zu einer erfolgreichen Interpretation der Mößbauer-Spektren von low-spin Hämkomplexen [3, 4]. In der EPR-Literatur ist oft die Formulierung von Taylor des Griffith-Modells [5] zu finden. Da aber Mößbauer- und EPR-Spektroskopie komplementäre Methoden darstellen, und um Unstimmigkeiten in der Interpretation der EPR- und Mößbauer-Spektren zu vermeiden, wird in dieser Arbeit ausschließlich das Oosterhuis-und-Lang-Modell in der Formulierung von Taylor verwendet. Die Taylor-Formulierung des Griffith-Modells unterscheidet sich von der Oosterhuis-und-Lang-Version unter anderem in der Wahl des Koordinatensystems. Aus den von Blumberg und Peisach aufgestellten Wahrheitstabellen [6] entwickelte Walker [7] ein Verfahren, mit dem sich mit Hilfe der aus EPR-Messungen gewonnenen g-Werte Aussagen über die axialen Liganden des Eisenzentrums machen ließen.

Die gefundenen Korrelationen zwischen dem Diederwinkel der axialen Ligandenebenen des Eisenzentrums und spektroskopischen Daten werden in Kap. 5.8 dargestellt. Anschließend wird die Gitterdynamik der vermessenen Komplexe (Kap. 5.9) und die Abschätzung des Relaxationsverhaltens durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Kap. 5.10) besprochen. Die Resultate aus den Dichtefunktionalrechnungen und der Vergleich mit vorhandenen Mößbauer-Daten von mehreren Häm-eisenkomplexen mit unterschiedlichen axialen Liganden und Orientierungen (unter anderem auch die mit Mößbauer-Spektroskopie vermessenen Komplexe aus Kap. 5) werden in Kap. 6 diskutiert. des weiteren wurden Symmetrieberechnungen durchgeführt, aus denen sich *continous symmetry measures* (CSM) [8] ergaben, die Auskunft über die Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetrie des FeN_6-Zentrums und der idealen planaren Symmetrie der Porphyrinebene der Modellkomplexe geben. Es wurde versucht, die CSM mit den Diederwinkeln zwischen den axialen Ligandenebenen und mit anderen spektroskopischen Daten zu korrelieren. Der Einfluss von Art und Anordnung der axialen Liganden auf die Ladung des Eisens wurde im Rahmen der *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM) [9, 10] untersucht.

Der dritte Teil der Arbeit (Kap. 8) umfasst mößbauerspektroskopische Untersuchungen an dem Radikal-SAM-Enzym Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) aus *E.coli* , das die Umwandlung von Coproporphyrinogen III zu Protoporphyrinogen IX während der Hämbiosynthese katalysiert. HemN enthält, wie viele andere Proteine auch, einen Eisen-Schwefel-Cluster als prostethische Gruppe. Eisen-Schwefel-Cluster sind in vielen Formen des Lebens vertreten und wirken mit bei Elektronentransferprozessen sowie der Katalyse und können auch als Sauerstoffsensoren fungieren [11]. Eisen-Schwefel-Cluster nehmen eine Schlüsselrolle bei den mittels S-Adenosylmethionin (SAM) vermittelten Katalyseprozessen ein. Proteine, die zu dieser Klasse von Enzymen gehören, nutzen einen reduzierten [4Fe-4S]-Cluster für die reduzierende homolytische Spaltung von S-Adenosyl-L-Methionin (SAM) zur Erzeugung des katalytischen Deoxyadenosyl-Radikals [12, 13, 14, 15, 16]. Radikal-SAM-Enzyme sind Bestandteil von vielen grundlegenden Biosyntheseprozessen, z.B. bei der Biosynthese von Vitaminen, Kofaktoren, DNA-Zwischenprodukten oder Antibiotika. Während der Biosynthese von Hämen und Chlorophyll wird die Umwandlung von Coproporphyrinogen III zu Protoproporphyrinogen XI durch das sauerstoffabhängige HemF und das sauerstoffunabhängige HemN katalysiert. Frühere Untersuchungen mit UV-Vis-Spektroskopie und röntgenkristallographische Untersuchungen

offenbarten die Existenz eines sauerstoffsensitiven Eisen-Schwefel-Clusters. Radikal-SAM-Enzyme enthalten einen [4Fe-4S]-Cluster, der durch drei Cysteinreste in einer für sie typischen **C**XXX**C**XX**C**-Anordnung koordiniert wird [17]. Der reduzierte Eisen-Schwefel-Cluster transportiert ein Elektron zum SAM-Molekül, wodurch die Spaltung vom SAM zu Methionin und einem Deoxyadenosyl-Radikal erfolgt. Neben HemN gehören noch eine Vielzahl anderer Proteine zu dieser Familie, wie die Biotin-Synthase aus *E. coli* [12, 18], das aktivierende Enzym Pyruvat-Format-Lyase (PFL) [19], die anaerobe Ribonukleotid-Reduktase (APR) [20, 21] und die Lysin 2,3-Aminomutase (LAM) [22].

Teil I
Grundlagen

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Mößbauer-Spektroskopie

Sendet ein Atomkern beim Übergang von einem angeregten Zustand E_e in den Grundzustand E_g ein Photon aus, so erleidet der Kern einen Rückstoß. Die Energie des Photons E_γ ist nun nicht gleich der Übergangsenergie E_0, sondern ist um den Rückstoßbeitrag E_R vermindert:

$$E_\gamma = E_0 - E_R. \tag{1}$$

Wird ein Photon von einem Atomkern unter Vernichtung eines bestimmten angeregten Zustandes emittiert und von einem gleichen Atomkern in einer solchen Weise absorbiert, dass der gleiche Zustand angeregt wird, spricht man von *Resonanzabsorption.* Man beobachtet sie nur bei Systemen, die sich in Ruhe befinden und bei denen die natürliche Linienbreite eines Übergangs größer als die Energieverschiebung durch den Rückstoß ist, sich also Emissions- und Absorptionslinie überlappen. Bei optischen Übergängen in der Atomhülle ist die relative Linienbreite ($\Delta\nu/\nu = 10^{-6}$) größer als die relative Energieverschiebung ($E_R/E_0 = 10^{-8}$) im Gegensatz zu γ-Übergängen, bei denen es umgekehrt ist, bei denen man z.B. eine relative Linienbreite von 10^{-13} und eine relative Energieverschiebung von 10^{-5} erhält. Die natürliche Linienbreite ist wesentlich kleiner als die Verschiebung durch den Rückstoß. Bei optischen Übergängen in der Hülle überlappen Emissions- und Absorptionslinien vollständig, so dass man im Bereich des sichtbaren Lichts Resonanzabsorption (z.B. die Na-D-Linie) beobachtet, wobei Resonanzabsorption für γ-Übergänge ausgeschlossen ist. Wird das energetische Gleichgewicht eines Atomkerns gestört, findet z. B. eine Anregung vom Grundzustand in einen energetisch höher gelegenen Zustand statt, dann relaxiert der Kern nach einer gewissen Zeit durch Aussendung von elektromagnetischer Strahlung oder durch innere Konversion wieder in den Grundzustand zurück.

Der ^{57}Fe-Kern besitzt im Grundzustand einen Kernspin von $I = 1/2$. Der erste angeregte Zustand mit $I = 3/2$ hat eine mittlere Lebensdauer von $\tau = 1.4 \cdot 10^{-7}$ s. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation lassen sich nicht gleichzeitig Impuls und Ort eines Teilchens bzw. läßt sich die Energie eines Zustandes mit endlicher Lebensdauer nicht beliebig genau messen. Demnach ist die überschüssige Energie eines ausgesandten γ-Quants beim Übergang in den Grundzustand nicht scharf wie im klassischen Fall mit $E_0 = E_e - E_g = 14.4$ keV, sondern um die natürliche Linienbreite $\Gamma = \hbar/\tau = 4.55 \cdot 10^{-9} eV$ verbreitert. Die Intensität dieser Energie hat Lorentzform und wird durch die Breit-Wigner-Formel beschrieben (Gl. 2):

$$w(E_\gamma) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E_\gamma - E_0)^2 + \Gamma^2/4}. \tag{2}$$

In Wirklichkeit befinden sich absorbierende und emittierende Systeme in einer ständigen thermischen Bewegung, was durch den Doppler-Effekt zu einer Linienverbreiterung führt, so dass man keine Resonanzabsorption beobachtet. Die

Rückstoßenergie E_R nach der Emission eines γ-Quants ist somit gegeben als:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \tag{3}$$

wobei M die nukleare Masse, c die Lichtgeschwindigkeit ist [23, 24, 25]. R. L. Mößbauer entdeckte 1953 während seiner Doktorarbeit bei Untersuchungen der Resonanzabsorption von γ-Strahlen der in einen Kristallverbund eingebauten ^{191}Ir-Kerne, dass in manchen Kristallen eine gewisse Wahrscheinlichkeit für rückstoßfreie Emission und Absorption besteht [26]. Der Kristall ändert dann seine innere Energie nicht und verhält sich, als ob er ein Teilchen mit makroskopischer Masse wäre. Da die Masse des gesamten Kristalls $M_{Kristall}$ sehr viel größer ist als die Masse des einzelnen Kerns M, fällt der Rückstoß nicht mehr ins Gewicht (4) und es findet Resonanzabsorption statt.

$$E_R^{Möss} = \frac{E_\gamma^2}{2M_{Kristall}c^2} \approx 0. \tag{4}$$

Für diese Entdeckung erhielt Mößbauer später den Nobelpreis. Um Resonanzabsorption für spektroskopische Messungen, wie bei der Mößbauer-Spektroskopie, d.h. Verwendung des Atomkerns als Festkörpersonde, nutzen zu können, muss der Energieverlust des γ-Quants ausgeglichen werden. Die das Mößbauer-Atom umgebenden Ladungen verursachen elektrische und magnetische Felder, die eine Verschiebung oder Aufspaltung der Energieniveaus des Kerns zur Folge haben. Wegen der direkten Verbindung von Kern und Elektronenhülle eignet sich der Mößbauer-Effekt zum Untersuchen von magnetischen, elektronischen und Bindungseigenschaften sowie von Relaxationsprozessen von Übergangsmetallen. Die Mößbauer-Spektroskopie detektiert Kernübergänge im Rahmen von ~10^{-6} bis 10^{-11} s. Der Mößbauer-Effekt wurde später auch bei anderen Isotopen, wie ^{57}Fe, ^{61}Ni, ^{67}Zn, ^{99,101}Ru, ^{119}Sn, ^{151}Eu, ^{197}Au, ^{199,201}Hg u. a., nachgewiesen [25]. Da die in dieser Arbeit untersuchten Modellkomplexe und Proteine Eisenzentren enthalten, wird ausschließlich auf das Isotop ^{57}Fe Bezug genommen. Die Mößbauer-Spektroskopie wird in einem weiten Forschungsfeld in Physik, Chemie und Biowissenschaften eingesetzt. Mößbauer fand, dass der Anteil der Kernübergänge, die rückstoßfrei (ohne Anregung von Phononen) erfolgen, folgendermaßen lautet:

$$f = \exp(-k^2 < x^2 >). \tag{5}$$

Dabei ist $< x^2 >$ der Erwartungswert des Quadrates der Schwingungsamplitude in Richtung des Wellenvektors $\overrightarrow{k}$, d. h. in Ausbreitungsrichtung der γ-Quanten. Der Buchstabe f steht für den Anteil, der rückstoßfrei vom Kern absorbierten und emittierten γ-Quanten. Wegen der Analogie von f (Lamb-Mößbauer-Faktor) zum Anteil der elastisch erfolgten Streuung von Röntgenstrahlen und thermischen Neutronen an Kristallen, wird f gelegentlich auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Der Lamb-Mößbauer-Faktor gibt also die Wahrscheinlichkeit an, dass keine Schwingungsmoden angeregt werden. Man spricht auch von einem Nullphononenprozess. Der Wert von $< x^2 >$ ist ein Maß für die Bindungsstärke der Atome untereinander. Es gibt mehrere Modelle zur Beschreibung eines Phononen-Spektrums. Das Debye-Modell setzt voraus, dass man ein kubisches Raumgitter und nur eine Atomsorte vorliegen hat. Mit dem Debye-Modell[6] lässt

[6] Das Debye-Modell setzt im Gegensatz zum Einstein-Modell, das von einem diskreten Phononenspektrum ausgeht, ein kontinuierliches Spektrum von Phononen voraus.

sich der Lamb-Mößbauer-Faktor wie folgt ausdrücken [23]:

$$f(T) = exp\left\{-\frac{3E_R^2}{k_B\Theta_D M_{eff}c^2}\left[\frac{1}{4}+\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{xdx}{e^x-1}\right]\right\}, \tag{6}$$

wobei T die Temperatur, Θ_D eine Materialkonstante, die Debye-Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und M_{eff} die effektive schwingende Masse des Eisenatoms ist. Die Debye-Temperatur spiegelt ebenso wie die effektive schwingende Masse das Bindungsverhalten des Eisens und seiner nächsten Nachbarn wieder. Ein großer Wert von Θ_D entspricht einer hohen Bindungsenergie der Atome. Eisenoxide zeigen bei Raumtemperatur für den Lamb-Mößbauer-Faktor einen typischen Wert von $f = 0.7$ [27]. In biologischen Proben sind die Eisenzentren schwächer gebunden, was einem kleinen Θ_D bzw. einem kleinen f entspricht. Um dennoch eine qualitativ hochwertige Messung zu erreichen, wird möglichst bei tiefen Temperaturen ($T \leq 77$ K) gemessen. Für eine tiefergreifende Darstellung des Mößbauer-Effektes sei auf die Literatur von Barb [23], Gütlich, Link und Trautwein [25] und Wegener [28] verwiesen.

2.1.1 Hyperfeinwechselwirkungen

Als Hyperfeinwechselwirkungen bezeichnet man die Wechselwirkung zwischen Elektronenhülle und Kern. Sie bewirken zum einen eine Aufspaltung der elektronischen Zustände zum anderen heben sie die Entartung einiger Kernniveaus auf. Um die mittels Mößbauer-Spektroskopie nachweisbare Aufspaltung der Kernniveaus zu berechnen wird ein vom elektronischen Zustand abhängiger nuklearer Hamilton-Operator formuliert, der nur auf die Kernwellenfunktion wirkt, und aus einem elektronischen und einem nuklearen Anteil besteht:

$$\widehat{H}_N = \widehat{H}_0 + \widehat{H}_{hf} \tag{7}$$

$$\widehat{H}_{hf} = \widehat{H}_I(E_0) + \widehat{H}_M(M1) + \widehat{H}_Q(E2) + \dots . \tag{8}$$

Dabei wird die Wechselwirkung des elektrischen Potentials mit der Kernladungsverteilung durch $\widehat{H}_I$ und $\widehat{H}_Q$ beschrieben. Die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment des Kerns und dem Magnetfeld am Kernort wird mit $\widehat{H}_M$ berücksichtigt. Entwickelt man das Potential $V(\overrightarrow{r})$ in folgender Gleichung für die elektrostatische Energie E_{ele}

$$E_{ele} = \int \rho_n(\overrightarrow{r})V(\overrightarrow{r})d\overrightarrow{r} \tag{9}$$

in eine Taylor-Reihe, so erhält man mit (9):

$$E_{el} = \underbrace{ZeV_0}_{:=E_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0\int\rho(\overrightarrow{r})x_i d^3r}_{:=E_1} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}\right)_0\int\rho(\overrightarrow{r})x_i x_j d^3r}_{:=E_2} + \dots . \tag{10}$$

Dabei ist $\int\rho(\overrightarrow{r})d^3r = Ze$. Der Term E_0 steht für die Coulomb-Wechselwirkung der gesamten Kernladung mit dem elektrischen Potential V_0 und wird auch als Monopolwechselwirkung ($E0$) bezeichnet. Sie trägt zur elektrostatischen Energie des Gitters bei und spielt keine Rolle bei der Mößbauer-Spektroskopie. Da Kernzustände eine definierte Parität besitzen, verschwindet der Erwartungswert des

elektrischen Dipolmoments, und somit der Term E_1, der die elektrische Dipolwechselwirkung beschreibt. Der Term E_2 lässt sich aufteilen in einen isotropen Anteil E_I und einen anisotropen Anteil E_Q [25].

Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Isomerieverschiebung

Der isotrope Anteil E_I ist proportional zum mittleren quadratischen Kernradius

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho(\overrightarrow{r}) r^2 d^3 r \tag{11}$$

und zu der Summe der zweiten Ableitungen $\sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} = \sum_i V_{ii}$. Wegen der Poisson-Gleichung[7] entspricht V_{ii} der Ladungsdichte $|\Psi(0)|^2$ und der Ausdruck für E_I wird zu

$$E_I = \frac{Ze^2}{6\varepsilon_0} |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle. \tag{12}$$

In nichtrelativistischer Näherung für die Ladungsdichte sind es die s-Elektronen[8], die am Kernort eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Die s-Elektronendichte am Kernort ist in Quelle S und Absorber A (Probe) unterschiedlich. Die Mößbauer-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, diese Differenz in Form der Isomerieverschiebung δ zu messen:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\varepsilon_0} [|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2](\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle). \tag{13}$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante, Z die Kernladungszahl, e die Elementarladung und $\langle r_g^2 \rangle$ und $\langle r_e^2 \rangle$ sind die mittleren quadratischen Kernradien des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes. Für ^{57}Fe ist $\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle < 0$, da $\langle r^2 \rangle$ für den ersten angeregten Zustand kleiner ist als für den Grundzustand. Die Isomerieverschiebung liefert nicht nur Aussagen über die s-Elektronen, sondern indirekt auch über die 3d-Elektronen, da diese eine abschirmende Wirkung auf sie ausüben können. Eine größere Anzahl von 3d-Elektronen[9] führt wegen der größeren Abschirmwirkung zu einer verminderten s-Elektronendichte $|\Psi(0)|^2$ und somit zu einem kleineren δ. Aus der Messung der Isomerieverschiebung erhält man Informationen über die Oxidationszahl des Übergangsmetallions und seine erste Koordinationssphäre, da die kovalenten Bindungen zwischen Liganden und Mößbauer-Atom, die 3d-Elektronen und somit auch die s-Elektronen beeinflussen. Die unterschiedlichen Eisenumgebungen in Quelle und Absorber führen zu unterschiedlichen Kernübergangsenergien. Man misst nur die relative Verschiebung und gibt deshalb die Isomerieverschiebung immer bezüglich eines Standards an, hier immer bezüglich α-Eisen bei

[7] $\sum_i V_{ii}(\overrightarrow{r}) = -\frac{e}{\varepsilon_0} |\Psi(\overrightarrow{r})|^2$

[8] Bei relativistischer Betrachtung tragen auch die $p_{\frac{1}{2}}$ -Elektronen zur Elektronenladungsdichte am Kernort bei.

[9] Die 3d-Elektronen erhöhen die Ladungsdichte der 1s und 2s -Elektronen am Kernort, da aber die 3s-Elektronendichte dominiert, ergibt sich im ganzen eine abschirmende Wirkung [25].

Raumtemperatur ($T = 300$ K). Experimentell beobachtet man eine temperaturabhängige Verschiebung, die sich als Summe (Gl. 14) eines temperaturunabhängigen Terms δ_0 und der temperaturabhängigen Doppler-Verschiebung (*second order Doppler shift*) δ_{SOD} schreiben lässt;

$$\delta = \delta_0 + \delta_{SOD} \tag{14}$$

mit

$$\delta_{SOD} = -\frac{E_\gamma \langle v^2 \rangle}{2c^2}, \tag{15}$$

wobei $\langle v^2 \rangle$ die mittlere quadratische Geschwindigkeit ist. Die quadratische Doppler-Verschiebung lässt sich durch das Debye-Modell ausdrücken als

$$\delta_{SOD}(T) = -\frac{9}{16} \cdot \frac{k_B E_\gamma}{M_{eff} c^2} \left[\Theta_D + 8T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \tag{16}$$

und gestattet so, nach mehreren temperaturabhängigen Mößbauer-Messungen die Debye-Temperatur des Eisenzentrums in der Probe zu bestimmen (Kap. 5.9).

Quadrupolaufspaltung

Die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem Gradienten des elektrischen Feldes (EFG) wird durch den anisotropen Anteil E_Q berücksichtigt. Zum EFG tragen die Liganden wie auch die Valenzelektronen des Mößbauer-Atoms bei. Der Hamilton-Operator der Quadrupolwechselwirkung im Hauptachsensystem des EFG-Tensors lautet:

$$\widehat{H}_Q(E2) = \frac{eQV_{zz}}{I(2I-1)} [3\widehat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\widehat{I}_x^2 - \widehat{I}_y^2)]. \tag{17}$$

Dabei ist $Q := \frac{1}{e} \int \rho(\overrightarrow{r})(3z^2 - \overrightarrow{r}^2) d^3r$ das Kernquadrupolmoment, I die Kernspinquantenzahl und V_{zz} die größte Komponente des EFG-Tensors im Hauptachsensystem und η der Asymmetrieparameter (siehe weiter unten). Die $\widehat{I}_i$ (mit $i = x, y, z$) sind die Komponenten des Kernspinoperators. Da nur der spurlos gemachte EFG-Tensor ($\sum V_{ii} = 0$) von Interesse ist, kann man ihn durch Angabe der größten Komponente des EFG-Tensors V_{zz} und des Asymmetrieparameters η

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{18}$$

vollständig beschreiben. Man wählt normalerweise das Koordinatensystem des EFG-Tensors so, dass $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ gilt. Bei dieser Achsenwahl kann der Asymmetrieparameter nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die Quadrupolwechselwirkung führt zu einer Aufspaltung des ersten angeregten Zustandes $|I_e = \frac{3}{2}, m_I = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}>$ in die Zustände $|\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}>$ und $|\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}>$. Die entsprechende Quadrupolaufspaltung ist gegeben als:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ}{2} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \tag{19}$$

Der Grundzustand ($I_g = 1/2$) hat wegen seiner sphärischen Ladungsverteilung kein Quadrupolmoment und bleibt unverändert. Aus Gleichung (19) geht

hervor, dass der Linienabstand im Spektrum zum elektrischen Feldgradienten proportional ist, wobei diese in mm/s angegeben wird. Für ^{57}Fe beträgt das Quadrupolmoment $Q = 0.15$ barn. Bei nicht kubischen Gittern und bei Gittern, bei denen die kubische Symmetrie der Ladungsverteilung gestört wird, tritt ein elektrischer Feldgradient auf.

Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen

Zur magnetischen Wechselwirkung tragen der Kern-Zeeman-Term

$$E = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{B}_{ext} \tag{20}$$

bei, der die Energie des magnetischen Kernmoments $\overrightarrow{\mu}$ im äußeren Magnetfeld $\overrightarrow{B}_{ext}$ darstellt und ein zweiter Term, der die Wechselwirkung mit dem inneren Magnetfeld beschreibt. Für paramagnetische Zentren wird die Wechselwirkung mit dem inneren Magnetfeld $\overrightarrow{B}_{int}$ häufig durch den $\overleftrightarrow{A}$-Tensor beschrieben, der den Elektronenspin $\overrightarrow{S}$ und Kernspin $\overrightarrow{I}$ miteinander koppelt. Es folgt:

$$\overrightarrow{B}_{int} = - < \overrightarrow{S} > \frac{\overleftrightarrow{A}}{g_N \mu_N}. \tag{21}$$

Abbildung 1 zeigt die Aufspaltungen der Energieniveaus des ^{57}Fe-Kerns durch

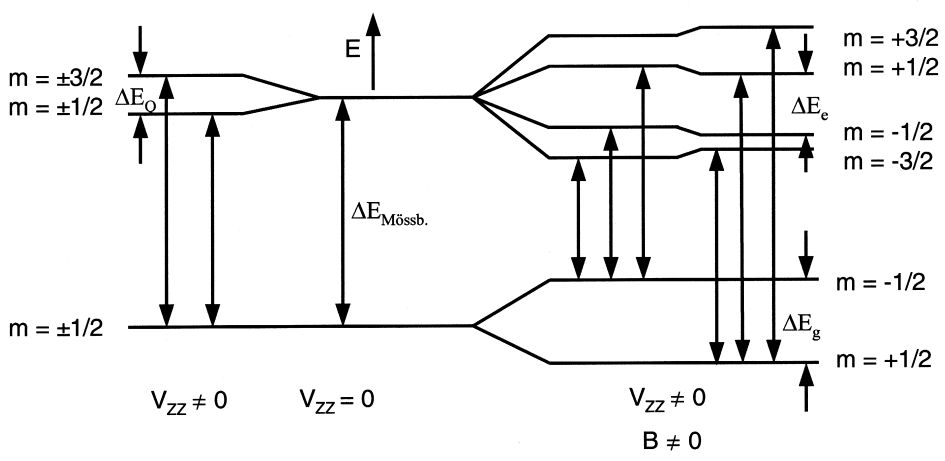


Abbildung 1: Aufspaltungen der Energieniveaus des ^{57}Fe-Kerns durch die Quadrupolwechselwirkung (links) und Quadrupol- und Zeemann-Wechselwirkung (rechts). Dabei ist V_{zz} die größte Komponente des EFGs, $\Delta E_{Mössb.}$ der Energieunterschied zwischen Grundzustand E_g und angeregetem Zustand E_e. Aufgrund der unterschiedlichen Werte und Vorzeichen der g-Faktoren für Grundzustand und angeregten Zustand sind die magnetische Aufspaltung ΔE_g und ΔE_e und Anordung der Zeeman-Niveaus verschieden.

die Quadrupolwechselwirkung (links) und Quadrupol- und Zeeman-Wechselwirkung (rechts). Die relativen Intensitäten eines magnetisch aufgespaltenen

Mößbauer-Spektrums sind von der mittleren Orientierung der magnetischen Momente bezüglich der γ -Strahlrichtung in der Probe abhängig. Für das Sechs-Linien-Spektrum von ^{57}Fe (Abb. 1) folgt:

$$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \Theta) : \sin^2 \Theta : \frac{1}{4}(1 + \cos^2 \Theta). \tag{22}$$

Dabei sind die I_n die Intensitäten der von negativer zu positiver Geschwindigkeit durchnummerierten Linien, Θ ist der Winkel zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der γ-Strahlrichtung. Ohne magnetische Vorzugsrichtung (durch ein externes Magnetfeld) ist das Intensitätsverhältnis 3 : 2 : 1. Der magnetische Hamilton-Operator lautet:

$$\widehat{H}(M1) = -g_N \mu_N \overrightarrow{B}_0 \overrightarrow{I} + < \overrightarrow{S} > \overleftrightarrow{A} \overrightarrow{I} = -g_N \mu_N (\overrightarrow{B}_{int} + \overrightarrow{B}_0) \overrightarrow{I}. \tag{23}$$

Für diamagnetische Proben ist das interne Magnetfeld fast Null. Für magnetische Proben hingegen ist es oft sehr viel größer als das externe Magnetfeld, so beträgt das innere Magnetfeld für metallisches Eisen -33 T [27]. Das innere Magnetfeld setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen (Gl. 23). Der $\overleftrightarrow{A}$-Tensor lässt sich in zwei anisotrope, den Orbitalterm und den spindipolaren Term, und einen isotropen Anteil den Fermi-Kontakt-Term, aufteilen. Der gesamte nukleare Hamilton-Operator lautet nun:

$$\widehat{H}_N = \delta + \frac{eQV_{zz}}{I(2I-1)}[3\widehat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\widehat{I}_x^2 - \widehat{I}_y^2)] - g_N \mu_N \overrightarrow{B}_{ext} \overrightarrow{I} + < \overrightarrow{S} > \overleftrightarrow{A} \overrightarrow{I}. \tag{24}$$

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen aus den Mößbauer-Parametern für die zu untersuchende Probe machen: Über die Isomerieverschiebung δ lassen sich Aussagen über die Elektronendichte am Kernort und damit über die Wertigkeit und den chemischen Bindungszustand des Mößbauer-Isotops machen. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q liefert Informationen über den EFG, und somit über die Umgebungssymmetrie und den chemischen Bindungszustand des untersuchten Metallzentrums. Der $\overleftrightarrow{A}$-Tensor gibt Auskunft über die magnetischen Momente, (interne) Magnetfelder und auch über die Umgebungssymmetrie. Über die Intensitätsverhältnisse der magnetischen Aufspaltung erfährt man die Vorzugsrichtungen der Magnetisierung. Linienverbreiterungen deuten Relaxationserscheinungen, Feldverteilungen und Unordnung an. Inhomogenitäten in der Probe werden durch Linienformänderungen sichtbar.

2.1.2 Ligandenfeld-Modell und Spin-Hamilton-Operator

In diesem Modell werden die Liganden eines Metallions als Punktladungen aufgefasst [29, 30, 31]. Die Energieniveaus, die im freien Metallion entartet sind, spalten im elektrostatischen Coulomb-Feld der Liganden auf. Aus der irreduziblen Darstellung[10] jener Punktgruppen, die alle Symmetrieeigenschaften der Koordinationssphäre des Metallions umfasst, lässt sich auf die Art der Aufspaltung schließen. Das Ligandenfeld-Modell ermöglicht die Berechnung von Absorptions- und Mößbauer-Spektren sowie magnetischer Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen [32, 33, 34]. Der Hamilton-Operator eines Metallatoms im Ligandenfeld lässt sich als Summe aus dem sphärisch symmetrischen

[10] Jede reduzible Darstellung (Matrixdarstellung) lässt sich als Summe von irreduziblen Darstellungen schreiben.

Hamilton-Operator $\widehat{H}_0$ des freien Ions und einer Störung bestehend aus vier weiteren Termen schreiben:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \underbrace{V_{xc} + V_{lig} + \widehat{H}_{SB} + \widehat{H}_Z}_{\widehat{H}_{lig}}. \tag{25}$$

Das Ligandenfeld-Potential V_{lig} beinhaltet den nicht sphärischen Anteil der Wechselwirkung mit den Liganden, $\widehat{H}_{SB}$ ist der Anteil aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung und $\widehat{H}_Z$ steht für die Zeeman-Wechselwirkung. Der Hamilton-Operator $\widehat{H}_0$ (Gl. 26) des freien Ions lässt sich als Summe von Einelektronen-Operatoren mit dem effektiven Potential $V_{eff}(\overrightarrow{r}_i)$ schreiben, das den kugelsymmetrischen Anteil der Wechselwirkung des Elektrons i mit den übrigen Elektronen und den Liganden enthält:

$$\widehat{H}_0 = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_{eff}(\overrightarrow{r}_i) \right]. \tag{26}$$

Das Potential V_{xc} berücksichtigt Austausch und Korrelationseffekte. Die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons folgt aus der Dirac-Gleichung. Sie liefert Beiträge zum internen Hyperfein-Feld, zum magnetischen Moment und verursacht auch die Aufspaltung von entarteten Spinzuständen ohne ein äußeres Feld. Diese Aufspaltung wird Nullfeldaufspaltung genannt. Außerdem wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung teilweise das Verschwinden des Erwartungswertes des Bahndrehimpulses (*orbital momentum quenching*[11]) unterbunden. Da die von der Spin-Bahn-Wechselwirkung verursachten Aufspaltungen im Bereich von einigen meV liegen, beeinflussen sie die Temperaturabhängigkeit einiger Observablen wie dem elektrischen Feldgradienten (EFG). Die Kopplung der magnetischen Momente von Bahndrehimpuls und Spin an ein äußeres Magnetfeld wird Zeeman-Wechselwirkung genannt und beeinflusst ebenso wie die Spin-Bahn-Wechselwirkung die Energieniveaus des Metallions. Somit lässt sich der Hamilton-Operator des Ligandenfeld-Modells folgendermaßen schreiben:

$$\widehat{H}_{lig} = V_{lig} + \lambda \overrightarrow{L}\,\overrightarrow{S} + \mu_B \overrightarrow{B}(\overrightarrow{L} + g_e \overrightarrow{S}), \tag{27}$$

Dabei sind μ_B das Bohrsche Magneton und g_e der g-Faktor des Elektrons. Die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante λ ist mit der Einelektronkopplungskonstante ζ, falls die Orbitale nach der Hundschen Regel besetzt sind, folgendermaßen verknüpft: $\lambda = \pm\frac{\zeta}{2S}$ [12] [32]. Für ein freies Fe(III)-Ion liegt λ bei etwa 420 cm^{-1} [35]. Aufgrund kovalenter Wechselwirkungen, die zu einer zunehmenden Delokalisation des Elektrons führen, verringert sich die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Komplexen. Wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein gegen die Ligandenfeld-Aufspaltung ist und man nur das tiefst liegende Spin-Multiplett betrachtet, lässt sich $\widehat{H}_{lig}$ zum Spin-Hamilton-Operator umformen:

$$\widehat{H}_{fs} = \overrightarrow{S}\overleftrightarrow{D}\overrightarrow{S} + \mu_B \overrightarrow{S}\overleftrightarrow{g}\overrightarrow{B}. \tag{28}$$

[11] Der Erwartungswert des Bahndrehimpulses für reelle nicht entartete Wellenfunktionen muss verschwinden, weil der Hamilton-Operator für alle drei Komponenten des Bahndrehimpulses komplex ist.

[12] Das positive Vorzeichen steht für eine weniger als halbgefüllte und das negative für eine mehr als halbgefüllte Schale.

Die Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes werden auch ohne die Wirkung eines externen Magnetfeldes durch die Wechselwirkung mehrerer ungepaarter Elektronenspins aufgespalten. Daher spricht man auch von einer Nullfeldaufspaltung (Gl. 30 und 33). Die Einflüsse der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die elektronische Struktur sind durch den $\overleftrightarrow{g}$-Tensor (Gl. 29) gegeben. Der $\overleftrightarrow{g}$-Tensor ist kennzeichnend für die Symmetrie und die elektronische Struktur eines Übergangsmetallkomplexes. Die Tensorelemente sind gegeben als:

$$g_{ij} = g_e\delta_{ij} - 2\lambda\Lambda_{ij,} \tag{29}$$

$$D_{ij} = -\lambda^2\Lambda_{ij}, \tag{30}$$

und

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle\Psi_0|L_i|\Psi_n\rangle - \langle\Psi_n|L_j|\Psi_0\rangle}{E_n - E_0}. \tag{31}$$

Nach Subtraktion vom einem Drittel der Spur von Gleichung 28 erhält man den Spin-Hamilton-Operator in der bekannten Form:

$$\widehat{H}_{fs} = D[\overrightarrow{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + \frac{E}{D}(\overrightarrow{S}_x^2 + \overrightarrow{S}_y^2)] + \mu_B\overrightarrow{S}\overleftrightarrow{g}\overrightarrow{B} \tag{32}$$

mit

$$D = D_{zz} - E \tag{33}$$

und

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}), \tag{34}$$

wobei D die Nullfeldaufspaltung und E die Rhombizität ist. In organischen Molekülen wird die Nullfeldaufspaltung in erster Linie durch die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronenspins bestimmt. Mit Hilfe der Parameter D und E lässt sich die Elektronenspinverteilung bzw. durch E/D die Symmetrie des Ligandenfeldes charakterisieren. Der Wert von E/D liegt zwischen 0 (axialsymmetrisches Feld) und 1/3 (unsymmetrisches Feld). In Übergangsmetallkomplexen führt die Elektron-Elektronwechselwirkung im Zusammenspiel mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu Aufspaltungen der Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes. In Kapitel 4.2 wird anhand von low-spin Fe(III)-Komplexen der Zusammenhang zwischen den Diagonalelementen von $\overleftrightarrow{g}$- und $\overleftrightarrow{A}$-Tensor und dem elektronischen Grundzustand, insbesondere die axiale Ligandierung des Eisenzentrums, diskutiert. Im allgemeinen findet man in Mößbauer-Proben ein unsymmetrisches Ligandenfeld ($E/D \neq 0$), d.h. es liegt eine Mischung von Zuständen vor. Um die neuen Eigenzustände des Systems

$$|\phi_j\rangle = \sum_{m_s} C_{m_s}^j |S, m_s\rangle \tag{35}$$

zu erhalten, muss der Hamilton-Operator (Gl. 32) diagonalisiert werden. Dabei sind die $C_{m_s}^j$ Entwicklungskoeffizienten und die $|S, m_s\rangle$ die entsprechenden Basisfunktionen. Mit den Eigenfunktionen $|\phi_j\rangle$ lassen sich die Spin-Erwartungswerte

$$\langle S_i\rangle_j = \langle\phi_j|S_i|\phi_j\rangle \text{ mit } i = x, y, z \tag{36}$$

berechnen, mit denen sich anschließend die Energie-Eigenwerte mit Hilfe des Hamilton-Operators des Kerns (Gl. 24) berechnen lassen. Die erlaubten Kernübergangsenergien ergeben sich mit den Auswahlregeln für magnetische Dipolstrahlung ($\Delta m = 0, \pm 1$). Eine weiterführende Darstellung ist in [25, 36] zu finden.

2.1.3 Relaxation

Das zeitliche Fluktuieren von Spins bezeichnet man als Relaxation. Im einfachsten Fall (Spin-Flip Modell) versteht man unter Relaxation ein Umkehren der Spin-Orientierung von *up* auf *down* und umgekehrt. Elektronische Relaxationseffekte spielen in der Mößbauer-Spektroskopie eine Rolle, da der elektronische Spin $\overrightarrow{S}$ mit dem Kernspin $\overrightarrow{I}$ koppelt, so dass Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen zu Fluktuationen im nuklearen Hamilton-Operator (Gl. 24) führen. Die Spin-Übergänge werden durch die Kopplung der Spins untereinander (Spin-Spin-Relaxation) und durch die indirekte Kopplung zwischen Spins und Gitterschwingungen (Spin-Gitter-Relaxation) verursacht. Mößbauer-Spektren werden meistens im *Grenzfall* der langsamen oder schnellen Relaxation angepasst. Ist die Spin-Relaxationsrate sehr viel kleiner als die Lamor-Präzession des Kerns, spricht man vom *Grenzfall der langsamen Relaxation*. Dabei werden die Energie-Eigenwerte des Kern-Hamilton-Operators mit jedem Spin-Erwartungswert $\langle \overrightarrow{S}_i \rangle$ einzeln berechnet, was zu $2S + 1$ Spektren führt, die mit Boltzmann-Faktoren gewichtet aufaddiert werden. Im gegensätzlichen Fall, wenn die Lamor-Präzession des Kerns sehr viel größer ist als die Spin-Relaxationsrate, spricht man vom *Grenzfall der schnellen Relaxation*. Nun wird zuerst der thermische Mittelwert der Spin-Erwartungswerte gebildet und damit dann die Energie-Eigenwerte des Kern-Hamilton-Operators berechnet. Sind die Relaxationsrate der Spins und die Lamor-Präzession in der gleichen Größenordnung, dann müssen spezielle Relaxationseffekte, die die Art der Relaxation berücksichtigen, zum Anpassen der Mößbauer-Spektren herangezogen werden. Für eine ausführliche Darstellung sei auf [37] verwiesen. Die Wechselwirkung zwischen Phononen und Spins führt zur *Spin-Gitter-Relaxation*. Sie ist temperaturabhängig, da die Besetzung der Phononzustände temperaturabhängig ist, d.h. mit steigender Temperatur wächst auch die Relaxationsrate. Ein Merkmal der *Spin-Spin-Relaxation* ist, dass sie im wesentlichen temperaturabhängig ist. Da durch wechselwirkende Spins ein Energieübertrag stattfindet, ist die Relaxationsrate konzentrationsabhängig, und wird hauptsächlich in konzentrierten Pulverproben beobachtet. In dieser Arbeit wurden einige Mößbauer-Spektren der Modellkomplexe unter der Annahme von Spin-Spin-Relaxationsprozessen angepasst.

2.2 Das Hartree-Fock-Modell

Der Ausgangspunkt für nichtrelavistische quantenmechanische Betrachtungen von stationären molekularen Eigenschaften ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit den Elektronenkoordinaten $\overrightarrow{r}_i$ und den Kernkoordinaten $\overrightarrow{R}_N$

$$\widehat{H}\Psi(\overrightarrow{r}_i, \overrightarrow{R}_N) = E\Psi(\overrightarrow{r}_i, \overrightarrow{R}_N), \tag{37}$$

wo der Hamilton-Operator für ein System aus Elektronen und Kernen lautet, wenn man $e = \hbar = m_e = 1$ setzt:

$$\widehat{H}^{(0)} = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_M \frac{1}{2M_N}\nabla_N^2 - \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_N \sum_{M>N} \frac{Z_M Z_N}{R_{MN}}. \tag{38}$$

Die Schrödinger-Gleichung ist für mehr als zwei Teilchen nicht mehr analytisch lösbar, da es unmöglich ist, die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander zu berücksichtigen. Die Quantenmechanik bietet viele Näherungsmethoden, wo das Vielteilchen- auf ein Einteilchenproblem reduziert wird. Die Vielteilchenwechselwirkungen werden mittels Variations- und Störungstheorie berücksichtigt. Im allgemeinen wendet man als erstes die Born-Oppenheimer-Näherung an. Aufgrund der viel schnelleren Bewegung der Elektronen gegenüber den Kernen, setzt man sich bewegende Elektronen in einem Feld von ruhenden Kernen an. Die approximierte molekulare Wellenfunktion lautet nun:

$$\Psi(q_i; q_N) = \Psi_e(q_i; q_N)\Psi_N(q_N). \tag{39}$$

Die approximierte elektronische Schrödinger-Gleichung und der zugehörige Hamilton-Operator sind:

$$\widehat{H}_e \Psi_e(\overrightarrow{r}_i) = E_e \Psi_e(\overrightarrow{r}_i), \tag{40}$$

$$\widehat{H}_e^{(0)} = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_i \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}. \tag{41}$$

Dabei weist der Hamilton-Operator nur eine parametrische Abhängigkeit von den Kernorten auf. Die elektronische Schrödinger-Gleichung (Gl. 40) für ein Vielelektronenproblem lässt sich aufgrund der Coulomb-Abstoßungen der Elektronen untereinander nicht analytisch lösen. Hartree schlug vor, dass ein beliebiges Elektron nur das zeitgemittelte Feld der anderen Elektronen sieht. Jedes einzelne Elektron in einem Multielektronensystem wird so durch seine eigene Wellenfunktion beschrieben und unterliegt dem Coulomb-Potential der restlichen Elektronen:

$$V_{i,Coul}(\overrightarrow{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d\overrightarrow{r}_j \frac{1}{r_{ij}} |\Psi(\overrightarrow{r}_j)|^2. \tag{42}$$

Man definiert nun den Coulomb-Operator (43), der das gemittelte Potential am Ort $\overrightarrow{r}_i$, hervorgerufen durch das j-te Elektron, beschreibt:

$$\widehat{J}(\overrightarrow{r}_i) = \int d\overrightarrow{r}_j \frac{1}{r_{ij}} |\Psi(\overrightarrow{r}_j)|^2. \tag{43}$$

Die Einelektron-Wellenfunktionen für ein Vielelektronensystem erhält man nun durch Lösen eines Gleichungssystems der folgenden Gestalt

$$\left[\widehat{h}(i) + \sum_{j \neq i} \widehat{J}_j(\overrightarrow{r}_i)\right] \Psi_i(\overrightarrow{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\overrightarrow{r}_i), \tag{44}$$

wobei

$$\widehat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}} \tag{45}$$

der Einteilchenoperator der kinetischen und potentiellen Energie des willkürlich gewählten iten Elektrons ist. Man muss ein *iteratives Verfahren* verwenden, da die Orbitale Ψ_i, die das Problem lösen, auch im Coulomb-Operator $\widehat{J}$ auftauchen. Das Hartree-Verfahren ist eine nicht lineare *self consistent field* Methode. Man rät einen Satz von Orbitalen Ψ_i, konstruiert daraus einen Satz der Operatoren $\widehat{J}_i$ (Gl. 43) und findet einen neuen Satz von Orbitalen von (Gl. 44) und beginnt von vorne. Die resultierende Wellenfunktion aus dem Hartree-Verfahren ist das Produkt der Einelektronen-Wellenfunktionen, wobei die Korrelationen der Bewegung unterschiedlicher Elektronen vernachlässigt wurde. Ferner erfüllen diese Wellenfunktionen nicht das Pauli-Prinzip der Antisymmetrie bezüglich des Austausches von zwei Teilchen.

Fock und Slater entwickelten das Hartree-Verfahren weiter, indem sie Symmetrieanfordungen mit berücksichtigten. In der vorgenannten Hartree-Fock-Theorie, wird das Hartree-Produkt durch eine aus einer Determinante bestehenden Wellenfunktion (Slater-Determinante) ersetzt:

$$\Psi_{HF}(\overrightarrow{x}_1, \overrightarrow{x}_2..., \overrightarrow{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\overrightarrow{x}_1) & \chi_2(\overrightarrow{x}_1) & ... & \chi_N(\overrightarrow{x}_1) \\ \chi_1(\overrightarrow{x}_2) & \chi_2(\overrightarrow{x}_2) & ... & \chi_N(\overrightarrow{x}_2) \\ ... & ... & ... & ... \\ \chi_1(\overrightarrow{x}_N) & \chi_2(\overrightarrow{x}_N) & ... & \chi_N(\overrightarrow{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (46)$$

Dabei sind die $\overrightarrow{x}_i$ und die Einelektronen-Wellenfunktionen $\chi_i(\overrightarrow{x}_j)$, die von den räumlichen sowie von den Spin-Koordinaten abhängen, folgendermaßen gegeben:

$$\overrightarrow{x}_i = (\overrightarrow{r}_i, \sigma_i) \quad (47)$$

und

$$\chi_i(\overrightarrow{x}_j) = \Psi_i(\overrightarrow{r}_j)\omega(\sigma_i). \quad (48)$$

Man verwendet eine Abkürzung für die Hartree-Fock-Wellenfunktion, die die Normierungskonstante enthält und nur die Diagonalelemente zeigt:

$$\Psi_{HF}(\overrightarrow{x}_1, \overrightarrow{x}_2, .., \overrightarrow{x}_N) = |\chi_1(\overrightarrow{x}_1), \chi_2(\overrightarrow{x}_2)...\chi_N(\overrightarrow{x}_N)\rangle. \quad (49)$$

Die Energie der Slater-Determinante wird mit der Variationsbedingung minimiert

$$\delta \left\langle \Psi_{HF}|\widehat{H}_e|\Psi_{HF} \right\rangle = 0 \quad (50)$$

($\widehat{H}_e$ entspricht dem Operator in Gl.(40)), wobei alle Orbitale normiert sein sollen. Mit den Regeln für Matrixelemente für aus Determinanten bestehenden Wellenfunktionen und Gl. (50) ergeben sich die *Hartree-Fock (HF) Gleichungen*:

$$\left[\widehat{h}(i) + \sum_j \int d\overrightarrow{r}_j \frac{1}{r_{ij}} \left[\Psi_j(\overrightarrow{r}_j)\right]^2\right] \Psi_i(\overrightarrow{r}_i) -$$

$$\sum_j \delta(m_{si}, m_{sj})[\int d\overrightarrow{r}_j \frac{1}{r_{ij}} \Psi_j^*(\overrightarrow{r}_i)\Psi_i(\overrightarrow{r}_j)]\Psi_j(\overrightarrow{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\overrightarrow{r}_i). \quad (51)$$

Die Delta-Terme stammen aus einer Integration über die Spinkoordinaten und berücksichtigen, dass nur über Elektronen summiert wird, die den selben Spin haben, wie das i-te Elektron. Um die Normierung der Orbitale zu gewährleisten,

erscheinen die Eigenwerte ε_i hier als Lagrange-Multiplikatoren. Die Hartree-Fock-Gleichung (51) kann als Eigenwertgleichung geschrieben werden, wenn man einen Austauschoperator $\widehat{K}_j(\overrightarrow{r}_i)$ über seine Anwendung auf ein Orbital $\Psi_i(\overrightarrow{r}_i)$ definiert:

$$\widehat{h}(i) + \sum_j \widehat{J}_j(d\overrightarrow{r}_1) - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj})\widehat{K}_j(\overrightarrow{r}_1)\Psi_i(\overrightarrow{r}_1) = \varepsilon_i\Psi_i(\overrightarrow{r}_1) \tag{52}$$

mit

$$\widehat{K}_j(\overrightarrow{r}_i)\Psi_j(\overrightarrow{r}_i) = \int d\overrightarrow{r}_j \Psi_j^*(\overrightarrow{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}\Psi_j(\overrightarrow{r}_i)\Psi_i(\overrightarrow{r}_j). \tag{53}$$

Die Lösungen der HF-Gleichungen erhält man über den *self consistent field* Ansatz. Die Hartree-Fock Gleichung (52) unterscheidet sich von der Hartree-Gleichung (Gl. 44) dadurch, dass die Summation der Coulomb-Operatoren über alle j (einschließlich $j = i$) läuft und durch die Anwesenheit des Austauschoperators $\widehat{K}_j$. Die Austauschoperatoren sind nichtlokale Operatoren und resultieren aus der Determinantenform der Wellengleichung. Wäre eine Testwellenfunktion aus einem Produkt bestehend verwendet worden, dann wäre der Austauschterm nicht vorhanden und man hätte die Hartree Gleichung erhalten. Er stellt sicher, dass die Hartree-Fock-Gleichung eine Eigenwertgleichung für einen hermiteschen Operator darstellt, und ihre Eigenfunktionen orthogonal zueinander sind. Die aus dem HF-Verfahren erhaltenen Funktionen zu den niedrigsten Orbitalenergien sind die gesuchten (besetzten) Hartree-Fock-Spinorbitale, mit denen die HF-Slater-Determinante gebildet wird. Die restlichen Einelektronenfunktionen, also die unbesetzten, werden als virtuelle Orbitale bezeichnet und bilden einen Pool zur Konstruktion weiterer Determinantenfunktionen. Wenn man nun mehrere Determinantenfunktionen bildet und diese dann linear kombiniert, bekommt man eine genauere Wellenfunktion des Mehrelektronensystems als wenn man sich nur auf die HF-Slater-Determinante beschränkt. Der nichtklassische Term in der HF-Theorie (Term mit dem Austauschoperator $\widehat{K}_j$) beinhaltet nicht nur die Antisymmetrie-Eigenschaften, sondern auch die Korrelation von Elektronen mit gleichem Spin[13]. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen mit dem gleichen Spin am selben Platz zu treffen, ist Null. Ein jedes Elektron umgebendes Fermi-Loch sorgt dafür, dass Elektronen mit gleichem Spin voneinander getrennt bleiben.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

In klassischen *ab-initio*[14] Verfahren wird aus den N Elektronen und dem externen Potential der Kerne $v_{ext}(\overrightarrow{r})$, festgelegt durch Ladung und Ort, ein Hamilton-Operator aufgestellt, der die elektronischen Eigenschaften des Systems beschreibt. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung wird die Vielelektronen-Wellenfunktion $\Psi(\overrightarrow{r}_1, ...\overrightarrow{r}_N)$ bestimmt. Man bezeichnet $|\Psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, eine reelle positiv definite Funktion, und $|\Psi(\overrightarrow{r}_1, ...\overrightarrow{r}_N)|^2 d\overrightarrow{r}_1, ... , d\overrightarrow{r}_N$ als die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Volumenelement $d\overrightarrow{r}_1$ und

[13] Stimmen zwei Fermionen in Ort und Spinquantenzahl überein, so verändert eine formale Vertauschung der beiden Fermionen aufgrund derer Ununterscheidbarkeit die Wellenfunktion nicht. Die einzige Lösung ist dann eine verschwindende Gesamtwellenfunktion wegen $\Psi = -\Psi$, also $\Psi = 0$.

[14] ab-initio : von Anfang an

gleichzeitig ein anderes im Volumenelement $d\overrightarrow{r}_2$ und ein N-tes Teilchen in $d\overrightarrow{r}_N$ zu finden. Die Wahrscheinlichkeit,ein beliebiges Elektron im Volumenelement $d\overrightarrow{r}_1$ zu finden, wird durch

$$\rho(\overrightarrow{r}_1)d\overrightarrow{r}_1 = Nd\overrightarrow{r}_1 \int\int ... \int |\Psi(\overrightarrow{r}_1, ...\overrightarrow{r}_N)|^2 d\overrightarrow{r}_2, ..., d\overrightarrow{r}_N \tag{54}$$

angegeben. Wird der Elektronen-Spin berücksichtigt und soll Gleichung (54) Spin-unabhängig sein, so muss über den Spin aller N Elektronen integriert werden. Dabei bezeichnet man $\rho(\overrightarrow{r}_1)$ als Elektronendichte.

Einen anderen Ansatz bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [38, 39, 40], die quantenmechanische Systeme über die Elektronendichte zu beschreiben versucht. Sie basiert auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen [41]. Der Vollständigkeit halber seien noch das Thomas-Fermi-Modell und die Hartree-Fock-Slater-Methode (HFS) erwähnt, zwei ältere Ansätze, die ebenfalls die Elektronendichte nutzen [42, 43, 44].

2.3.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Das *erste Hohenberg-Kohn (HK)-Theorem* besagt, dass das externe Potential $v_{ext}(\overrightarrow{r})$ bis auf eine additive Konstante durch die Elektronendichte $\rho(\overrightarrow{r})$ eindeutig bestimmt ist. Das heißt auch, dass der Hamilton-Operator eindeutig durch die Elektronendichte festgelegt ist und offensichtlich bestimmt $\rho(\overrightarrow{r})$ ebenso N. Die gesamte elektronische Energie lässt sich somit schreiben als:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ke}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\overrightarrow{r}) v_{ext}(\overrightarrow{r}) dr + F_{HK}[\rho]. \tag{55}$$

$T[\rho]$ repräsentiert kinetische Energie, $V_{ke}[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ die potentielle Energie aufgrund der Kerne und Elektronen, und

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{56}$$

ist ein allgemeines (HK-)Funktional, was nicht von einem speziellen System abhängt. Der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm lässt sich aufteilen zu:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{ nicht klassischer Term.} \tag{57}$$

Dabei ist

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int\int \frac{1}{r_{12}} \rho(\overrightarrow{r}_1)\rho(\overrightarrow{r}_2) dr_1 dr_2 \tag{58}$$

die klassische Coulomb-Energie einer Verteilung von $\rho(\overrightarrow{r})$. Das *zweite Hohenberg-Kohn-Theorem* beinhaltet das Variationsprinzip für die Energie einer Testdichte $\widetilde{\rho}(\overrightarrow{r})$ in der Art und Weise, dass $\widetilde{\rho}(\overrightarrow{r}) > 0$ und

$$\int \widetilde{\rho}(\overrightarrow{r}) d\overrightarrow{r} = N \tag{59}$$

dass die Energie jeder genäherten Elektronendichte $E[\widetilde{\rho}(\overrightarrow{r})]$ eine obere Schranke für die exakte Energie E_0 ist:

$$E_0 \leq E[\widetilde{\rho}(\overrightarrow{r})]. \tag{60}$$

Für Gl. (60) muss gelten, dass die Grundzustandsdichte die Stationaritätsbedingung erfüllt:

$$\delta\{E[\rho] - \mu[\int \rho(\overrightarrow{r})dr - N]\} = 0. \tag{61}$$

Die Euler-Lagrange-Gleichung liefert:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r})} = v(\overrightarrow{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r})}. \tag{62}$$

Dabei wurde als Lagrange-Multiplikator das chemische Potential μ benutzt, um die Minimierung von (Gl. 60) durch die Normierungsbedingung (Gl. 59) einzuschränken. Angenommen, wir kennen $F_{HK}[\rho]$, dann wäre (Gl. 60) ein genauer Ausdruck für die Grundzustands-Elektronendichte.

2.3.2 Der Kohn-Sham-Formalismus

Da eine explizite Form für das Funktional $F_{HK}[\rho]$ nicht bekannt ist, wählt man Näherungen, in denen man explizite Näherungen für $T[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ konstruiert. Allerdings ist es nicht möglich, bessere Ausdrücke als grobe Näherungen für $T[\rho]$ anzugeben. Ein ausgefeilter indirekter Ansatz wurde von Kohn und Sham entwickelt, in dem ein hypothetisches nicht wechselwirkendes Referenzsystem[15] [39] mit genau der selben Elektronendichte wie in dem realen System verwendet wird. Die Wellenfunktion des nicht wechselwirkenden Systems ist eine Slater-Determinante, aufgebaut aus N Spin-Orbitalen (Kohn-Sham-Orbitalen) $\Psi_i(x)$. Die genau kinetische Energie des Referenzsystems wird

$$T_S = \sum_i^N \langle\Psi_i| - \frac{1}{2}\nabla^2|\Psi_i\rangle \tag{63}$$

aufgrund des *ersten Hohenberg-Kohn-Theorems* als Funktional der Ladungsdichte

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum |\Psi_i(x)|^2 \tag{64}$$

angenommen. Die Größe $T_S[\rho]$ ist nicht gleich zu der kinetischen Energie des wechselwirkenden Systems $T[\rho]$. Die Idee von Kohn und Sham (KS) ist nun, das Problem so zu formulieren, als ob $T_S[\rho]$ die genaue kinetische Energie wäre:

$$F_{HK}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{65}$$

mit

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \tag{66}$$

Die definierte Größe $E_{xc}[\rho]$ wird Austausch-Korrelations-Energie genannt und enthält die Differenz von $T[\rho] - T_S[\rho]$ (mutmaßlich ziemlich klein) und den nicht klassischen Anteil von $V_{ee}[\rho]$. Die Euler-Gleichung (Gl. 62) lautet damit

$$\mu = v_{eff}(\overrightarrow{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r})} \tag{67}$$

[15] Wenn die Dichte nicht wechselwirkend abbildbar ist, dann existieren solche Referenzsysteme immer (vergleiche [39]).

Dabei ist $v_{eff}(\overrightarrow{r}_1)$ das effektive *Kohn-Sham-Potential* mit dem Austausch-Korrelations-Potential $v_{xc}(\overrightarrow{r}_1)$:

$$v_{eff}(\overrightarrow{r}_1) = v(\overrightarrow{r}_1) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r}_1)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r}_1)} = v(\overrightarrow{r}_1) - \int \frac{\rho(\overrightarrow{r}_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(\overrightarrow{r}_1) \quad (68)$$

mit

$$v_{xc}(\overrightarrow{r}_1) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\overrightarrow{r}_1)}. \quad (69)$$

Das Kohn-Sham-Verfahren läuft folgendermaßen ab: Gleichung (67) stellt einen konventionellen DFT-Ansatz dar, im Falle eines Systems aus nicht wechselwirkenden Elektronen, die sich in dem externen Potential $v_{eff}(\overrightarrow{r})$ bewegen. Deshalb erhält man für ein gegebenes $v_{eff}(\overrightarrow{r})$ die Elektronendichte $\rho(\overrightarrow{r})$, die (67) genügt, durch einfaches Lösen der N Einelektronengleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\overrightarrow{r})\right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (70)$$

und setzt

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum_i |\Psi_i(x)|^2. \quad (71)$$

Hier ist $v_{eff}(\overrightarrow{r})$ abhängig von $\rho(\overrightarrow{r})$ (Gl. 69, 48 und 71), deswegen müssen (Gl. 68) selbst konsistent, d.h mittels eines iterativen Verfahrens, gelöst werden. Die totale Kohn-Sham-Energie ist gegeben durch:

$$E = \sum_i^N h_{ii} - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\overrightarrow{r}_1)\rho(\overrightarrow{r}_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\overrightarrow{r}_1)\rho(\overrightarrow{r}_1) dr_1, \quad (72)$$

mit

$$\sum_i^N h_{ii} = \sum_i^N \langle\Psi_i| - \frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\overrightarrow{r})|\Psi_i\rangle = T_s[\rho] + \int v_{eff}(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r}) dr. \quad (73)$$

Formal sind die KS-Gleichungen den HF-Gleichungen sehr ähnlich. Nichtsdestotrotz werden Elektronen-Korrelations-Effekte in der HF-Theorie schon per Definition vernachlässigt und wenn nicht, werden sie nur durch Zuhilfenahme von mehrfach Determinanten-Test-Wellenfunktionen berücksichtigt. Im Gegensatz dazu stellt das mehr allgemeine lokale Potential v_{xc} in den KS-Gleichungen hierzu sicher, dass die Kohn-Sham-Theorie im Prinzip genau ist, da sie Austausch-Korrelations-Effekte berücksichtigt. Die Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich durch die Verbesserung der Näherungsverfahren für $E_{xc}[\rho]$ verbessern. In diesem Sinne repräsentiert die Kohn-Sham-Theorie den besten Einelektronen-Ansatz. Ein weiterer Vorteil ist, dass die benötigte Rechenzeit für die KS-Theorie weit weniger aufwendig ist als Korrelationsmethoden, die auf HF basieren, und damit auch auf größere Systeme angewendet werden kann. Für die Untersuchung sogenannter *open-shell* Systeme im Rahmen der KS-Theorie werden die *unrestricted Kohn-Sham* (*UKS*)[16] - und die *restricted open-shell Kohn-Sham* (*ROKS*)[17] Methoden gebraucht.

[16] UKS : Unrestricted Kohn-Sham

[17] ROKS : Restricted Open-Shell K ohn-Sham

2.3.3 Austausch-Korrelations-Funktionale

Die genaue Form des Austausch-Korrelations-Funktionals, dass das Kohn-Sham-Potential (Gl. 68) spezifiziert, ist unbekannt, und in der Praxis muss ein geeigneter Ansatz gefunden werden, was der DFT einen gewissen empirischen Charakter verleiht. Es gibt viele etablierte Funktionale, für die keine Rangfolge existiert oder jemand vorhersagen kann, für welches Problem sie die besten Ergebnisse liefern würden. Viele Näherungsverfahren sind für $E_{xc}[\rho]$ vorgeschlagen worden. Die meisten Methoden gehen von einer Aufspaltung von $E_{xc}[\rho]$ in

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \tag{74}$$

aus. Das einfachste, nicht empirische Verfahren ist die Lokale-Dichte-Näherung (LDA)[18]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\overrightarrow{r})\varepsilon_{xc}dr, \tag{75}$$

wobei ε_{xc} die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen in einer einheitlichen Elektronengasdichte $\rho(\overrightarrow{r})$ ist. Die Dichte wird somit mit den Austausch und Korrelationsenergien und -Potentialen, die ein homogenes Elektronengas von gleicher, aber konstanter Dichte haben würde, verknüpft. Es wird vorausgesetzt, dass das Austausch-Korrelationsfunktional nur von dem lokalen Wert von $\rho(\overrightarrow{r})$ abhängt. Der Austauschanteil des LDA-Funktionals lautet nach der Dirac-Formel:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\overrightarrow{r})dr. \tag{76}$$

Der Korrelationsterm E_c^{LDA} kann nicht in expliziter Form angegeben werden, aber es sind sehr genaue numerische Werte für diesen Zweck auf der Basis von Monte-Carlo-Rechnungen für ein homogenes Elektronengas vorhanden [45]. Auf der Basis dieser Resultate haben viele Autoren analytische Ausdrücke für E_c^{LDA} entwickelt, die auf zufriedenstellenden Interpolationsverfahren beruhen. Die am meisten verbreitete Darstellung ist von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [46]. Der Austausch (Gl. 76) zusammen mit dem VWN-Korrelationsfunktional bildet das sogenannte SVWN-Funktional. Die Lokale-Dichte-Näherung bietet trotzdem nur moderate Genauigkeit und ist so oft unzureichend für viele chemische Anwendungen, was in zu großen Bindungsstärken resultiert. Der nächste logische Schritt, jenseits der LDA, um die Genauigkeit zu erhöhen, wäre nach Funktionalen zu suchen, die Funktionen der Lokalen-Dichte $\rho(\overrightarrow{r})$ und ihres Gradienten $\nabla\rho(\overrightarrow{r})$ sind. Funktionale, die Gradienten der Ladungsdichte enthalten, sind bekannt als *generalized gradient approximations* (GGA). Diese Funktionale sind die Arbeitstiere der gegenwärtigen Dichtefunktionaltheorie und können allgemein geschrieben werden als:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)dr. \tag{77}$$

Die gradientenkorrigierten Methoden können als Erweiterung des LDA-Funktionals für die Austauschenergie dienen

$$E_x = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{GGA} \tag{78}$$

[18] LDA : Local Density Approximation

oder sind völlig anders aufgebaut. Zu den GGA-Funktionalen gehören die Funktionale PW86 [47]und PW91 [48] von Perdew und Wang sowie das B88-Austauschfunktional von Becke [49]. Analog gibt es die gradientenkorrigierte Korrelationsfunktionale $E_c[\rho, \nabla\rho]$, welche den LDA-Ansatz durch zusätzliche Terme erweitern. Dazu gehören wiederum PW86 [47] und PW91 [48]. Lee und Parr entwickelten das LYP-Funktional, welches nicht auf die Formeln zur Beschreibung des uniformen Elektronengases zurückgreift [50]. Sogenannte DFT/HF Hybridmethoden kombinieren die Dichtefunktionalmethode mit dem Hartree-Fock-Modell, indem sie die exakte Austauschenergie aus dem Hartree-Fock-Modell nutzen. Die Grundlage dafür bildet die *adiabatic connection formula* (ACF), welche die exakte Verknüpfung zwischen der Austauschenergie im wechselwirkungsfreien System und dem Austausch-Korrelations-Potential im realen System wiedergibt [51]. Sie lässt sich jedoch nicht ohne Näherungen lösen, typischerweise werden daher empirische Gewichte für die einzelnen Terme eingeführt. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das B3-Funktional [49]. Letztendlich gibt es ein großes Interesse an Anwendungen von Austausch-Korrelations-Funktionalen, die auch nicht-lokale Austauschanteile aufweisen. Eines dieser Hybrid-Funktionale (B3LYP) ist auch in dieser Arbeit für Berechnungen verwendet worden. Hybrid-Funktionale und die GGA-Näherung sind detaillierter anderswo diskutiert [52].

2.3.4 Basissätze

In der Praxis werden elektronische Strukturberechnungen für mehratomige Moleküle normalerweise mit *linear-combinations-of-atomic-orbitals* (LCAO) durchgeführt

$$|\Psi_k\rangle = \sum_\mu c_\mu^k |\chi_\mu\rangle, \tag{79}$$

wobei $\{\chi_\mu\}$ ein Basissatz aus Atomorbitalen (AO's) ist. Die Gestalt der Atomorbitale ist unbekannt, da exakte Lösungen nur für Einteilchenprobleme vorhanden sind. Die Idee ist, die Atomorbitale den Einelektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms nachzuempfinden, jedoch nehmen die Zweielektronenintegrale eine sehr komplizierte Form an. In der Praxis finden zwei Arten von AO's Anwendung: Orbitale, die aus Slater-Funktionen (*Slater type orbitals*, STO's) und Gauss-Funktionen (*Gaussian type orbitals*, GTO's) aufgebaut sind. Die Abhängigkeit zwischen Elektron und Kern ($\sim e^{-r}$) im Vergleich zum Wasserstoffatom wird durch die STO's exakt wiedergegeben, während die GTO's mit ihrer e^{-r^2}-Abhängigkeit den STO's in der Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe und bei großen Abständen nachstehen. Dafür sind sie mathematisch deutlich leichter zu behandeln [53, 54, 55, 56].

$$\chi_\mu(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\zeta r} \tag{80}$$

$$\chi_\mu(x, y, z) = N x^k y^l z^m e^{-\alpha r^2} \tag{81}$$

Die STO's (Gl. 80) werden durch einen von der Hauptquantenzahl n und Orbitalexponenten ζ abhängigen Radialteil $r^{n-1}\ e^{-\zeta r}$ und einen von der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der magnetischen Bahndrehimpulsquantenzahl m_l abhängigen Teil den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ dargestellt. Üblicherweise werden die komplexen Kugelflächenfunktionen durch reelle Kugelflächenfunktionen ersetzt. Die GTO's (Gleichung 81) werden normalerweise in kartesischen

Koordinaten formuliert, wobei k, l und m positive ganze Zahlen sind, deren Summe der Drehimpulsquantenzahl des beschriebenen Orbitals entspricht. Der Orbitalexponent wird hier mit α bezeichnet. In beiden Gleichungen (80) und (81) steht der Buchstabe N für eine Normierungskonstante. Das Produkt von zwei Gauss-Funktionen ist wieder eine Gauss-Funktion mit verschobenem Ursprung, so dass sich die Mehrzentrenintegrale auf Zweizentrenintegrale reduzieren lassen. Deshalb werden sie eher verwendet als die physikalisch genaueren Orbitale vom Slater-Typ (slater type orbitals, STOs). Allerdings fallen die GTO's bei großen Kernabständen zu schnell ab und sind nicht von der Hauptquantenzahl n abhängig. Ferner zeigen die s-Funktionen nicht die vom Wasserstoffatom zu erwartenden Spitzen am Ort der Kerne ($r = 0$). Die GTO's haben sich dennoch gegenüber den Slaterfunktionen durchgesetzt, ihre Nachteile werden durch die Verwendung von großen Basissätzen ausgeglichen. Es wird so eine Ersparnis der Rechenzeit gegenüber dem Einsatz von wenigeren STO's bei vergleichbarer Genauigkeit erzielt. Die Rechenzeit lässt sich weiter optimieren, indem nur ein Teil der Koeffizienten der Basis-Funktionen als variabel angenommen wird. Das bessere physikalische Verhalten der STO's bei $r = 0$ und bei größerem r wird so durch eine feste Linearkombination von Gauss-Funktionen simuliert. Diese Linearkombinationen führen zu kontrahierten Gauss-Funktionen (*contracted Gaussian type orbitals*, CGTOs); jede von ihnen wird durch einen Satz von Exponenten und Kontraktionskoeffizienten beschrieben, die sich während der Berechnung nicht verändern dürfen. Je nach Anzahl der GTO's pro atomarer Schale werden sie als single-ζ (1 CGTO), double-ζ (DZ, 2 CGTO) oder triple-ζ (TZ, 3 CGTO) bezeichnet. Man verbessert die Flexibilität der Basissätze, indem man Funktionen mit einer größeren Bahndrehimpulsquantenzahl l hinzu addiert als besetzten Orbitalen im Grundzustand entspricht. Diese werden *polarization functions* genannt und sind für Wasserstoff und Helium p-Orbitalfunktionen, d-Orbitalfunktionen für die erste Reihe der Atome im Periodensystem (Li bis F). Die Funktionen mit einem sehr kleinen Exponenten bezeichnet man als *diffuse functions; sie* erlauben eine räumlich weit ausgedehnte Ladungsverteilung. Bei der Wahl der Basis sind zwei Kriterien wichtig:

Die Basis soll zum einen in der Lage sein, die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder die räumliche Wellenfunktion der Elektronen akkurat zu beschreiben, von der die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante letztlich abhängt. Zum anderen darf die Basis nicht zu groß sein, da sonst die Kapazität der Programme überschritten wird. Die beiden Kriterien sind zwar nicht unvereinbar, aber in gewissem Sinne gegenläufig. Im Kompromiss, der letztendlich gefunden werden muss, sollte die Programmkapazität bestmöglich ausgenutzt werden.

3 Material und Methoden

3.1 Mößbauer-Spektroskopie

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit gemachten mößbauerspektroskopischen Untersuchungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Als Mößbauer-Quellen diente in Rhodium-Matrizen eingebettetes radioaktives ^{57}Co mit Aktivitäten zwischen 0.3 und 1.5 GBq. Die

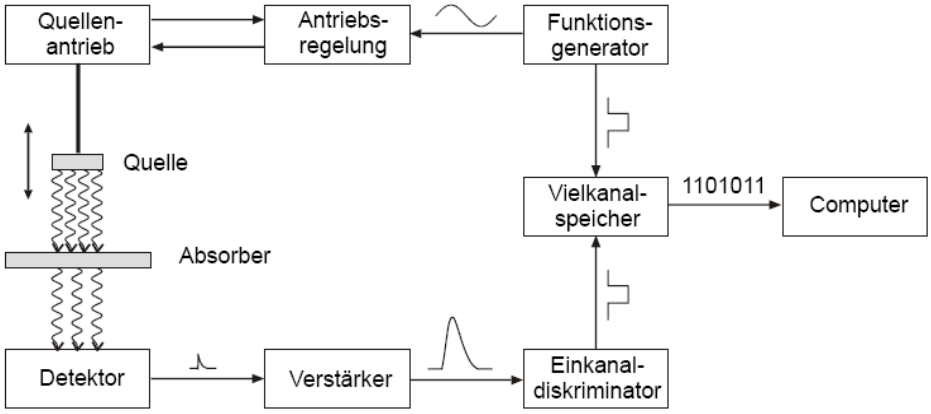


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Mößbauer-Experiments.

Quellenbewegung wird durch einen nach dem Lautsprecherprinzip arbeitenden elektromechanischen Antrieb realisiert. Für eine lineare Quellenbewegung wählt man einen dreiecksförmigen Geschwindigkeitsverlauf, der zwischen $+v_{max}$ und $-v_{max}$ verläuft. Es sind aber noch andere Profile wie Sinus oder Sägezahn wählbar. Der Geschwindigkeitsbereich eines Universalspektrometers sollte zwischen 0 und 200 mm/s liegen, um ein Auflösungsvermögen von $\Delta v/v = 10^{-4}$ zu gewährleisten. Für die Mößbauer-Isotope ^{57}Fe und ^{119}Sn reicht ein Bereich von $\pm$15 mm/s. Für die vom Detektor kommenden Impulse müssen die Momentangeschwindigkeiten der Quelle registriert werden. Das geschieht mit Vielkanalanalysatoren (*multi channel analyzer*, MCA, 512 Kanäle) in Verbindung mit einem PC. Die Geschwindigkeitskalibrierung kann absolut in Form einer direkten Geschwindigkeitsmessung (interferometrisch) oder relativ durch die Verwendung eines Standard-Mößbauer-Spektrums erfolgen. Um ein Spektrum aufzunehmen, werden die Messzeiten so gewählt, dass 10^5 bis 10^6 Impulse pro Kanal registriert werden können. Eine effektive Methode der Geschwindigkeitskalibrierung ist die Messung der magnetischen Hyperfeinaufspaltung von magnetischem Eisen (α-Eisen). Als Detektoren für die transmittierten γ-Quanten wurden Proportionalzählrohre verwendet, die mit einem Gasgemisch aus Argon und Methan im Verhältnis 9 zu 1 befüllt sind. Ein Einkanaldiskriminator sorgt dafür, dass alle Ereignisse bis auf den 14.4 keV Kernübergang ausgeblendet werden.

3.1.2 Anpassung der Spektren

Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem Software-Paket Vinda [57], einer Excel-Implementierung, die mehrere verschiedene Anpassungsmethoden beinhaltet. Ferner ist es möglich gleichzeitig, mehrere Spektren mit einem Parametersatz zu fitten und in verschiedene Relationen zu setzen. Alle Spektren, die bei Temperaturen über 4.2 K aufgenommen wurden, sind mit Lorentz-Linien angepasst worden. Alle anderen Spektren sind mit dem Spin-Hamilton-Operator angepasst (Gl. 32). Die Anpassung basiert auf der Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme [25]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{(Y_i^{theo} - Y_i^{\exp})^2}{\sigma_i^2}. \tag{82}$$

Dabei ist Y_i^{theo} der theoretisch berechnete Wert, $Y_i^{\exp}$ ist der Messwert, σ_i ist die Variation der Zählrate und N ist die Anzahl der Messwerte.

3.2 Quantenchemische Methoden

Die elektronischen Strukturberechnungen (DFT-Rechnungen) wurden für freie Moleküle mit dem GGA-Funktional PBE (Autausch und Korrelationsfunktional von Perdew, Burke und Ernzerhof) und dem Hybridfunktional B3LYP durchgeführt. Eine Vielzahl von verschiedenen Basissätzen wurden verwendet: Ahlrichs Triple-ζ-Valenz-Basissatz (TZV), die 3-21G Basis und die 6-311G Basis für H, C und N-Atome und die Wachters-Hay Doppel-ζ-Basis für das Fe-Atom (6-311G abgekürzt). Alle Berechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian 03* [58] durchgeführt. Die Analyse der berechneten Ladungsdichte im Rahmen der *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM) [9, 10] geschah mit dem Programm *AIM2000* [59, 60]. Zur Visualisierung der berechneten Molekülorbitale wurde das Programm *gOpenMole* [61] benutzt. Außerdem wurde zur Betrachtung und zum Überprüfen der Kristallstrukturen der *Mercury-Viewer* [62] und *Chem3D Pro 7.0 [63]* verwendet. Um die Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetie des Eisens mit seinen sechs benachbarten Sticktstoffatomen bzw. die Abweichung des Porphyrins von der idealen planaren Symmtrie zu berechnen, wurde das Programm *Shape* verwendet, dass auf einem von Pinsky und Avnir vorgeschlagenen Algorithmus [8, 64] beruht.

3.3 Präparation der Proben

Für die Mößbauer-Messungen in Kap. 5 wurden polykristalline Proben mit einem natürlichen Gehalt an ^{57}Fe (etwa 2.2 %) in Delrin-Probentöpfchen von Dr. Liliya A. Yatsunyk und Dr. R. Scheidt abgefüllt. Dabei wurde den Oktaalkyltetraphenylporphyrinen ein gringer Anteil an Mutterlauge, die Lösungsmittel für die Kristallbildung enthält, zugefügt [65, 66], während die TMP-Komplexe ohne Mutterlauge abgefüllt wurden [67, 68]. Die Proben wurden während des Transportes bei $T = 233$ K gehalten und später bei 77 K aufbewahrt.

Die in Kap. 8 untersuchten Mößbauer- und EPR-Proben, wurden von Dr. G. Layer vom Institut für Mikrobiologie der Technischen Universität Braunschweig hergestellt. Für die Mößbauer-Messungen wurde das ^{57}Fe während des Zellwachstums und der Proteinproduktion in das Protein inkorporiert. Der Eisengehalt betrug 2 mol Eisen pro mol HemN. Die endgültige HemN-Konzentration

betrug 760 μM. Die Proben wurden unter strikten anaeroben Bedingungen präpariert. Für die Probe, die HemN mit Kofaktor SAM enthält, wurde ein zehnfacher molarer Exzess von SAM (7.5 mM) über HemN (760 μM) hinzugefügt und anschließend für 2 Stunden bei 18 °C inkubiert. Die Konzentrationen in der HemN Probe mit SAM und Substrat waren 570 μM HemN, 5 mM SAM und 500 μM Coproporphyrinogen III. Die Probe wurde auch für 2 Stunden bei 18 °C inkubiert. Die Lösungen wurden in 400 μl Delrin© Mößbauer-Probentöpfchen abgefüllt und in flüssigem Stickstoff aufbewahrt.

Teil II
Untersuchungen an Cytochrom-Modellkomplexen

4 Eisen(III)-Modellkomplexe

Die in dieser Arbeit untersuchten Fe(III)-Komplexe sind in einem oktaedrischen Ligandenfeld angeordnet. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Liganden und den 3d-Elektronen wird die Entartung der Energienieveaus teilweise aufgehoben (Abb. 3). Das d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbital befinden sich näher an den negativ geladenen Liganden (rote Kugeln in Abb. 3), so dass sie energetisch angehoben werden. Im Gegensatz dazu werden das d_{xy}-, d_{xz}- und das d_{yz}-Orbital energetisch abgesenkt (Abb. 3). Das d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$-Orbital werden auch als e_g-Orbitale und das d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbital als t_{2g}-Orbitale bezeichnet. In einem tetraedischen Ligandenfeld ist es umgekehrt, da liegen die e_g-Orbitale energetisch unter den t_{2g}-Orbitalen. Welcher Spinzustand sich einstellt, d.h. im Falle von Fe(III) $S = 1/2$ (low-spin) oder $S = 5/2$ (high-spin), ist von der Ligandenfeld-Aufspaltung Δ abhängig. Im Falle von low-spin Fe(III) ist $\Delta = 10\ Dq \approx 10^4 - 10^5\ \mathrm{cm}^{-1}$.

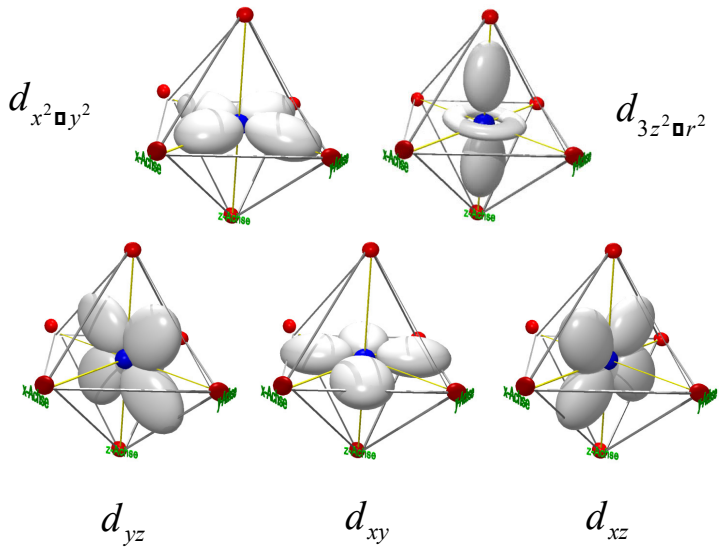


Abbildung 3: Wechselwirkung der 3d-Orbitale eines Übergangsmetallions in einem oktaedrischen Ligandenfeld (rote Kugeln).

4.1 Das Oosterhuis-und-Lang-Modell in der Formulierung von Taylor

Walker nutzte das Ligandenfeld-Modell von Oosterhuis und Lang [2] zur Klärung der Gemeinsamkeiten zwischen spektroskopischen Daten aus Mößbauer- und EPR-Spektroskopie und der elektronischen Struktur [68]. Mit Hilfe des Modells lassen sich für dreiwertige Eisenkomplexe im low-spin Zustand an Hand der durch EPR-Spektroskopie erhaltenen g-Werte die Besetzung der t_{2g}-Orbitale die Ligandenfeld-Aufspaltungen Δ/λ und V/λ und der Hyperfeinkopplungstensor bestimmen. Ferner lässt sich der Asymmetrieparameter η aus der Besetzung der t_{2g}-Orbitale abschätzen. Es sind mehrere unterschiedliche Achsenkonventionen und Grundzustandswellenfunktionen für das Ligandenfeld-Modell von Oosterhuis und Lang bekannt (z. B. [3, 4]). In dieser Arbeit wird ausschließlich das Oosterhuis-und-Lang-Modell in der Formulierung von Taylor verwendet.

4.1.1 Ansatz des Ligandenfeld-Modells

Es wird von einem sechsfach koordinierten Eisenzentrum in oktaedrischer Geometrie ausgegangen, dessen energetische Aufspaltung zwischen den t_{2g}- und e_g-Orbitalen groß genug ist, um den t_{2g}-Orbitalsatz ohne Beimischungen der e_g-Orbitale zu behandeln. Im Folgenden wird anstelle der t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration eine t_{2g}^1-Lochkonfiguration betrachtet. Das führt zu einer Vereinfachung der Berechnung von Mehrelektronen-Wechselwirkungen, die auftreten können. In Abbildung 4 ist die Aufspaltung der entsprechenden 3d-Orbitale des t_{2g}-Satzes dargestellt. Abweichungen von der oktaedrischen Geometrie, die Ligandenfeldaufspaltungen induzieren, werden durch die Tetragonalität (Δ/λ) und Rhombizität (V/λ) beschrieben. Die Symmetrie des Komplexes wird dabei von der Punktgruppe O_h hin zu D_{2h} erniedrigt. Die tetragonale Verzerrung verläuft entlang der Hämnormalen, der molekularen z-Achse, und wird durch die unterschiedlichen Eigenschaften wie der Ligandenfeldstärke oder dem Bindungsabstand der axialen Liganden gegenüber dem Porphyrinring verursacht. Die rhombische Verzerrung der x, y-Ebene des molekularen Achsensystems kann durch asymmetrische axiale Liganden oder durch eine Verzerrung des Porphyrinringes auftreten. Die Aufhebung der Energieentartung der t_{2g}-Orbitale wird durch ein rhombisches Ligandenfeldpotential $V_{V,\Delta}$ berücksichtigt und durch den folgenden Hamilton-Operator beschrieben

$$\widehat{H}' = V_{V,\Delta} + \lambda \overrightarrow{L}\,\overrightarrow{S}. \tag{83}$$

Die Basisfunktionen des t_{2g}-Satzes setzen sich aus einem Ortsanteil und einem Spinanteil zusammen. Durch Einführung von Spinvariablen und eines effektiven Lochspins von $S = 1/2$ ergibt sich nach anschließender Diagonalisierung der Wechselwirkungsmatrix für $\widehat{H}'$ folgende Grundzustandswellenfunktion in der Taylor-Formulierung zu:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= +a|d_{yz}^{+}\rangle - ib|d_{xz}^{+}\rangle - c|d_{xy}^{-}\rangle, \\ |-\rangle &= -a|d_{yz}^{-}\rangle - ib|d_{xz}^{-}\rangle - c|d_{xy}^{+}\rangle. \end{aligned} \tag{84}$$

Dabei spiegeln die Quadrate der Koeffizienten a, b und c die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Loches in dem entsprechenden Orbital wieder, so dass gilt:

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1. \tag{85}$$

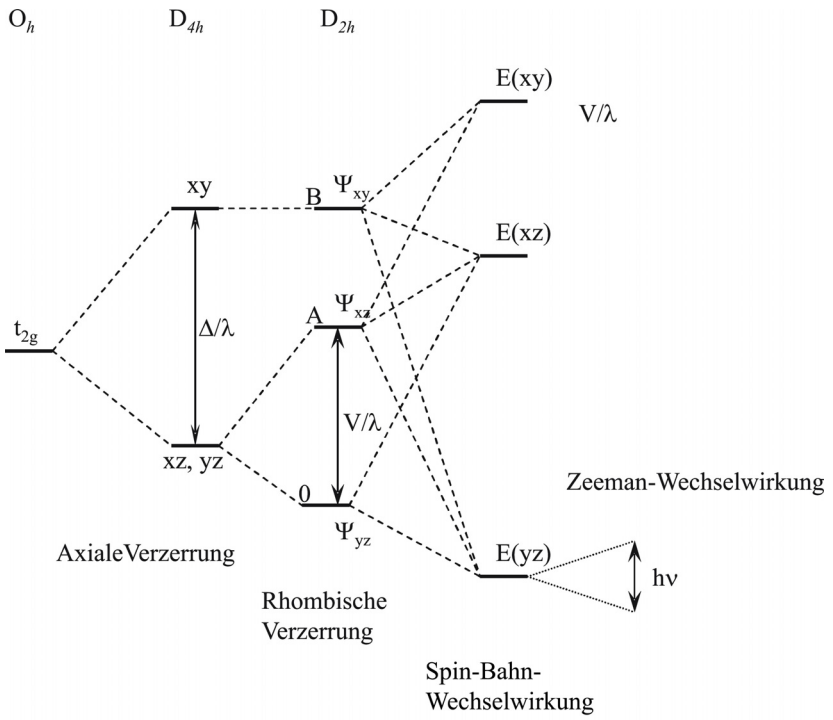


Abbildung 4: Aufspaltung der d-Orbitale eines low-spin Fe(III)-Komplexes für eine t_{2g}^1-Lochkonfiguration durch tetragonale und rhombische (Δ/λ und V/λ) Verzerrung des oktaedrischen Komplexes und Spin-Bahn-Kopplung. Die energetische Reihenfolge der Orbitale ist gegenüber der t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration invertiert. Die Wellenfunktionen Ψ_{xy} und Ψ_{xz} haben die Energien B und A relativ zur Grundzustandswellenfunktion Ψ_{yz} und definieren die rhombische ($V/\lambda = A$) und die tetragonale ($\Delta/\lambda = B - A/2$) Ligandenfeldaufspaltung. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung mischt die Wellenfunktionen, was drei Kramers-Dubletts mit den Energien $E(xy)$, $E(xz)$ und $E(yz)$ liefert.

Man erhält offenbar eine Linearkombination aus den durch Spin-Bahn-Wechselwirkung gemischten t_{2g}-Orbitalen, die Eigenzustände der Wechselwirkungsmatrix sind. Die Koeffizienten a, b und c lassen sich durch die experimentell aus EPR-Messungen erhaltenen Diagonalelemente (g_{xx}, g_{yy} und g_{zz}) des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors berechnen:

$$a = \frac{g_{zz} + g_{yy}}{\sqrt{8(g_{zz} + g_{yy} - g_{xx})}}, \tag{86}$$

$$b = \frac{g_{zz} - g_{xx}}{\sqrt{8(g_{zz} + g_{yy} - g_{xx})}}, \tag{87}$$

und

$$c = \frac{g_{yy} - g_{xx}}{\sqrt{8(g_{zz} + g_{yy} - g_{xx})}}. \tag{88}$$

Die Energieaufspaltungen zwischen den t_{2g}-Orbitalen nach Taylor [5] ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} \frac{V}{\lambda} = \frac{E_{yz} - E_{xz}}{\lambda} &= -\frac{b+c}{2a} + \frac{a+c}{2b} \\ &= \frac{g_{xx}}{g_{zz} + g_{yy}} + \frac{g_{yy}}{g_{zz} - g_{xx}}, \end{aligned} \tag{89}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{E_{yz} - E_{xz} - \frac{1}{2}V}{\lambda} &= -\frac{b+c}{2a} + \frac{a+c}{2b} - \frac{1}{2}\frac{V}{\lambda} \\ &= \frac{g_{xx}}{g_{zz} + g_{yy}} + \frac{g_{yy}}{g_{zz} - g_{xx}} - \frac{1}{2}\frac{V}{\lambda}. \end{aligned} \tag{90}$$

4.1.2 Abschätzung von Mößbauer-Parametern

Hyperfeinkopplungstensor

Die Wechselwirkung des Kernspins $\overrightarrow{I}$ mit dem internen Magnetfeld, das durch das ungepaarte Elektron in der 3d-Schale verursacht wird, führt zu folgendem Hamilton-Operator

$$\widehat{H}_M = P \sum_k \underbrace{[I \cdot L_k}_{1} + \underbrace{3(I \cdot r_k)(S_k \cdot r_k)}_{2} - \underbrace{I \cdot S_k}_{3} - \underbrace{\kappa I \cdot S_k}_{4}] = \overrightarrow{I} \cdot \overleftrightarrow{A} \cdot \overrightarrow{S}_{eff}. \tag{91}$$

Dabei ist $P = -2 \cdot g_N^* \mu_N \beta_e \langle r^{-3} \rangle_{3d}$ und κ die Fermi-Kontaktkonstante [69]. Für die meisten Proteine und Häme ist $P = -4.2$ mm/s, $P/g_N^* \mu_N = 62$ T und $\kappa = 0.35$ [70]. Der Index k steht für die drei Raumrichtungen x, y und z; L_k und S_k sind die Komponenten des Bahndrehimpuls- und Spinoperators und r_k ist die k-te Komponente des normierten Ortsvektors. Gleichung 91 setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen: Term 1 steht für die Wechselwirkung zwischen Kern- und Bahnmoment des Elektrons, die folgenden beiden Terme 2 und 3 beschreiben die Dipolwechselwirkung zwischen Kern- und Spinmomenten der ungepaarten Elektronen und der letzte Term 4 beinhaltet die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen Kernmoment und polarisierten Elektronen.

Oostherhuis und Lang fanden folgende Ausdrücke für die Berechnung der Diagonalelemente (A_{xx}, A_{yy} und A_{zz}) des $\overleftrightarrow{A}$-Tensors [2]:

$$A_{xx} = P[-4bc - (1+\kappa)(a^2 - b^2 - c^2) + \frac{3}{7}(a^2 - 3b^2 - 3c^2) + \frac{6}{7}a(b+c)]) \quad (92)$$

$$= \frac{P}{4}[(\frac{10}{7} - \kappa)g_{xx} - \frac{6g_{xx}^2 + (12+7\kappa)g_{yy}g_{zz}}{7G}],$$

$$A_{yy} = P[+4ac - (1+\kappa)(a^2 - b^2 + c^2) + \frac{3}{7}(3a^2 - b^2 + 3c^2) + \frac{6}{7}b(a+c)]) \quad (93)$$

$$= \frac{P}{4}[(\frac{10}{7} - \kappa)g_{yy} - \frac{6g_{yy}^2 + (12+7\kappa)g_{xx}g_{zz}}{7G}],$$

und

$$A_{zz} = P[+4ab - (1+\kappa)(a^2 + b^2 - c^2) + \frac{3}{7}(3a^2 + 3b^2 - c^2) + \frac{6}{7}c(a+b)]) \quad (94)$$

$$= \frac{P}{4}[(\frac{10}{7} - \kappa)g_{zz} - \frac{6g_{zz}^2 + (12+7\kappa)g_{xx}g_{yy}}{7G}]$$

mit

$$G = g_{zz} + g_{yy} - g_{xx}.$$

Die hier zugrunde liegende Grundzustandswellenfunktion (Gl. 84) in der Taylor-Formulierung [5] unterscheidet sich von der in der Arbeit von Oosterhuis und Lang [2], so dass auch die Bedeutungen der Koeffizienten a, b und c unterschiedlich sind. In der Taylor-Formulierung beschreibt a^2 die Besetzung des d_{xy}-Orbitals und im Gegensatz dazu bezeichnet a^2 in der reinen Oosterhuis-und-Lang-Formulierung die Besetzung des d_{yz}-Orbitals.

EFG-Tensor und Quadrupolaufspaltung

Der EFG-Tensor setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Valenzelektronen und einem Beitrag der Liganden. Man kann den Asymmetrieparameter, die Diagonalelemente des EFG-Tensors und die Quadrupol-aufspaltung aus der relativen Orbitalbesetzung der 3d-Orbitale unter Vernachlässigung des Ligandenbeitrages zur Quadrupolwechselwirkung abschätzen. Aus Gleichung (84) erhält man in Einheiten von $e\langle r^{-3}\rangle$:

$$\frac{\overleftrightarrow{V}}{e\langle r^{-3}\rangle} = a^2 \begin{pmatrix} -4/7 & & \\ & 2/7 & \\ & & 2/7 \end{pmatrix} + b^2 \begin{pmatrix} 2/7 & & \\ & -4/7 & \\ & & 2/7 \end{pmatrix} + c^2 \begin{pmatrix} 2/7 & & \\ & 2/7 & \\ & & -4/7 \end{pmatrix}. \quad (95)$$

Der Vorzeichenwechsel bezüglich Tabelle 1 für die einzelnen Diagonalelemente resultiert aus der Ein-Loch-Betrachtung in einem t_{2g}-Orbital und nicht der von fünf Elektronen.

Orbital	$(V_{xx})_{Val}/e\langle r^{-3}\rangle$	$(V_{yy})_{Val}/e\langle r^{-3}\rangle$	$(V_{zz})_{Val}/e\langle r^{-3}\rangle$
d_{xy}	$-2/7$	$-2/7$	$+4/7$
d_{xz}	$-2/7$	$+4/7$	$-2/7$
d_{yz}	$+4/7$	$-2/7$	$-2/7$

Tabelle 1: Beitrag pro 3d-Elektron in einem t_{2g}-Orbital zu den Diagonal-Tensorelementen des elektrischen Feldgradienten $(EFG)_{Val}$ [71].

Die Ausdrücke für die Diagonalelemente in Einheiten von $e\langle r^{-3}\rangle$ lauten nun:

$$V_{xx} = \frac{2}{7}(b^2 + c^2) - \frac{4}{7}a^2, \tag{96}$$

$$V_{yy} = \frac{2}{7}(a^2 + c^2) - \frac{4}{7}b^2, \tag{97}$$

und

$$V_{zz} = \frac{2}{7}(a^2 + b^2) - \frac{4}{7}c^2, \tag{98}$$

womit sich der Asymmetrieparameter nach Gl. (18) berechnen lässt. Für die Berechnung der Quadrupolaufspaltung nach Gl. (19) müssen die Gl. (96) - (98) in mm/s [19] angegeben werden. Aus den experimentellen Werten der Quadrupolaufspaltung und des Asymmetrieparameters lassen sich mit der Tatsache, dass die Spur des EFG-Tensors verschwindet ($\sum V_{ii} = 0$) die experimentellen Werte der Diagonalelemente des EFG's angeben.

4.2 Einteilung von Häm-Komplexen

Walker hat eine Einteilung von low-spin Fe(III)-Hämkomplexen vorgenommen, in der die Orientierung der axialen Liganden mit Charakteristika der EPR-Spektren korreliert ist [7]. Die Einteilung resultiert aus den Ergebnissen verschiedener spektroskopischer Methoden wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)[20], Elektron-Paramagnetische-Resonanz (EPR), gepulste EPR (ESEEM)[21], Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR)[22], MCD[23] und Mößbauer-Spektroskopie. *Typ I-Komplexe* zeigen im EPR-Spektrum ein stark anisotropes Signal bei $g_{\max} \sim 3.2$, wobei der g-Wert parallel zur Hämnormalen orientiert ist [72]. Mit Hilfe des Taylor-Modells wurde gezeigt, dass das Elektron in dem d_{xz}- und dem d_{yz}-Orbital eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat als im d_{yz}-Orbital. Das "HALS" oder "*large* g_{max}"-Signal ist mit einem elektronischen $(d_{xy})^2(d_{yz}, d_{xz})^3$ Grundzustand verbunden, wobei man eine annähernde Entartung der d_{yz}- und d_{xz}-Orbitale beobachtet. Der Quotient V/Δ ist kleiner als 0.3. Komplexe mit planaren axialen Liganden (Kap. 5.5, 5.6 und 5.7) und einem

[19] $e\langle r^{-3}\rangle \approx 7$ mm/s [25].
[20] XAS: X-ray Absorption Spectroscopy
[21] ESEEM: Electron-Spin Echo Envelope Modulation
[22] NMR: Nuclear Magnetic Resonance
[23] MCD: Magnetic Circular Dichroism

"*large* g_{max}"-Signal zeigen eine (nahezu) senkrechte Ausrichtung der axialen Liganden. Mit Hilfe des empirisch gewonnenen Ausdruckes

$$g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2 = 16 \tag{99}$$

lassen sich die anderen beiden Diagonalkomponenten des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors abschätzen, die wegen der breiten Resonanz ("g-strain"[73]) nicht zu sehen sind. *Typ II-Komplexe* zeigen ein rhombisches EPR-Signal, wobei g_{zz} wieder parallel zur Hämnormalen ist und zwischen 2.3 und 3.0 liegt. Für $\sum_{i=x,y,z} g_{ii}^2$ ergeben sich Werte zwischen 14 und 16 für die Diagonalelemente des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors. Nach Taylor folgt ein $(d_{xy})^2(d_{yz}, d_{xz})^3$-Grundzustand, wobei die Energielücke zwischen d_{xz}- und d_{yz}-Orbital größer ist als bei Typ I-Komplexen. Sind planare axiale Liganden bei dem Komplex vorhanden, so sind diese (nahezu) parallel zueinander orientiert. Das ungepaarte Elektron ist bei *Typ III Komplexen* fast vollständig in der Porphyrinebene lokalisiert, was zu einem $(d_{yz}, d_{xz})^4(d_{xy})^1$-Grundzustand führt. Für $\sum_{i=x,y,z} g_{ii}^2$ findet man Werte zwischen 12 und 15. Symmetrische Porphyrine zeigen ein axiales EPR-Signal mit $2.2 \leq g_\perp \leq 2.6$ und $g_\parallel < 2$. Die Orientierung der axialen Liganden kann parallel und senkrecht sein. Für asymmetrische Porphyrine beobachtet man rhombische EPR-Signale.

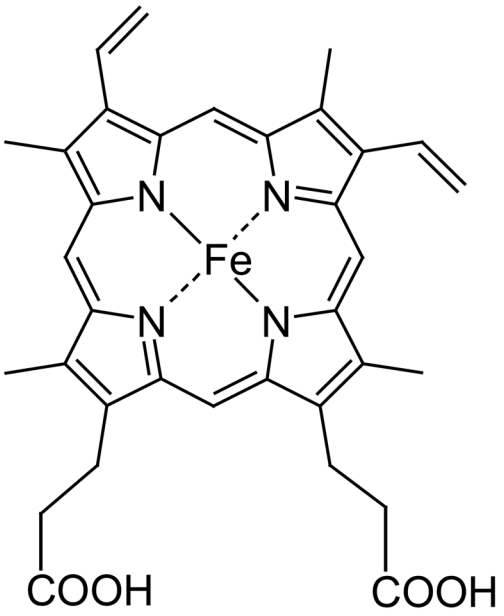


Abbildung 5: Fe-Protoporphyrin IX (Häm) als Beispiel eines natürlich vorkommenden Porphyrins.

5 Mößbauer-Untersuchungen an sechs Modellkomplexen

5.1 Grundlagen

Neben den essentiellen Übergangsmetallen, wie Cr, Mn, Co, Ni, Cu und Zn, kommt Fe in der Biologie eine fundamentale Rolle als Katalysator in Redoxprozessen zu. In Organismen sind viele komplexierende Verbindungen vorhanden, um Eisenionen (Fe(II), Fe(III)) für die Synthese von eisenhaltigen Enzymen bioverfügbar zu machen. Bei höheren Tieren übernehmen komplexe Proteinverbindungen mit der Fähigkeit Fe(III) zu koordinieren, sogenannte Transferrine, diese Aufgabe [74, 75, 76]. Andere aerobe Organismen verfügen über Siderophore wie Desferrichrom, Desferrioamin oder Enterobactin [77]. Im Gegensatz zu den Transferrinen sind diese Moleküle viel einfacher aufgebaut. Der Einbau von Eisen in den verschiedensten Oxidationsstufen in Enzymen, geschieht durch geeignete Liganden. In den prosthetischen Gruppen in einer Vielzahl von Enzymen, die an Sauerstofftransport, Sauerstofftransfer und Redoxprozessen beteiligt sind, kommt eine Schlüsselstellung den Porphyrinliganden zu (Abb. 5) [78, 79, 80, 81]. Hierbei handelt es sich um Heteroannulene, in welchen vier Pyrrolringe durch Methinbrücken miteinander verknüpft sind. Porphyrine zeichnen sich durch ein 16-gliedriges, hoch konjugiertes Ringsystem mit bis zu 18 π-Elektronen aus. Daraus resultiert die intensive Farbigkeit dieser Verbindungsklasse, die zu der Bezeichnung „Pigment des Lebens“ führte. Die Struktur des Porphyrins ist seit 1912 bekannt, Fischer gelang bereits 1929 eine der ersten Porphyrinsynthesen [82].

Zu den Elektronentransferproteinen gehören auch die Cytochrome, deren Hämeisenzentren Histidin oder Histidin und Methionin als axiale Liganden aufweisen und die im Redoxkreislauf zwischen dem Fe(II) und Fe(III) Oxidationszustand hin und her pendeln. Die Einteilung der Cytochrome in *a*, *b* und *c* basiert auf den unterschiedlichen Substituenten in der Umgebung des Hämes. Neben den Hämproteinen mit geringem Molekulargewicht [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91] sind auch Multihäm-Proteine, die Cytochrome mit zweifacher Histidinligandierung, bekannt. Dazu gehören die Cytochrome *b* der mitochondrialen Komplexe II [92, 93, 94, 95] und III [96, 97, 98, 99], die Chloroplasten [100, 101], das Cytochrom *a* des mitochondrialen Komplexes IV (Cytochromoxidase) [102], ebenso die bakteriellen Gegenstücke dieser Multihäm-Elektronentransferproteine und eine Vielzahl von zusätzlichen Multihäm-Cytochromen *c*, die am Elektronentransfer und/oder an Redoxreaktionen der Oxide von Stickstoff [103, 104, 105, 106], Schwefel [107] und anderen Hauptgruppenelementen beteiligt sind. Komplex III, auch bekannt als Cytochrom-bc_1-Komplex oder Ubichinon[24] (Cytochrom-*c*-Oxireduktase), spielt eine wichtige Rolle bei den Elektronentransferprozessen in Mitochondrien, Chloroplasten und in vielen areoben und photosynthetischen Bakterien. Er transferiert Elektronen von Ubichinon zum löslichen Cyto-chrom *c*, wobei es zu einer Translokation von zwei Protonen über die innere mitochondriale Membran [108] kommt. Das Cytochrom b_6f *der* photosynthetischen Bak-

[24] Als Elektronenüberträger spielt Ubichinon oder auch Coenzym Q zwischen Komplex I und Komplex III in der inneren Mitochondrienmembran eine Rolle. Der vollständig reduzierte (Hydrochinon-)Zustand des Coenzyms heißt Ubichinol, wobei ubiquitär (lat.) überall vorkommend' bedeutet.

terien und Chloroplasten transferiert Elektronen vom lipophilen[25] Plastoquinon (einem Zweifach-Elektronenspender), der vom Photosystem II (vor)reduziert wird, zu einem hydrophilen Einfach-Elektronenakzeptor (einem Cytochrom vom c-Typ für photsyntetische Bakterien oder Plastocyanin für Chloroplasten). Anschliessend reduziert der Elektronenakzeptor Photosystem I, wobei der Elektronentransport an eine Delokalisation von zwei Protonen über die Chloroplastenmembran gekoppelt ist[109].

Die Charakterisierung und ein grundlegendes Verständnis der mechanischen Eigenschaften dieser Multihäm-Systeme, die oft an Membranen gebunden sind, stellt eine bedeutende Herausforderung dar.

Eine der ersten und bedeutendsten spektroskopischen Werkzeuge, die einen tiefen Einblick in viele Eigenschaften und Rollen der Hämzentren in dem Cytochrom-bc_1-Komplex ermöglichte, war die EPR-Spektroskopie. Die ungewöhnlichen EPR-Spektren der Hämzentren in dem Cytochrom-bc_1-Komplex wurden als erstes von Orne-Johnson, Hansen und Beinert [110] und später im Detail von Salerno [67] untersucht. Die EPR-Daten des Cytochrom-bc_1-Komplexes zeigen für beide b-Häme (sowie für das c_1-Häm) eine einzelne Resonanz, bekannt als "*large* g_{max}" EPR-Signaltyp [68], mit $g_{\max} = 3.41 - 3.44$ und $3.75 - 3.78$ für die Häme mit schwachem (Häm b_L) und starkem Reduktionspotential (Häm b_H). Die Häme vom Cytochrom b_6 des Cytochrom-b_6f-Komplexes lassen sich mittels EPR-Spektroskopie bis auf das Häm im high-spin Zustand (Häm X) nicht detektieren, während die g-Werte der b_L und b_H-Häme (auch bekannt als b_n und b_p) mit magnetischen Mößbauer-Messungen zu *3.6* bestimmt wurden [111]. Für den Cytochrom-bc_1-Komplex der Mitochondrien und den verwandten Cytochrom-b_6f-Komplex der Chloroplasten relaxieren diese Signale zu normalen rhombischen EPR-Signalen (mit $g_{xx} = 1.54$, $g_{yy} = 2.25$ und $g_{zz} = 2.90$), wenn das Cytochrom-b-Protein aus der mitochondrialen Membran und aus den anderen Proteinen extrahiert wird [65, 112]. Walker und Mitarbeiter zeigten in früheren Arbeiten mit Eisen(III)-Porphyrinen mit axialen Imidazol-Liganden, dass im allgemeinen die absolute und relative Orientierung der planaren axialen Liganden eine wichtige Rolle im Definieren von EPR-spektroskopischen Eigenschaften zukommt [7, 66, 68, 113, 114]. Die Ligandenanordnung ist wahrscheinlich auch eine bestimmende Größe der Redoxpotentiale dieser Hämzentren. Untersuchungen an Fe(III)-Tetraphenylporphyrinen (TPP)Fe(III) [66] oder (ProtoIX)Fe(III) [115, 116] mit verschiedenen Imidazolen und Pyridinen mit unterschiedlichem Molekulargewicht als axialen Liganden haben gezeigt, dass nur ein g-Wert mit $g \geq 3.2$ in den EPR-Spektren zu sehen ist und die anderen beiden g-Werte kaum zu erkennen sind. Man nennt diesen Signaltyp "HALS"[26] [115] oder "*large* g_{max}" [68]. Erstmalig haben Walker, Scheidt und Mitarbeiter gezeigt, dass dieser EPR-Signaltyp von Fe(III)- Komplexen mit einem elektronischen $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$-Grundzustand herrührt, wenn die axialen Liganden senkrecht zueinander stehen, nicht planare Liganden (z.B. CN^- [113, 117], Phosphine [118] oder HN_3 [118]) verwendet werden oder die Aufspaltung zwischen d_{xz}- und d_{yz}-Orbital klein ist gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante ($\lambda < 400$ cm^{-1}) [68, 114, 118]. Ist die Aufspaltung zwischen d_{xz}- und d_{yz}-Orbital zwei- bis dreimal so groß wie die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante (600 cm^{-1} $\leqslant \lambda \leqslant$ 1000 cm^{-1}), dann

[25] bedeutet fettliebend oder übertragen in Fett (oder anderen unpolaren organischen Lösungsmitteln) löslich.

[26] HALS: Highly Anisotropic Low-Spin

spricht man von einem rhombischen EPR-Signal [27], das bei Fe(III)-Komplexen auftritt, die parallele planare axiale Liganden haben.

Als Modellkomplexe für die zweifach mit Histidinen koordinierten Cytochrome dienten verschiedene synthetische Hämkomplexe wie Oktaethylporphyrin-Eisen(II)/(III), (OEP)Fe, Tetraphenylporphyrin-Eisen(II)/(III), (TPP)Fe oder Tetramesitylporphyrin-Eisen(II)/-(III), (TMP)Fe [68, 72, 119, 120, 121] und kürzlich Oktaalkyltetraphenylporpyrine, (OETPP)Fe, (OMTPP)Fe und (TC_6TPP)Fe [114, 122, 123], die entweder mit zwei axialen Imidazol- oder mit hoch-basischen Pyridinliganden ausgestattet waren. Da die aus Röntgenbeugungsuntersuchungen erhaltenen Kristallstrukturen [96, 97, 98, 99] eine zu geringe Auflösung hatten, um die Orientierung der axialen Liganden zu zeigen, bieten die Ergebnisse aus den Untersuchungen an den Modellkomplexen die Möglichkeit, Cytochrom-haltige enthaltene Systeme wie die Komplexe II und III der inneren mitochondrialen Membranen zu charakterisieren. Die Kristallstruktur, mit der zur Zeit höchsten Auflösung von 2.2 Å [124] von Cytochrom bc_1, wurde mit zwei b-Hämzentren, deren axiale Histidin-Imidazolligandenebenen jeweils einen Winkel von 84° und 38° einschließen, modelliert. Die Bezeichnung bei früheren Untersuchungen war b_L ($g_{max} = 3.75 - 3.78$) und b_H ($g_{max} = 3.41 - 3.44$)[28] [67, 125]. Die ermittelten Reduktionspotentiale des b_L- und b_H-Zentrums von -31 ± 12 und 92 ± 14 mV [126] des Komplexes III von Mäusen und anderen Säugetieren *b*-Hämen sind ähnlich.

Die Mößbauer-Spektroskopie hat sich bei der Charakterisierung von einigen Hämproteinen als nützlich erwiesen. An mehreren Multihämen sind magnetisch aufgespaltene Mößbauer-Messungen vorgenommen worden [36, 127, 128]. Da sich die Komponenten der Multihäme in den Mößbauer-Spektren überlappen, ist eine Entfaltung schwierig. Dennoch motivieren ähnliche Resultate die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen an synthetischen Eisen(III)-Hämkomplexen.

Kürzlich veröffentlichte Mößbauer-Spektren einiger OEP-, TPP-, TMP-Komplexe und Phenyl-substituierter TPP-Komplexe mit einem drei bzw. zweiwertigen Eisenzentrum zeigten, dass die Quadrupolaufspaltung empfindlich auf die Änderung der Orientierung der axialen Liganden reagiert [36, 121, 129, 130, 131] und dass zwischen paralleler und senkrechter Anordnung der Liganden unterschieden werden kann. Das Anpassen der magnetischen Mößbauer-Spektren gestattet auch, die nicht aufgelösten g-Werte (Gl. 99) bei Komplexen mit dem "*large* g_{max}" EPR-Signal zu bestimmen [36, 121, 129, 130, 131]. Die größte Komponente des Hyperfeinkopplungstensors A_{zz} lässt sich genau durch die Fits der magnetischen Mößbauer-Spektren bestimmen [129], wohingegen sich die anderen Komponenten A_{xx} und A_{yy} nicht so genau ermitteln lassen, was die Genauigkeit der Bestimmung der anderen zwei g-Werte g_{xx} und g_{yy} einschränkt. Die grösste Komponente des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors und somit die Position des ungepaarten Elektrons (d_{yz} oder d_{xy}-Orbital) [129] lässt sich alleine mit EPR und magnetischen Mößbauer-Messungen nicht bestimmen. Man benutzt in diesem Falle (wo die Rhombizität V/Δ größer als 2/3 ist) andere Methoden, wie EPR-Spektroskopie an Einkristallen oder gepulste EPR-Spektroskopie an gefrorenen Lösungen, mit deren Hilfe sich die Orientierung des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors bzw. der elektronische Grundzustand $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ oder $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ ermitteln lässt [130]. Bei den hier mit Mößbauer-Spektroskopie untersuchten zweifach

[27] Alle drei g-Werte sind im Spektrum mit $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ zu erkennen.

[28] In mehreren früheren Veröffentlichungen [68, 122, 123] wurde die Reihenfolge der EPR-g-Werte von Cytochrom b_L und b_H vertauscht.

mit Histidin koordinierten Modellkomplexen trifft das nicht zu, da für diese eine $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ Konfiguration schon länger bekannt ist.

Durch die weiter unten besprochenen Mößbauer-Messungen an [(OETPP)Fe-(4-Me_2NPy)$_2$]$^+$, *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ und zwei Formen von [(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ mit unterschiedlichen Diederwinkeln der axialen Liganden und zwei (TMP)Fe(III)-Komplexen, [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ und *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ sollte untersucht werden, ob eine quantitative Beziehung zwischen den Diederwinkeln der axialen Liganden und den beobachteten Mößbauer-Parametern besteht, und ob kristalline Proben zu einer besseren Anpassung der magnetischen Mößbauer-Spektren führen. Für die sechs Modellkomplexe sind strukturelle Daten [72, 119, 122, 123] vorhanden, und für die Mößbauer-Messungen sind die selben kristallinen Formen wie für die Strukturbestimmungen verwendet worden.

5.2 Messungen an [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]ClO_4 (0°)

Die aus Röntgenbeugung ermittelte Struktur von [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]ClO_4 (Abb. 6) beinhaltet zwei unabhängige Moleküle (1) und (2) in der Einheitszelle, deren Eisenzentren 10.409 Å voneinander entfernt sind. Beide Eisen liegen im Inversionszentrum und ihre axialen Liganden sind parallel zueinander angeordnet [72]. Dabei steht das Kürzel TMP für Tetra-Mesityl-Porphyrin. Die zentralen Eisenatome sind jeweils mit vier Stickstoffatomen und jeweils einem Imidazolring mit einer zusätzlichen Methylgruppe (Abb. 6) ober- und unterhalb der Porphyrinebene verbunden. Die Abstände der axialen Liganden zum Eisenzentrum sind bei Molekül (1) 1.974(3) Å und bei Molekül (2) 1.965(3) Å [72] Der Abstand des Eisens zu den vier Stickstoffatomen des Porphyrins beträgt bei Molekül (1) 1.988(20) Å und bei Molekül (2) 1.987(1) Å [72]. In den nachfolgenden Mößbauer-Spektren sieht man, dass sich die beiden Moleküle nicht einzeln detektieren liessen, aber die Asymmetrie der Linienintensitäten links und rechts deutet auf eine Überlagerung von zwei nur geringfügig unterschiedlichen Quadrupoldubletts hin. Die EPR-Messungen ergaben auch nur einen Satz von g-Werten [72]. Die Spektren aus den temperaturabhängigen Messungen zwischen 77 und 300 K zeigen durchgehend asymmetrische Dubletts (Abb. 7). Die Anpassung des Spektrums, das bei $T = 77$ K (Abb. 7a) aufgenommen wurde, ergab $\delta = 0.27(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.24(2)$ mm/s. Der Fit des 4.2 K-Spektrums ergab unter Berücksichtigung von Spin-Spin-Relaxationsprozessen eine Rate von $\omega = 0.81 \cdot 10^8$ s^{-1} (Abb. 8a). Für die Auswertung der Hochfeldspektren wurden die experimentellen Werte aus der 77 K-Messung und die theoretischen Werte aus dem Ligandenfeld-Modell für den $\overleftrightarrow{A}$-Tensor und den Asymmetrieparameter genommen. Der beste gleichzeitige Fit aller Spektren in Abb. 8 und 9 wurde mit folgenden Parametern erreicht: $A_{xx} = -40.0(5.0)$ T, $A_{yy} = 10.0(1.5)$ T und $A_{zz} = 40.0(5.0)$ T und $\eta = -1.85(20)$, $g_{xx} = 1.571$, $g_{yy} = 2.325$ und $g_{zz} = 2.886$. Aus diesen g-Werten ergeben sich die Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion gemäß Gl. (86) - (88) zu $a = 0.966$, $b = 0.244$ und $c = 0.140$. Das entspricht einem $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$-Grundzustand. Bei Betrachtung der aus den Fits gewonnenen Mößbauer-Parametern fällt auf, daß A_{xx} und A_{zz} sich nur im Vorzeichen unterscheiden. Die theoretische Berechnung des $\overleftrightarrow{A}$-Tensors stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich die Gestalt der Spektren mit den durch

die in Tab. 3 gegebenen Parametern gut reproduzieren lässt. Die magnetische Aufspaltung des Mößbauer-Signals von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$, einer Festkörperprobe mit einem natürlich vorkommenden ^{57}Fe-Gehalt sowie anderen Typ II-Komplexen [129]. ist bedeutend kleiner als bei Typ I-Zentren (Abb. 28 und 29) [129].

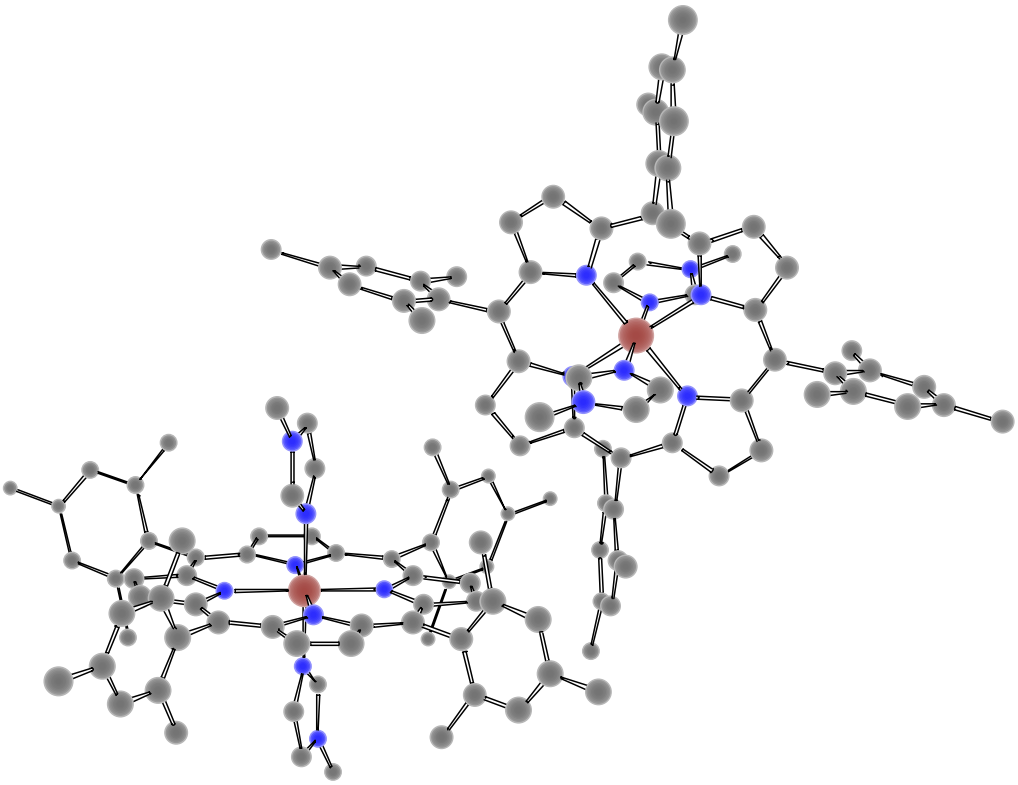


Abbildung 6: Röntgenstruktur des $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komplexes mit parallelen axialen Liganden und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheitszelle: Molekül 1 (links) und Molekül 2 (rechts). Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

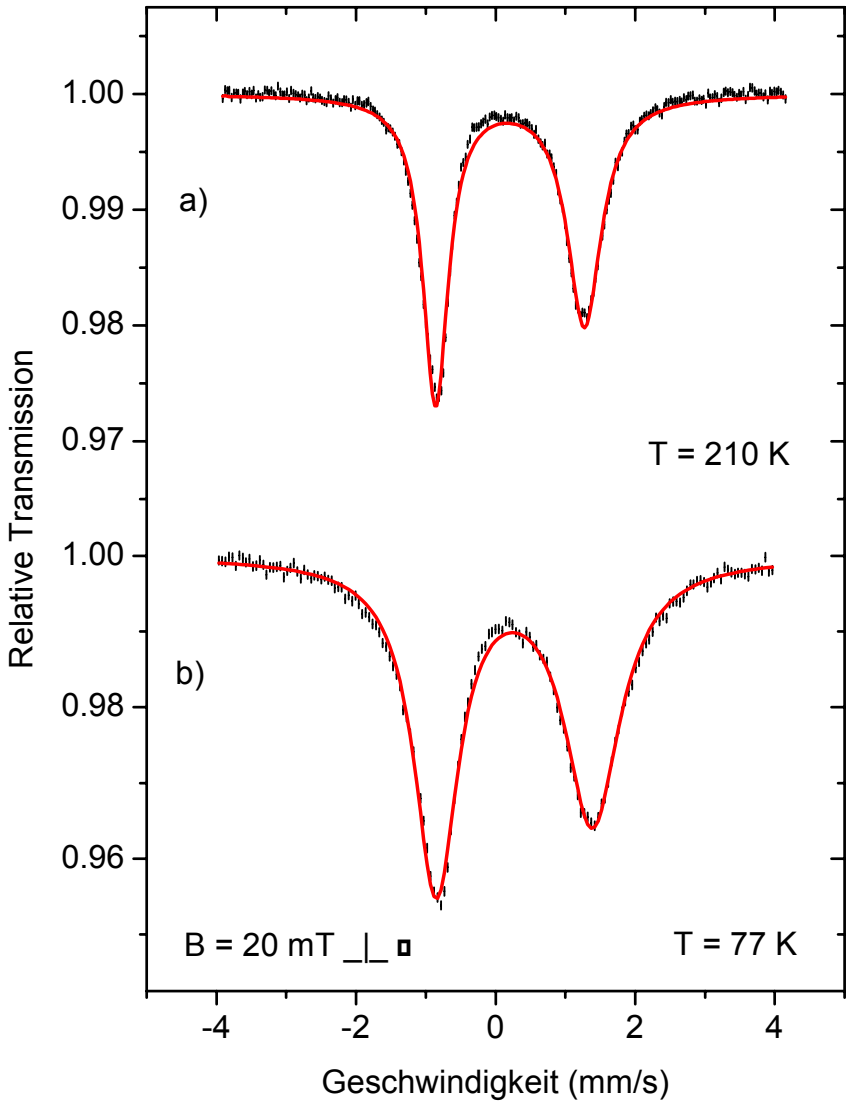


Abbildung 7: Mößbauer-Spektren von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 210$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.27(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.24(2)$ mm/s.

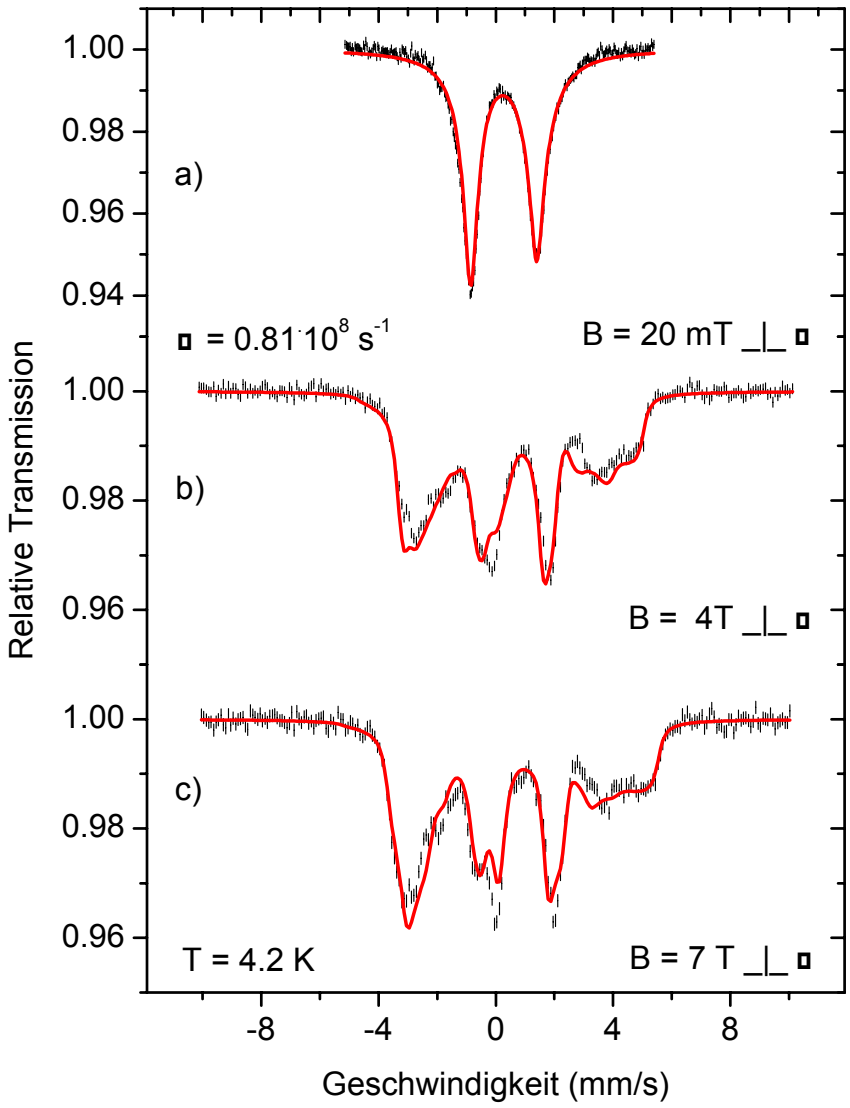


Abbildung 8: Mößbauer-Spektren von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ ($\Delta\varphi = 0°$) gemessen bei $T = 4.2\ K$ in den angebenen Magnetfeldern. Die durchgezogene Linie in Spektrum (a) ist ein Fit, der Spin-Spin-Relaxationsprozesse mit der angegebenen Relaxationsrate ω, berücksichtigt [132]. Die anderen durchgezogenen Linien ((b) und (c)) sind Fits, die im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 3 angegebenen Parametern durchgeführt wurden.

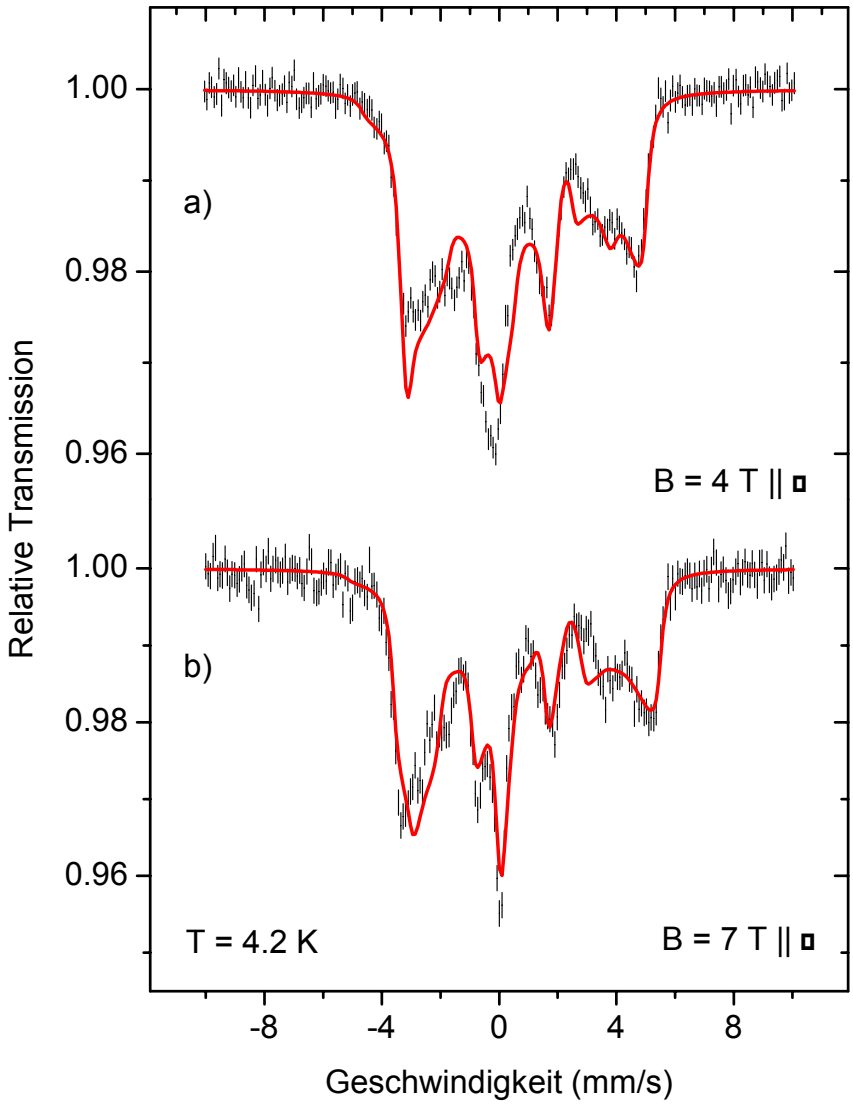


Abbildung 9: Mößbauer-Spektren von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die Fits mit den in Tab. 3 angegebenen Parametern wurden im Grenzfall der langsamen Relaxation durchgeführt.

$\overleftrightarrow{g}^{a)}$	Koeffizienten$^{b)}$	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	$V/\lambda^{c)}$	$\Delta/\lambda^{d)}$	V/Δ
$g_{xx}=1.571$	$a=0.966$ (d_{yz})					
$g_{yy}=2.325$	$b=0.244$ (d_{xz})	16.203	1.011	2.07	3.09	0.67
$g_{zz}=2.886$	$c=0.140$ (d_{xy})					

Tabelle 2: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ (0°).

[a] aus EPR-Untersuchungen [72].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx}=-2.18$ (-3.57)	$A_{xx}=-40.0(5.0)$ (-41.7)
0.27(2)	2.24(2) (3.57)	−1.85(20) (−2.80)	$V_{yy}=-0.65$ (1.68)	$A_{yy}=10.0(1.5)$ (18.8)
			$V_{zz}=1.53$ (1.89)	$A_{zz}=40.0(5.0)$ (46.5)

Tabelle 3: Aus den Fits (Abb. 8 und 9) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ (0°).

5.3 Messungen an *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl (19.5°)

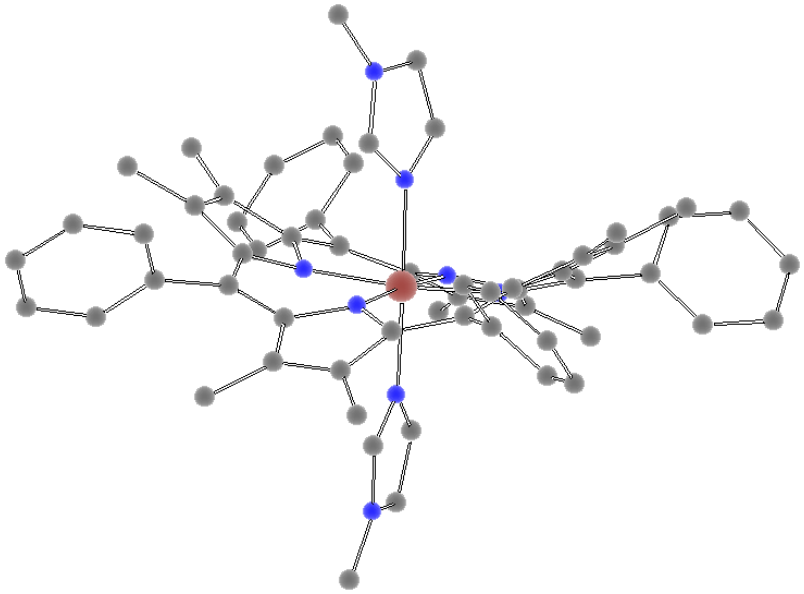


Abbildung 10: Röntgenstruktur des *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ Komplexes mit nahezu parallelen axialen Liganden, die um 19.5° zueinander gedreht sind. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

Bei diesem Komplex handelt es sich um ein Porphyrin, das mit acht Methylgruppen substituiert ist, wobei die axialen Liganden, Imidazolringe, ebenfalls methylsubstitiuniert sind. Die Abstände der axialen Liganden zum Eisenzentrum betragen 1.975(2) und 2.016(2) Å und der Abstand des Eisens zu den vier Porphyrinstickstoffatomen beträgt 1.990(2) Å. In der Kristallstruktur (Abb. 10) ist zu sehen, dass die Hämebene nicht so planar ist wie bei dem [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ Komplex (Abb. 6), sondern stark verzerrt ist.

Mößbauer-Spektroskopie wurde in einem Bereich von $T = 4.2$ K bis 300 K in äußeren Magnetfeldern bis 7 T senkrecht und parallel zum γ-Strahl durchgeführt. Es zeigt sich nahezu im gesamten Temperaturbereich ein symmetrisches Dublett, was erst bei $T = 300$ K eine leichte Asymmetrie aufweist, was auf Relaxationseffekte schließen lässt, wobei die Relaxationsrate ω mit einem Wert von $3.75 \cdot 10^8$ s^{-1} bzw. mit einer Relaxationszeit von $\tau = 2\pi/\omega = 1.68 \cdot 10^{-8}$ s in der Nähe der Grenze zur schnellen Relaxation liegt (Kap. 2.1.3). Bei einem externen Magnetfeld von 1 T (Abb. 12b und 13b) ist ein asymmetrisches Dublett zu sehen, das an den Enden eine geringe magnetische Aufspaltung zeigt. Dabei ist diese Aufspaltung in dem parallel zum γ-Strahl aufgenommen Spektrum am größten (Abb. 13b). Da die Linienform der Spektren nicht von der Temperatur abhängig ist und die Probe als polykristallines Pulver vorliegt, las-

sen sich Spin-Spin-Relaxationseffekte als eine mögliche Ursache anführen [25]. Die Auswertungen der feldabhängigen Spektren bestätigt diese Annahme. Dabei wurde der gesamte Satz an Spektren mit dem Formalismus von Blume und Clauser [132] mit dem Programm "Parllax" [133] angepasst. Dabei wird von einer Relaxation zwischen den beiden elektronischen Zuständen $m = +1/2$ und $m = -1/2$ ausgegangen. In Abbildung 14 sind die verschiedenen Relaxationsraten als Funktion der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(m = \pm 1/2)$ für das obere Zeeman-Niveau dargestellt. Es zeigt sich eine für Spin-Spin-Relaxation typische lineare Abhängigkeit. Die Populierung der Zeeman-Niveaus berechnet sich mit dem Boltzmann-Faktor als

$$P(m_s = +1/2) = \frac{\exp(-\Delta E/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)}. \tag{100}$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und ΔE die Zeeman-Energie, die nach

$$\Delta E = g\mu_B B \tag{101}$$

proportional zum äußeren Feld B, dem Bohr'schen Magneton μ_B und dem gemittelten g-Wert

$$g = \sqrt{\frac{g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2}{3}} \tag{102}$$

ist. Letzterer ergibt sich mit den g-Werten aus Tab. 4 zu $g \approx 2.25$. Die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip steigt bei Spin-Spin-Relaxation bzw. genauer bei Kreuz-Relaxation linear mit der Besetzung der höheren Niveaus an benachbarten Ionen [134], da die Besetzung der höheren Niveaus aus dem umgekehrten Prozess eine Energieaufnahme bedingt. Spin-Spin-Relaxation beobachtet man oft in Pulverproben von Modellsubstanzen, da der Abstand der Eisenzentren voneinander in Lösungen oder Proteinen im allgemeinen zu groß ist. Der gemeinsame Fit aller Spekten in Abb. 12 und 13 ergab den folgenden Parametersatz: $A_{xx} = -43.8(5.0)$ T, $A_{yy} = 26.0(2.5)$ T und $A_{zz} = 49.9(1.5)$ T und $\eta = -1.97(20)$, $g_{xx} = 1.54$, $g_{yy} = 2.51$ und $g_{zz} = 2.71$ (Tab. 4), was konsistent mit einer nahezu parallelen Anordnung der axialen Ligandenebenen (Typ II-Komplex, siehe Kap. 4.2) und einem $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$-Grundzustand ist. Der im Gegensatz zu den Typ I-Komplexen kleinere g_{zz}-Wert führt zu einer signifikant kleineren magnetischen Aufspaltung. Die aus den EPR-Messungen gewonnenen g-Werte führen in der Annahme, dass alle positiv sind, und dass $g_{xx} < g_{yy} < g_{zz}$ gilt, zu einer guten Übereinstimmung zwischen Fit und Theoriewerten. Die Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion beschreiben einen elektronischen $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$-Grundzustand. Der Ligandenfeldparameter V/Δ, der das Verhältnis zwischen rhombischer und tetragonaler (axialer) Aufspaltung beschreibt, ist mit einem Wert von 1.31 deutlich größer als bei einem Typ I-Komplex. Die nahezu parallele Anordnung der axialen Imidazolebenen führt zu einer unterschiedlichen Beeinflussung von d_{xz}- und d_{yz}-Orbital. Dadurch wird die Energieentartung von d_{xz}- und d_{yz}-Orbital aufgehoben, was zu einer größeren Beimischung des d_{yz}-Orbitalanteils führt.

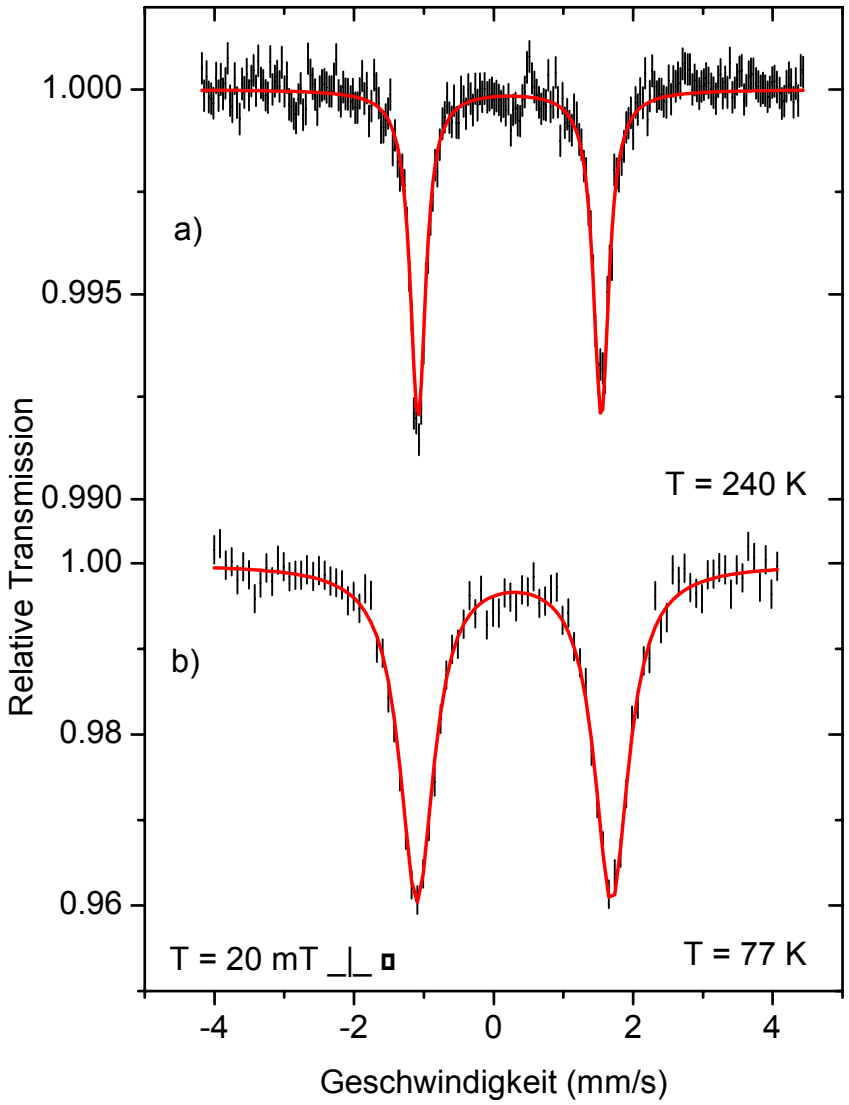


Abbildung 11: Mößbauer-Spektren von $[(\text{TMP})\text{Fe}(1\text{-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 240$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.27(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.24(2)$ mm/s.

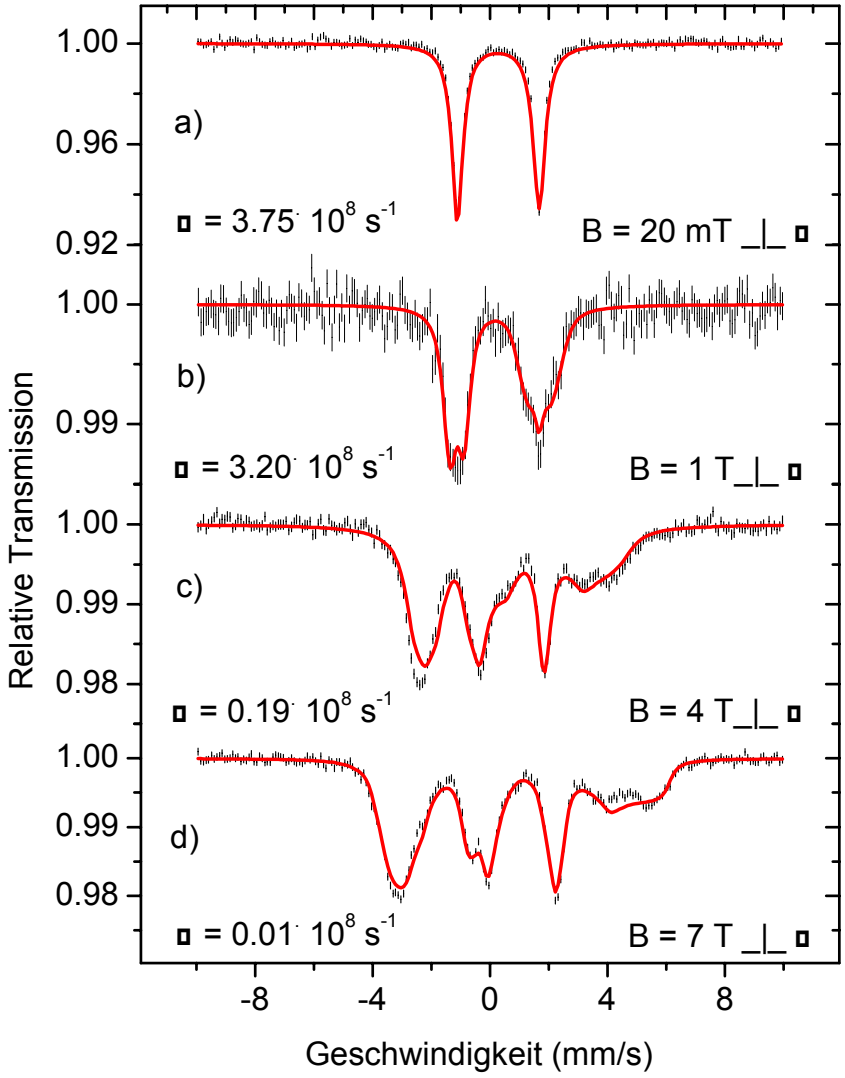


Abbildung 12: Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(\text{OMTPP})\text{Fe}(1\text{-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Simulationen unter Berücksichtigung von Spin-Spin-Relaxation mit den aufgeführten Relaxationsraten und Parametern in Tab. 5.

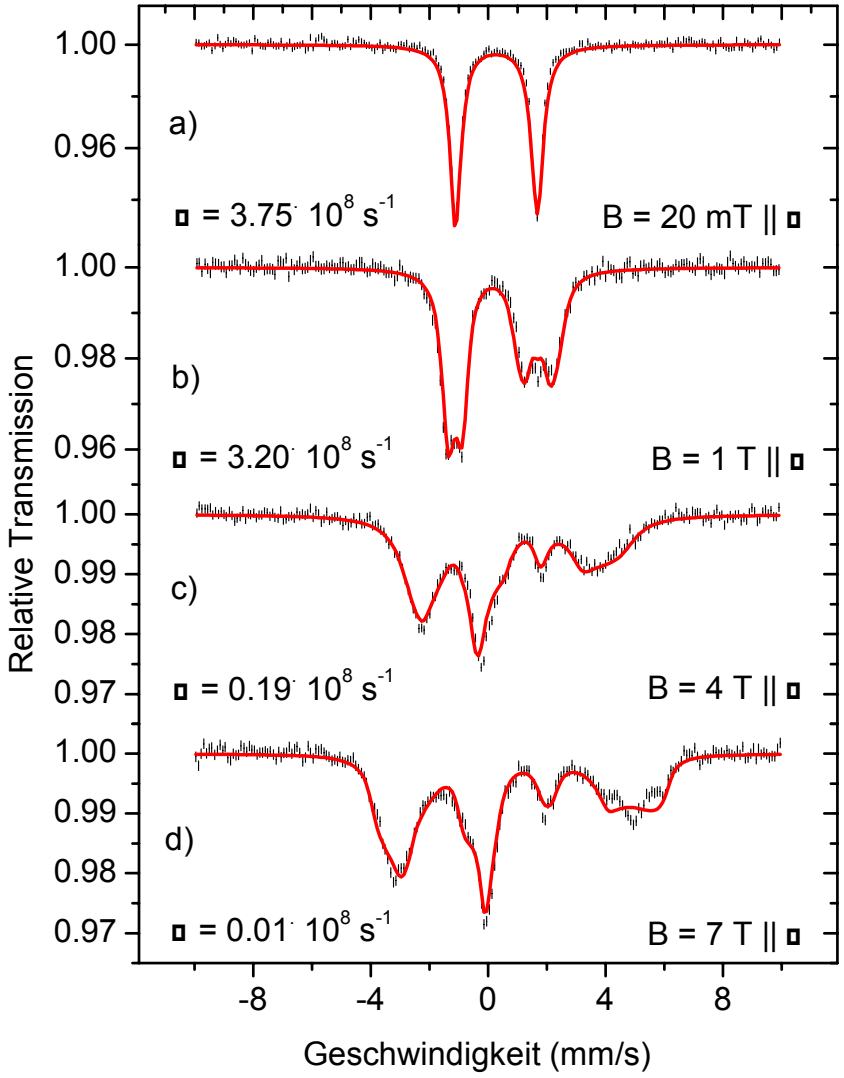


Abbildung 13: Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(\mathrm{OMTPP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Simulationen unter Berücksichtigung von Spin-Spin-Relaxation mit den angegebenen Relaxationsraten und Parametern in Tab. 5.

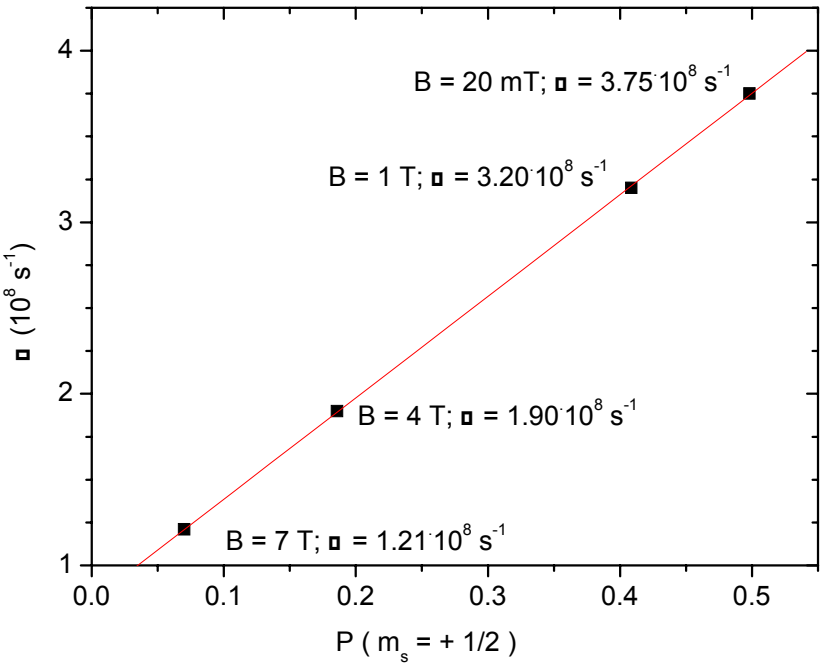


Abbildung 14: Relaxationsraten der Mössbauer-Messungen von paral-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ als Funktion der Boltzmann-Besetzung des oberen Zeeman-Levels $P(m_s = +1/2)$ berechnet mittels Gl. (100) für die unterschiedlich aufgeführten verwendeten Magnetfelder.

$\overleftrightarrow{g}^{a)}$	Koeffizienten$^{b)}$	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	$V/\lambda^{c)}$	$\Delta/\lambda^{d)}$	V/Δ
$g_{xx} = 1.54$	$a = 0.962$ (d_{yz})					
$g_{yy} = 2.51$	$b = 0.216$ (d_{xz})	16.016	1.004	2.44	1.87	1.31
$g_{zz} = 2.71$	$c = 0.179$ (d_{xy})					

Tabelle 4: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von paral-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (19.5°).

[a] aus EPR-Untersuchungen [123].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx} = -2.73$ (−3.57)	$A_{xx} = -43.8(50)$ (−42.0)
0.28(2)	2.78(2) (3.55)	−1.97(20) (−2.90)	$V_{yy} = 0.89$ (1.75)	$A_{yy} = 26.0(25)$ (28.4)
			$V_{zz} = 1.84$ (1.82)	$A_{zz} = 49.9(15)$ (38.2)

Tabelle 5: Aus den Fits (Abb. 12 und 13) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (19.5°).

5.4 Messungen an *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]ClO_4$ (26° und 30°)

Die asymmetrische Einheitszelle dieses Komplexes (Abb. 15) enthält, ebenso wie die von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]ClO_4$, zwei Moleküle, deren Eisenzentren einen Abstand von 14.420 Å haben. Die Orientierungen der axialen Ligandenebenen zueinander sind unterschiedlich, aber sie weisen ähnliche Winkel φ von den N_{por}-Fe-N_{por} Achsen auf [119]. Obwohl es als sicher gilt, dass die EPR-Signale beider Moleküle überlappen, ist es wegen der Ähnlichkeit der g-Werte beider Moleküle nicht möglich, das EPR-Spektrum zu entfalten [119]. Die Liganden von Molekül (1) haben einen Abstand von 1.978(6) Å und 1.961(5) Å [119] zum Eisenatom und schliessen einen Winkel von $\Delta\varphi_{M1} = 26°$ [119] ein. Die Abstände der Liganden zum Eisenzentrum von Molekül (2) betragen 1.980(5) Å und 1.985(5) Å [119], wobei die Liganden um einen Diederwinkel von $\Delta\varphi_{M2} = 30°$ [119] gegeneinander gedreht sind. Die Stickstoffatome der Porphyrine sind bei Molekül (1) 1.983(4) Å und bei Molekül (2) 1.981(5) Å vom zentralen Eisen entfernt. Die Spektren, die aus den temperaturabhängigen Messungen zwischen 300 und 77 K erhalten worden sind, zeigen erst bei $T = 77$ K ein symmetrisches Dublett, dass mit $\delta = 0.26(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.59(2)$ mm/s angefittet wurde. Das bei $B = 20$ mT aufgenommene Spektrum zeigt ein asymmetrisches Dublett (Abb. 17a), was gleichbedeutend mit einer höheren Spinrelaxationsrate als bei $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]Cl$ (Abb. 21a) und *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (Abb. 24a) ist. Da sich zwei Moleküle in der Einheitszelle befinden, könnte es sich aber auch wieder um eine Überlagerung von zwei Quadrupoldubletts handeln. Durch das Anlegen eines hohen Magnetfeldes senkrecht (Abb. 17b und c) und parallel (Abb 18b und c) zum γ-Strahl wird die Relaxationsrate heruntergesetzt und die Form der Spektren wird durch die aus dem Fit erhaltenen Mößbauer-Parameter gut beschrieben. Der hohe Wert der Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.59(2)$ mm/s ist typisch für die meisten Typ II-Komplexe [129] und die Art der durch hohe äußere Felder hervorgerufenen magnetischen Mößbauer-Spektren ist ebenfalls typisch für die meisten Typ II Hämzentren [129], wie in Abb. 17b, c und 18b, c illustriert ist. Die beste Anpassung der Spektren aus den Messungen in Magnetfeldern von 4 und 7 T senkrecht (Abb.

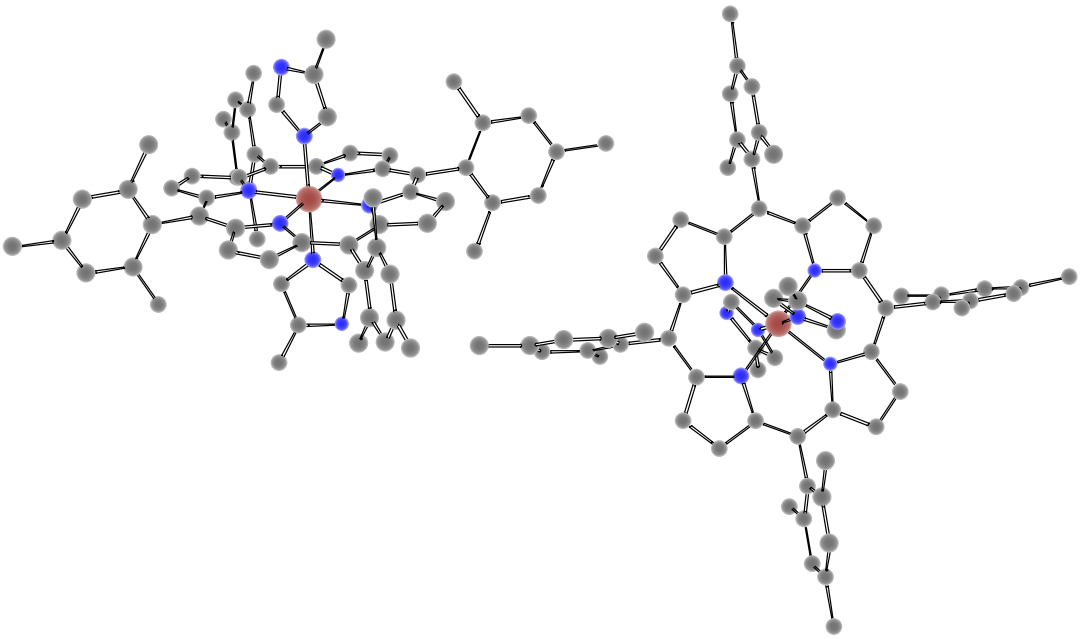


Abbildung 15: Röntgenstruktur des *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ Komplexes mit nahezu parallelen axialen Liganden, die um 26° (Molekül 1, links) und 30° (Molekül 2, rechts) zueinander gedreht sind. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

17) und parallel (Abb.18) zum γ-Strahl erfolgte mit $\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N = (-42.8(1.0), 20.2(1.5), 48.9(1.0))$ T, $\eta = -2.22(30)$ und $\overleftrightarrow{g} = (1.80, 2.30, 2.64)$. Die unterschiedlichen g-Werte der beiden (TMP)Fe-Komplexe drücken sich auch in den Aufspaltungen des Ligandenfeldes aus. Dabei ist für [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ $V/\Delta = 0.67$ und für *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ $V/\Delta = 0.76$.

5.5 Messungen an [(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]Cl (70°)

Bei dem hier untersuchten Komplex handelt es sich um ein Oktaethylporphyrin mit zwei axialen Dimetylamino-Pyridin-Liganden, die einen Abstand von 1.984(5) Å und 2.099(12) Å [123] vom Eisen haben. Als Lösungsmittel wurde $CDCl_3$ verwendet. Die vier Porphyrin-Stickstoffe sind 1.951(5) Å [123] vom Eisen entfernt. Die Kristallstruktur (Abb. 19) zeigt eine stark verzerrte Porphyrinebene. Die Mößbauer-Untersuchungen im Bereich zwischen 300 und 77 K zeigen ein leicht asymmetrisches Dublett, welches bei $T = 77$ K stark antisymmetrisch wird und mit $\delta = 0.27(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.13(2)$ mm/s angepasst wurde. Das Spektrum in Abb. 21a zeigt ein asymmetrisches Dublett, das durch magnetische Hyperfeinwechselwirkungen verbreitert ist. Diese Art von Spektrum ist typisch für Relaxationseffekte, bei denen der Elektronenspin mit einer Rate vergleichbar der Lamor-Frequenz des Eisenkerns, die in der Größenordnung von 10^7 s^{-1} liegt, fluktuiert. Durch die Verwendung eines stärkeren Magnetfeldes wird die elektronische Relaxationsrate soweit heruntergesetzt, dass magnetisch aufge-

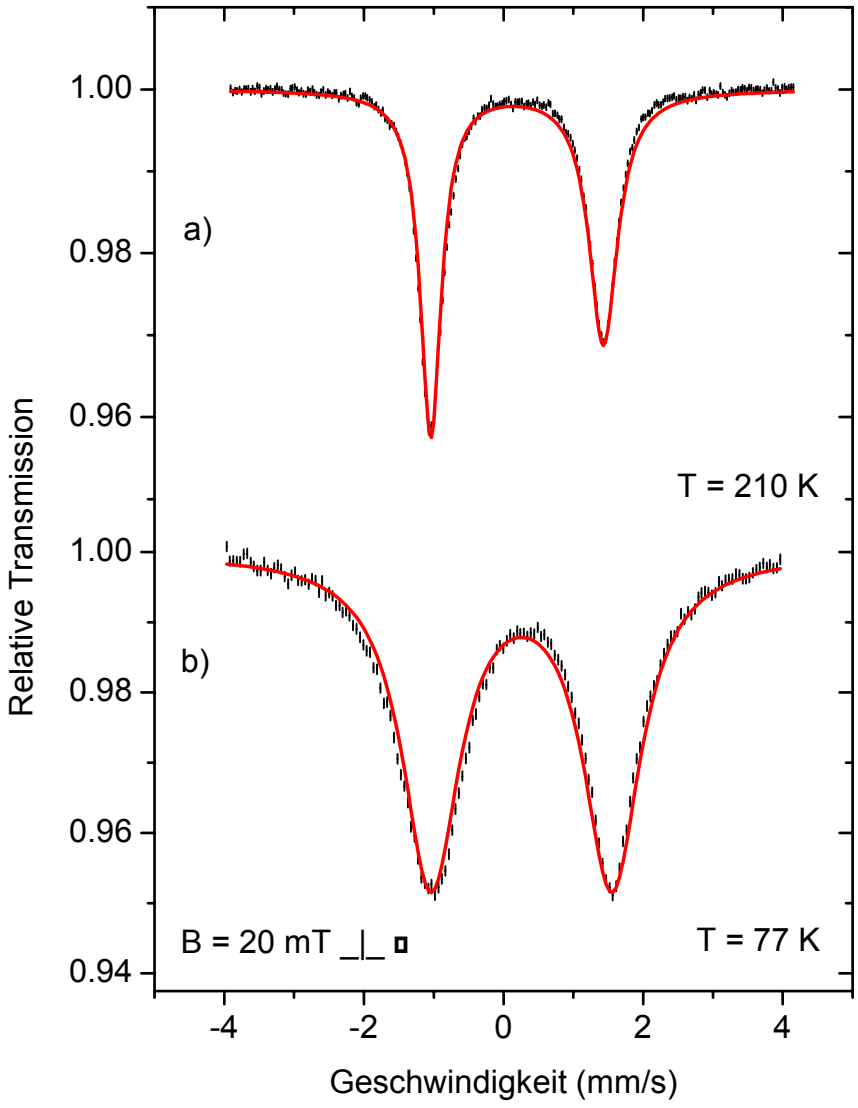


Abbildung 16: Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(5\text{-}\mathrm{MeHIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 210$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.26(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.59(2)$ mm/s.

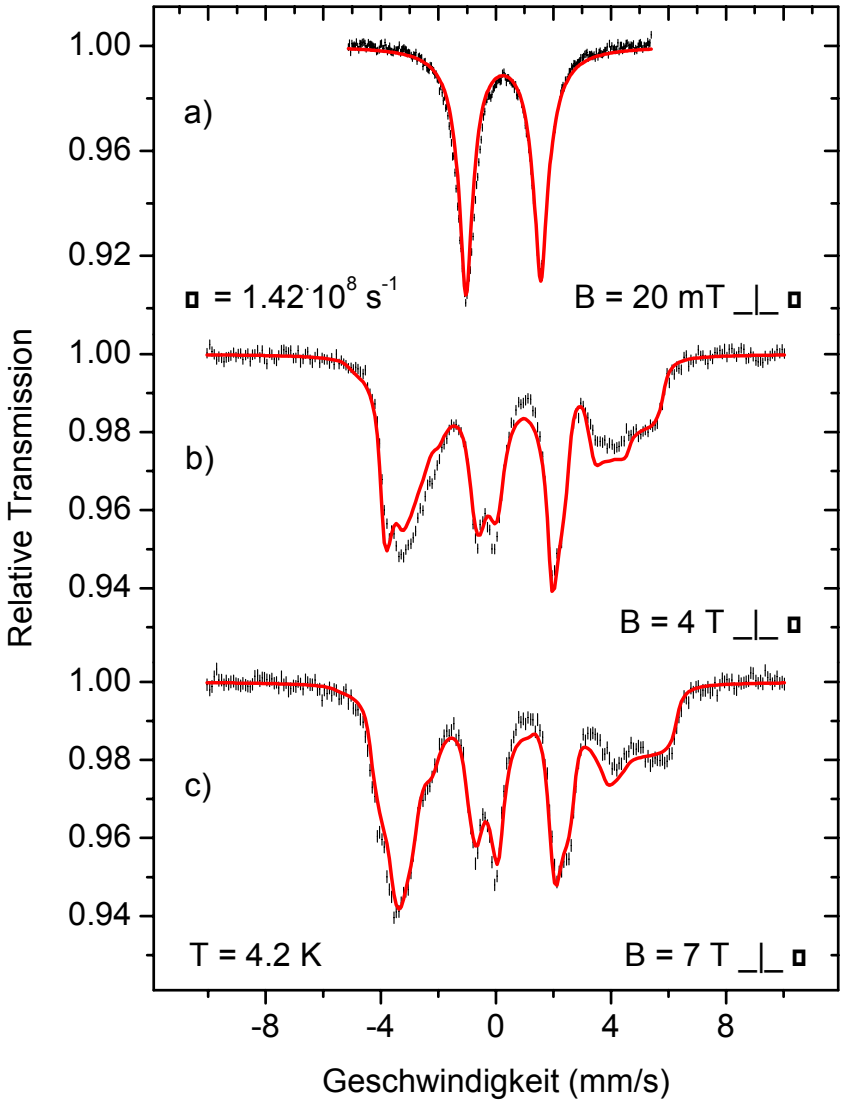


Abbildung 17: Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Fits im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 6 angegebenen Parametern.

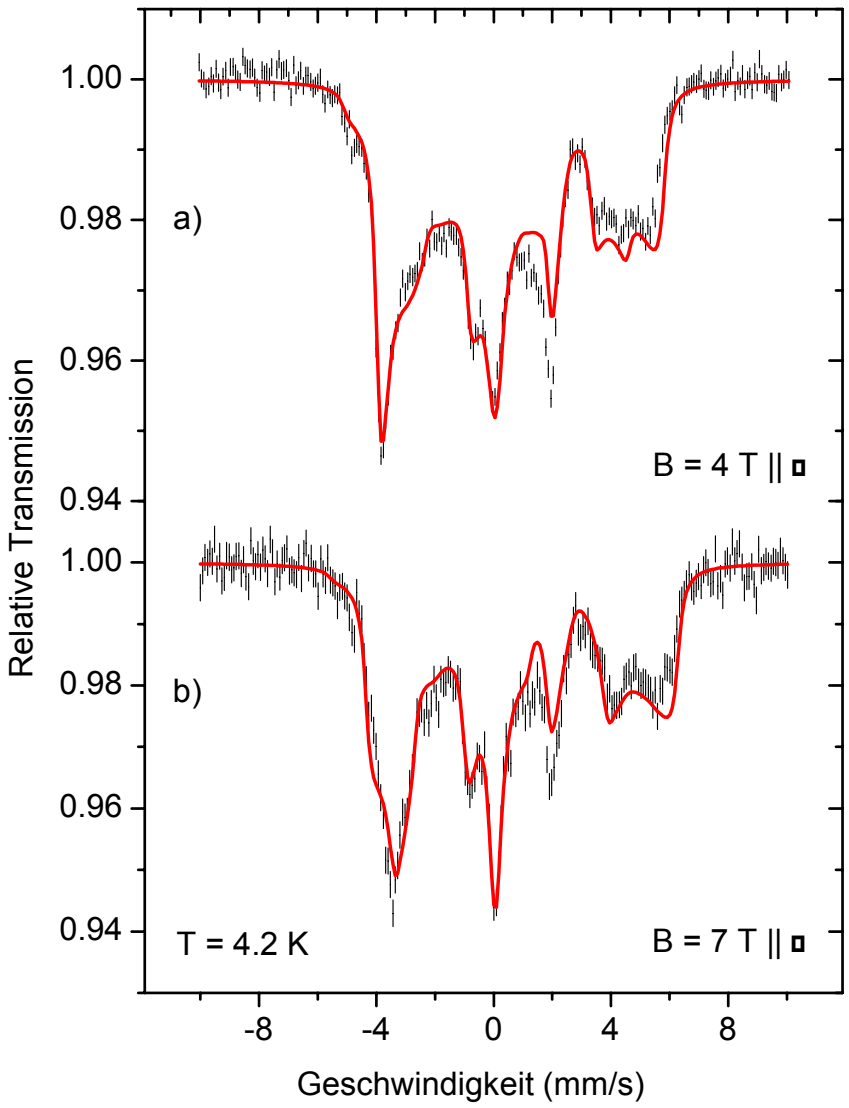


Abbildung 18: Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(5\text{-}\mathrm{MeHIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Fits im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 6 angebenen Parametern.

$\overleftrightarrow{g}$[a)]	Koeffizienten[b)]	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	V/λ[c)]	Δ/λ[d)]	V/Δ
$g_{xx}=1.80$	$a=0.986$ (d_{yz})					
$g_{yy}=2.30$	$b=0.168$ (d_{xz})	15.005	1.001	3.10	4.09	0.76
$g_{zz}=2.64$	$c=0.100$ (d_{xy})					

Tabelle 6: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°).

[a] g_{xx} und g_{yy} aus Mößbauerfit unter Berücksichtigung von Gl. (99) und g_{zz} aus EPR-Untersuchungen [121].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx}=-2.87$ (-3.78)	$A_{xx}=-42.8(1.0)$ (-45.5)
0.26(2)	2.59(2) (3.81)	−2.22(30) (−2.90)	$V_{yy}=0.97$ (1.82)	$A_{yy}=20.2(1.5)$ (12.4)
			$V_{zz}=1.59$ (1.96)	$A_{zz}=48.9(1.0)$ (31.4)

Tabelle 7: Aus den Fits (Abb. 17 und 18) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°).

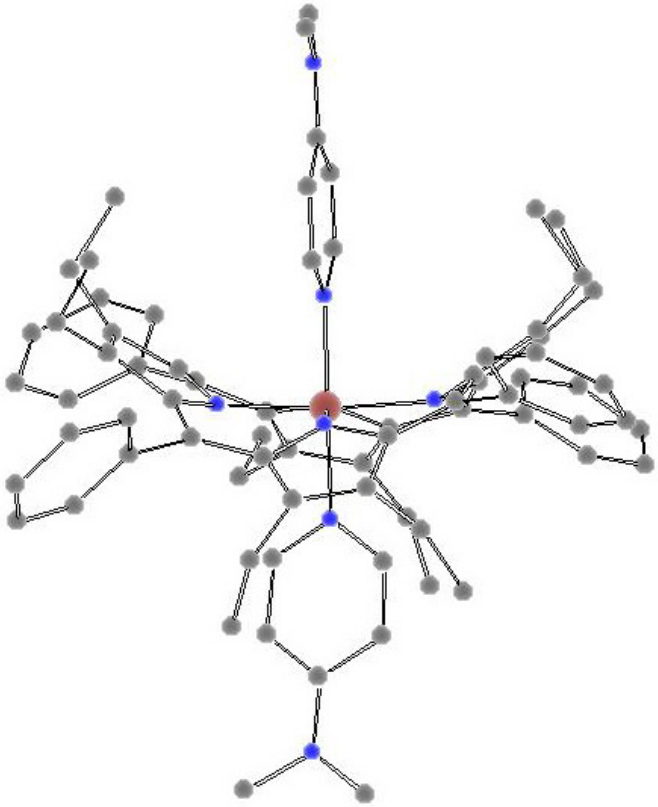


Abbildung 19: Röntgenstruktur des $[(\text{OETPP})\text{Fe}(4\text{-Me}_2\text{NPy})_2]^+$ Komplexes mit axialen Liganden, die einen Diederwinkel von 70° einschließen. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

spaltene Sechslinienspektren (Abb. 21) beobachtet werden, was bedeutet, dass der Elektronenspin mit einer Rate kleiner als die Lamor-Frequenz des Kerns fluktuiert. Die 4 T-Spektren wurden mit $A_{xx} = -37(5.0)$ T, $A_{yy} = 20(2.5)$ T und $A_{zz} = 71.2(1.0)$ T angepasst, was exzellent zu den mittels des Oosterhuis- und-Lang-Modells in der Taylorformulierung [5] ermittelten Werten passt. Die EPR-Messungen zeigten ein "*large* g_{max}"-Signal, aus dem sich $g_{max} = g_{zz} = 3.35$ ergab. Die beiden anderen Diagonalelemente wurden zu $g_{xx} = 0.99$ und $g_{yy} = 1.96$ aus den Fits der 4 T-Spektren (Abb. 21b und c) ermittelt. Die Änderung des EPR-Signaltyps bzw. der einzelnen g-Werte zeigt sich auch in den Koeffizienten a, b und c der Grundzustandswellenfunktion und damit in der Lokalisation des Loches innerhalb der t_{2g}-Orbitale, wobei der Wert von a offensichtlich mit ansteigendem Winkel abnimmt, wobei der d_{yz}-Orbitalanteil immer noch dominiert.

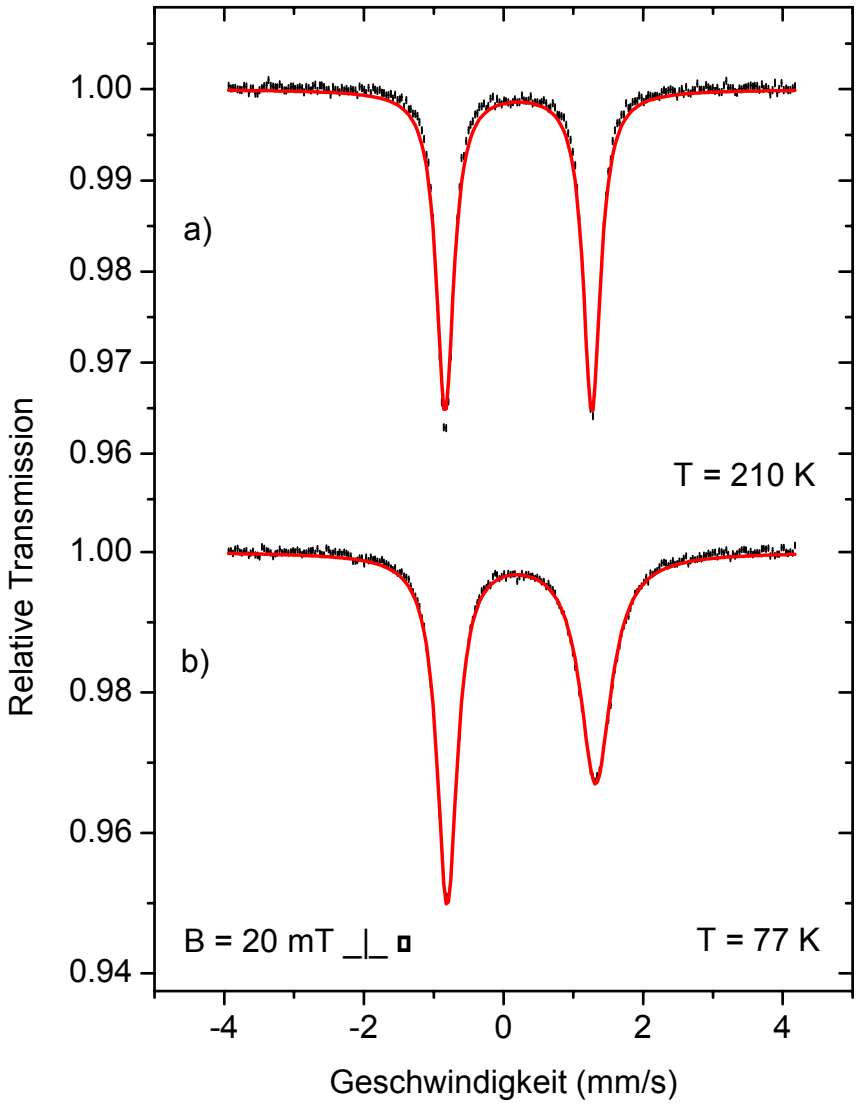


Abbildung 20: Mößbauer-Spektren von $[(\text{OETPP})\text{Fe}(4\text{-}\text{Me}_2\text{Py})_2]^+$ gemessen bei $T = 210$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Gammastrahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.26(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.13(2)$ mm/s.

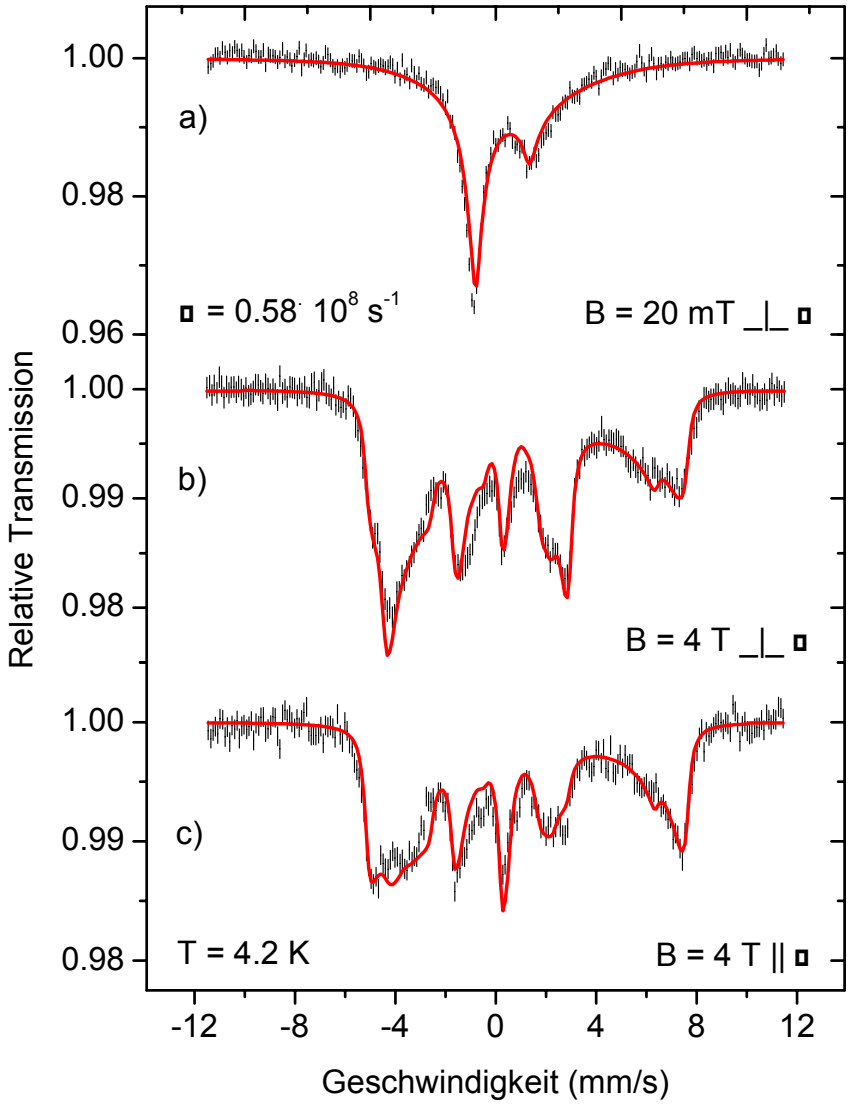


Abbildung 21: Mößbauer-Spektren von $[(\mathrm{OETPP})\mathrm{Fe}(4\text{-}\mathrm{Me_2NPy})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die durchgezogene Linie in (a) ist ein Fit unter Berücksichtigung von Spin-Spin-Relaxation mit der angegebenen Relaxationsrate. Die durchgezogenen Linien in (b) und (c) sind Fits im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 9 angebenen Parametern.

$\overleftrightarrow{g}$[a)]	Koeffizienten[b)]	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	V/λ[c)]	Δ/λ[d)]	V/Δ
$g_{xx}=0.99$	$a=0.903$ (d_{yz})					
$g_{yy}=1.96$	$b=0.401$ (d_{xz})	16.044	1.004	1.02	3.13	0.32
$g_{zz}=3.35$	$c=0.165$ (d_{xy})					

Tabelle 8: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von $[(\text{OETPP})\text{Fe}(4\text{-Me}_2\text{NPy})_2]^+$ (70°).

[a] g_{xx} und g_{yy} aus Mößbauerfit unter Berücksichtigung von Gl. (99) und g_{zz} aus EPR-Untersuchungen [122].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx}=-1.63$ (-2.87)	$A_{xx}=-36.5(5.0)$ (-35.1)
0.26(2)	2.13(2) (2.92)	−0.63(20) (−2.13)	$V_{yy}=-0.37$ (1.05)	$A_{yy}=20.3(2.5)$ (20.0)
			$V_{zz}=2.00$ (1.82)	$A_{zz}=71.4(1.0)$ (76.1)

Tabelle 9: Aus den Fits (Abb. 21) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von $[(\text{OETPP})\text{Fe}(4\text{-Me}_2\text{NPy})_2]^+$ (70°).

$\overleftrightarrow{g}$[a)]	Koeffizienten[b)]	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	V/λ[c)]	Δ/λ[d)]	V/Δ
$g_{xx}=1.14$	$a=0.917$ (d_{yz})					
$g_{yy}=2.00$	$b=0.371$ (d_{xz})	16.767	1.000	1.16	3.44	0.34
$g_{zz}=3.27$	$c=0.150$ (d_{xy})					

Tabelle 10: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (73.1°).

[a] g_{xx} und g_{yy} aus Mößbauerfit unter Berücksichtigung von Gl. (99) und g_{zz} aus EPR-Untersuchungen [123].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

5.6 Messungen an *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl (73.1°)

Bei *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl handelt es sich wieder um ein Oktaethylporphyrin, aber mit Methyl-Imidazol-Liganden. Als Lösungsmittel wurde $2CDCl_3 \cdot C_6H_{12}$ verwendet. Der Abstand zwischen den axiale Liganden und dem zentralen Eisenatom wurde zu 1.976(3) Å [123] bzw. 1.978(3) Å [123] und zwischen dem Eisen und den Stickstoffen des Porphyrins zu 1.970(7) Å [123] bestimmt. Die Methyl-Imidazol-Ligandenebenen sind um einen Winkel von $\Delta\varphi = 73.1°$ gegeneinander gedreht. Im Gegensatz zu dem [(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]$^+$ Komplex (70°) zeigt sich schon bei einer Temperatur von 210 K ein stark asymmetrisches Dublett. Der Fit des 77 K-Spektrums ergab eine Isomerieverschiebung von 0.26(2) mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 1.94(2) mm/s. Die Messung bei Raumtemperatur (T = 300 K) ergab ein ähnliches Spektrum wie das von [(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]$^+$, ein breites asymmetrisches Dublett, das mit einer Relaxationsrate von $\omega = 0.45 \cdot 10^8\ s^{-1}$ angepasst wurde. Die Hochfeldspektren, 4 T und 7 T senkrecht (Abb. 24) und parallel (Abb. 25) zum γ -Strahl, zeigen ein Sechslinienspektrum, das mit folgenden Parametern angepasst wurde: $\eta = -0.85(25)$, $\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N = (-38.3(8.0), 24.4(2.0), 71.2(5))$ T und $\overleftrightarrow{g} = (1.44, 2.00, 3.27)$ (Tab. 11). Vergleicht man den Diederwinkel $\Delta\varphi$ mit g_{max} von [(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]$^+$ und *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$, so fällt auf, dass letzterer trotz eines leicht größeren $\Delta\varphi$ einen kleineren g_{max}-Wert hat (Tab. 9 und 11). Die Werte für A_{zz} sind für beide OETPP Komplexe fast gleich, was ebenso durch die ähnlichen Diederwinkel zu erwarten war. Der große Wert für A_{zz} ist, ebenso wie die negativen Werte für A_{xx}, charakteristisch für Typ I-Komplexe [68].

5.7 Messungen an *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl (90°)

Bei diesem *perp*-Komplex handelt es sich um eine weitere kristalline Form von [(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$, wobei die axialen Liganden hier eine durch das Lö-

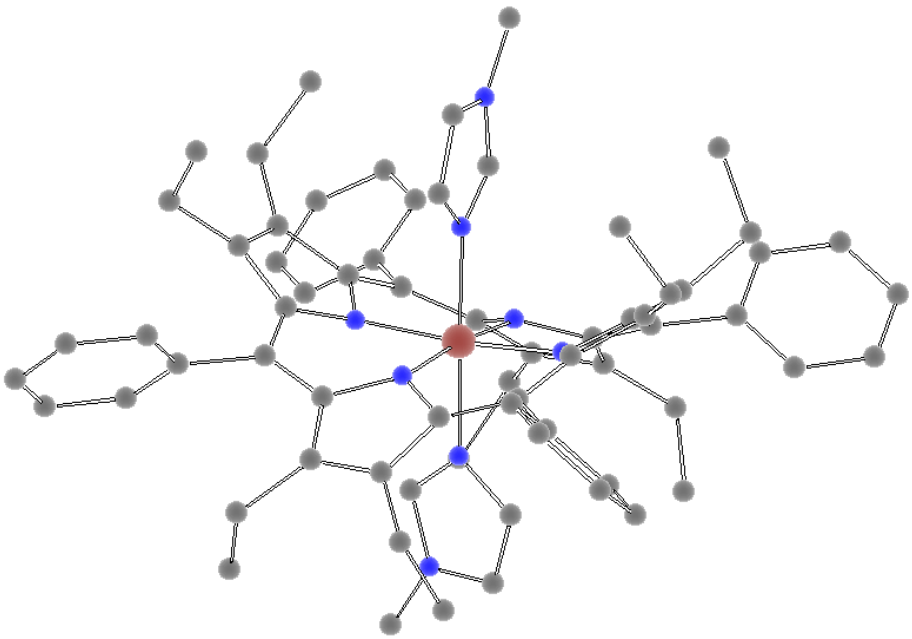


Abbildung 22: Röntgenstruktur des *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$] $^+$ Komplexes mit axialen Liganden, die um 73.1° zueinander orientiert sind. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx} = -1.61$ (−3.08)	$A_{xx} = -38.3(8.0)$ (−35.8)
0.26(2)	1.94(2) (3.07)	−0.85(25) (−2.26)	$V_{yy} = -0.13$ (1.19)	$A_{yy} = 24.4(2.0)$ (17.4)
			$V_{zz} = 1.74$ (1.89)	$A_{zz} = 71.2(1.0)$ (71.4)

Tabelle 11: Aus den Fits (Abb. 24 und 25) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (73.1°).

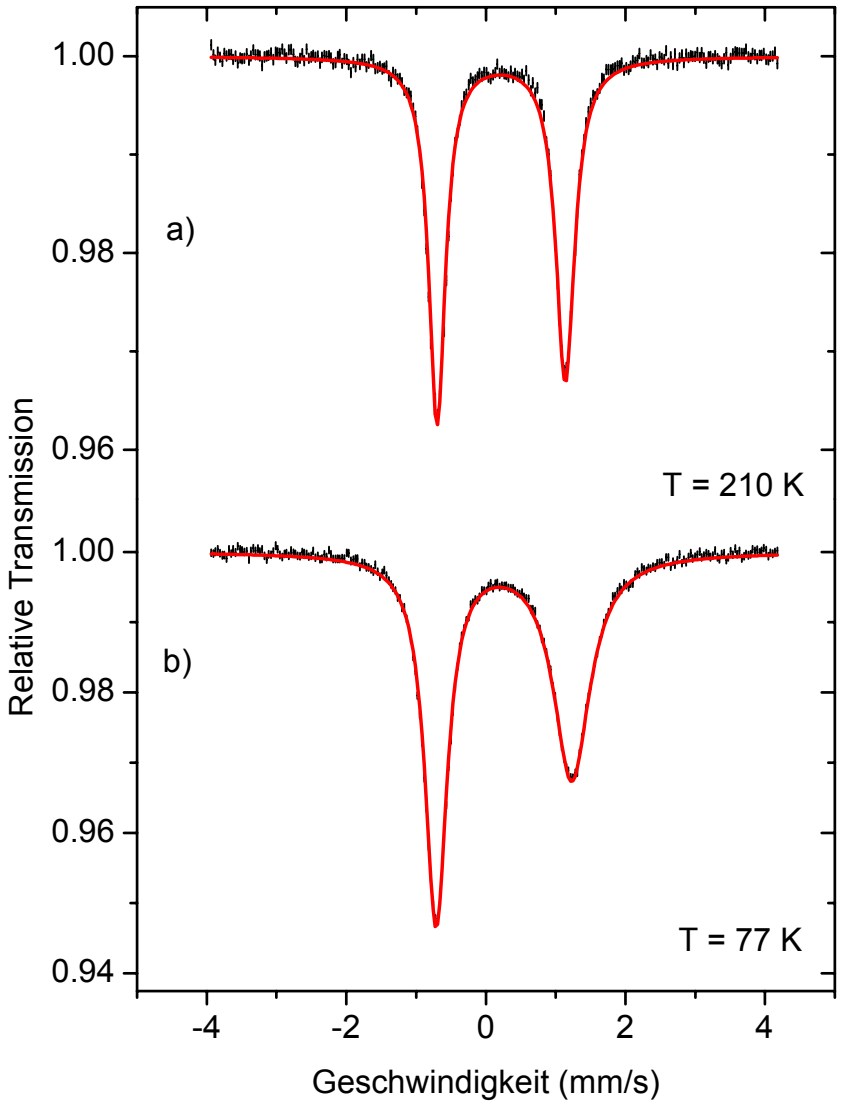


Abbildung 23: Mößbauer-Spektren von $[(\text{OETPP})\text{Fe}(1\text{-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 210$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.26(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 1.94(2)$ mm/s.

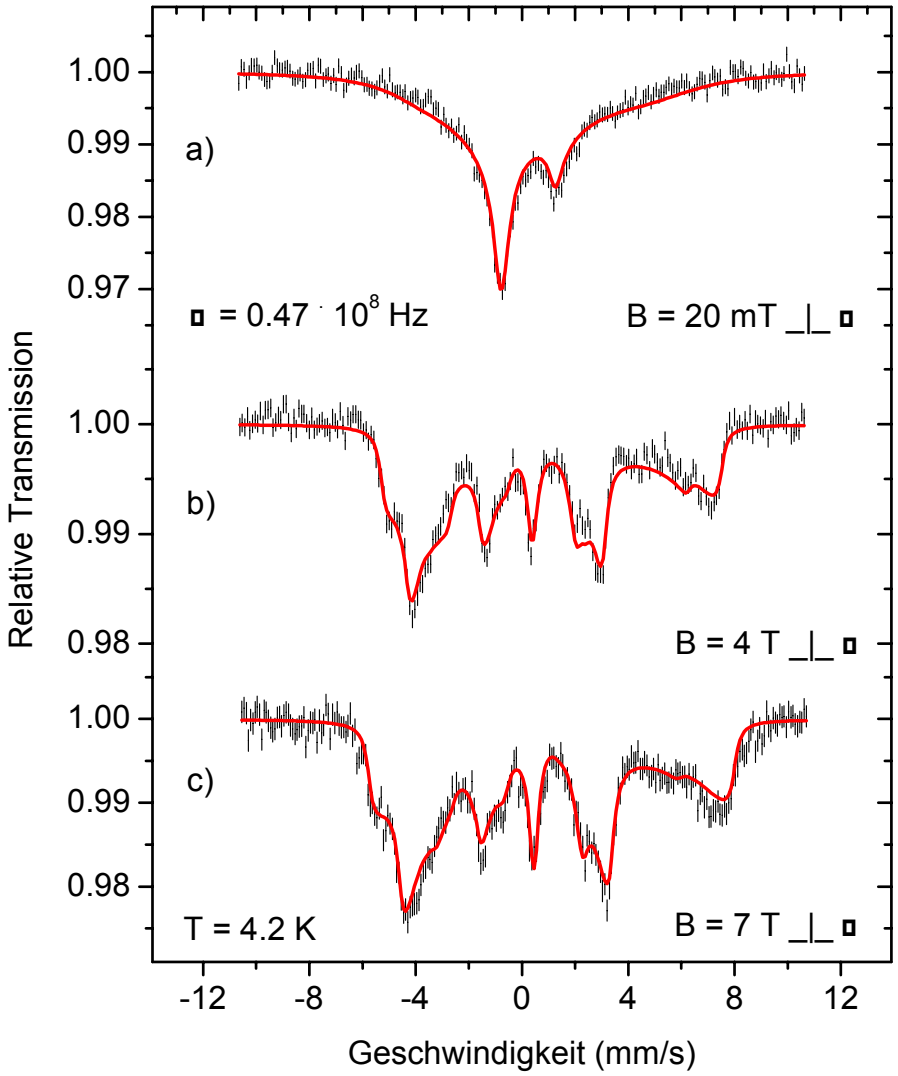


Abbildung 24: Mößbauer-Spektren von *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die durchgezogene Linie in (a) ist ein Fit unter Berücksichtigung von Spin-Spin-Relaxation mit der angegebenen Relaxationsrate. Die durchgezogenen Linien in (b) und (c) sind Fits im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 10 angebenen Parametern.

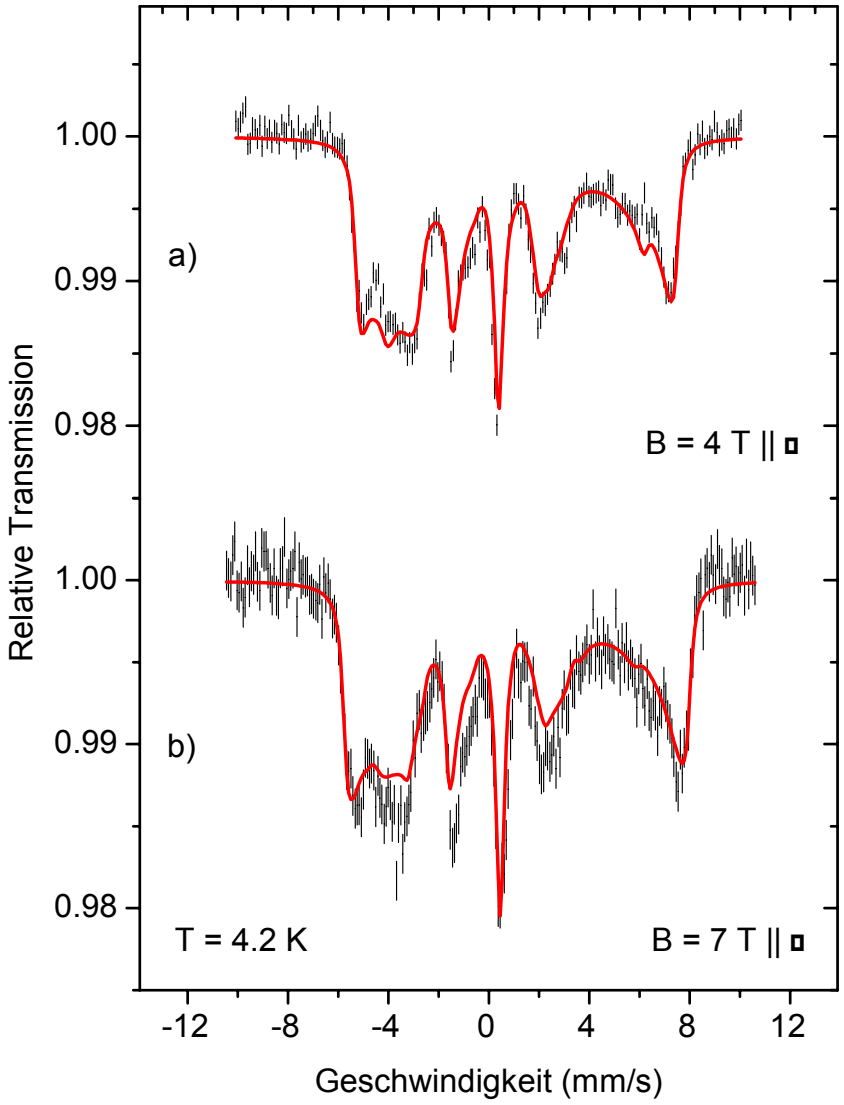


Abbildung 25: Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(\text{OETPP})\text{Fe}(1\text{-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Fits, gemacht im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 11 angegebenen Parametern.

sungsmittel CD_2Cl_2 bedingte senkrechte Anordung aufweisen. Im Gegensatz dazu hat der *paral*-Komplex (Kap. 5.3) aufgrund eines anderen Lösungsmittels, $CDCl_3$, axiale Liganden, die um 19.5° gegeneinander gedreht sind.

Die aus Röntgenbeugung gewonnene Struktur (Abb. 26) zeigt ein verzerrtes Porphyrin, deren vier Stickstoffe einen Abstand von 1.969(7) Å [123] vom Eisenzentrum haben. Die beiden axialen Methyl-Imidazolringe haben einen Abstand von 1.982(10) Å [123]. Die temperaturabhängigen Messungen zwischen 300 K und 77 K zeigten ein nahezu symmetrisches Dublett mit $\delta = 0.28(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 1.70(2)$ mm/s, das erst bei 77 K (Abb. 27) eine deutliche Asymmetrie zeigt, was bedeutet, dass Relaxationseffekte zum Tragen kommen. Bemerkenswert ist, dass schon die 4.2 K-Messung in einem kleinen externen Magnetfeld von 20 mT zu einem völlig magnetisch aufgespaltenen Spektrum führt (Abb. 28a und 29a). Hingegen zeigen die Niedrigfeldmessungen von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ein symmetrisches Dublett (Abb. 12a und 13a). EPR-Messungen ergaben ein stark anisotropes Signal mit $g_{max} = g_{zz} = 3.61$, was zusammen mit dem empirisch gewonnenen Ausdruck für den $\overleftrightarrow{g}$-Tensor ($\sum g^2 = 16$) und dem Fit der Mößbauer-Spektren eine beste Abschätzung von $g_{yy} = 1.53$ und $g_{xx} = 0.53$ (Tab. 13) liefert. Diese g-Werte wurden zur Berechnung der Ligandenfeldparameter $V/\lambda = 0.64$ und $\Delta/\lambda = 3.82$ benutzt. Die Spektren in Abb. 28 und 29 wurden mit einem Hyperfeinkopplungstensor von $\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N = (-22.5(15.0),\ 29.3(3.0),\ 90.2(5))$ T und einem Asymmetrieparameter von $\eta = -0.87(25)$ (Tab. 13) angepaßt. Die durch den Fit der Spektren gewonnenen Mößbauer- und Ligandenfeld-Parameter stellen die größten Extreme der in dieser Arbeit besprochenen Komplexe dar (Tab. 14).

Für die magnetische Aufspaltung muss das effektive Hyperfeinfeld, das aus einem internen und einem externen Anteil besteht, berücksichtigt werden (Gl. 21 und 23). Hier dominiert das interne Feld sehr stark, so dass die magnetische Aufspaltung für Fe(III) low-spin Systeme durch das Produkt $\langle \overrightarrow{S} \rangle \cdot \overleftrightarrow{A}$ gegeben ist. Die Symmetrie des $\overleftrightarrow{g}$-Tensors eines dreiwertigen Eisens mit $S = 1/2$ spiegelt sich in den richtungsabhängigen Spinerwartungswerten wieder. Wenn die Hauptachsensysteme von $\overleftrightarrow{g}$- und $\overleftrightarrow{A}$-Tensor zusammenfallen, dann sind die Anteile des Hyperfeinfeldes am ^{57}Fe-Kern proportional zu $\langle S_i \rangle \cdot A_{ii}$ mit $i = x, y, z$ oder, falls die Koordinatensysteme von $\overleftrightarrow{g}$- und $\overleftrightarrow{A}$-Tensor kollinear sind, zu $g_{ii} \cdot A_{ii}$. Für *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl sind g_{zz} und A_{zz} jeweils die größten Tensorelemente (Tab. 13), und somit bestimmt das Produkt $\langle S_z \rangle \cdot A_{zz}$ hauptsächlich die magnetische Aufspaltung im Mößbauer-Spektrum. Für alle bis jetzt untersuchten Typ I-Komplexe ist die magnetische Aufspaltung proportional zu $g_{ii} \cdot A_{ii}$, da zumindest die z-Komponente von $\overleftrightarrow{A}$ und $\overleftrightarrow{g}$-Tensor mit dem Molekülkoordinatensystem zusammenfällt [129]. Die Werte von A_{xx} und A_{yy} sind beide bedeutend kleiner als der Wert von A_{zz}. Es wurde schon früher [129] gezeigt, dass $|A_{zz}| >> |A_{yy}|, |A_{xx}|$ für alle Typ I-Komplexe gilt. Für den *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl Komplex ist A_{zz} sehr groß und positiv, während A_{yy} etwa 1/3 so groß wie A_{zz} und A_{xx} etwa so groß wie A_{yy} aber mit umgekehrtem Vorzeichen ist (Tab. 13). Der große Fehler von $A_{xx} \pm 15$ T zeigt die Grenze mit der sich der Wert von A_{xx} für Typ I-Komplexe mit einem großen g_{zz}- und A_{zz}-Wert durch Mößbauer-Messungen bestimmen lässt.

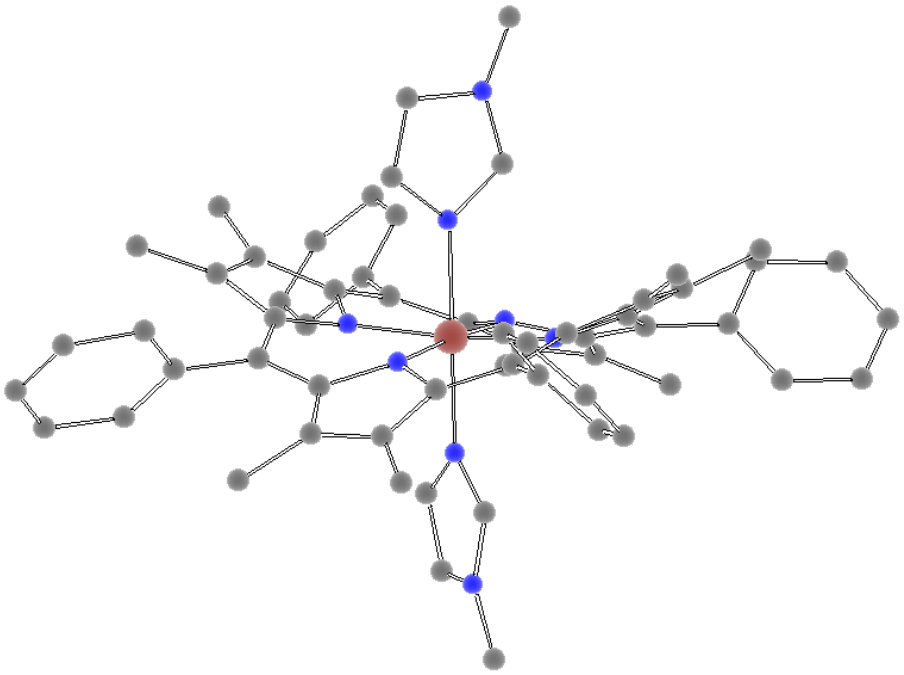


Abbildung 26: Röntgenstruktur des *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$] $^+$ Komplexes mit senkrecht zueinander orientierten Liganden. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen worden.

$\overleftrightarrow{g}^{a)}$	Koeffizienten$^{b)}$	Σg_{ii}^2	$a^2+b^2+c^2$	$V/\lambda^{c)}$	$\Delta/\lambda^{d)}$	V/Δ
$g_{xx}=0.63$	$a=0.856$ (d_{yz})					
$g_{yy}=1.53$	$b=0.496$ (d_{xz})	15.770	1.001	0.64	3.82	0.17
$g_{zz}=3.61$	$c=0.150$ (d_{xy})					

Tabelle 12: Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeldparameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (90°).

[a] g_{xx} und g_{yy} aus Mößbauerfit unter Berücksichtigung von Gl. (99) und g_{zz} aus EPR-Untersuchungen [123].
[b] Berechnet mittels der g-Werte.
[c] Berechnet mit Hilfe von Gl. (89).
[d] Berechnet mit Hilfe von Gl. (90).

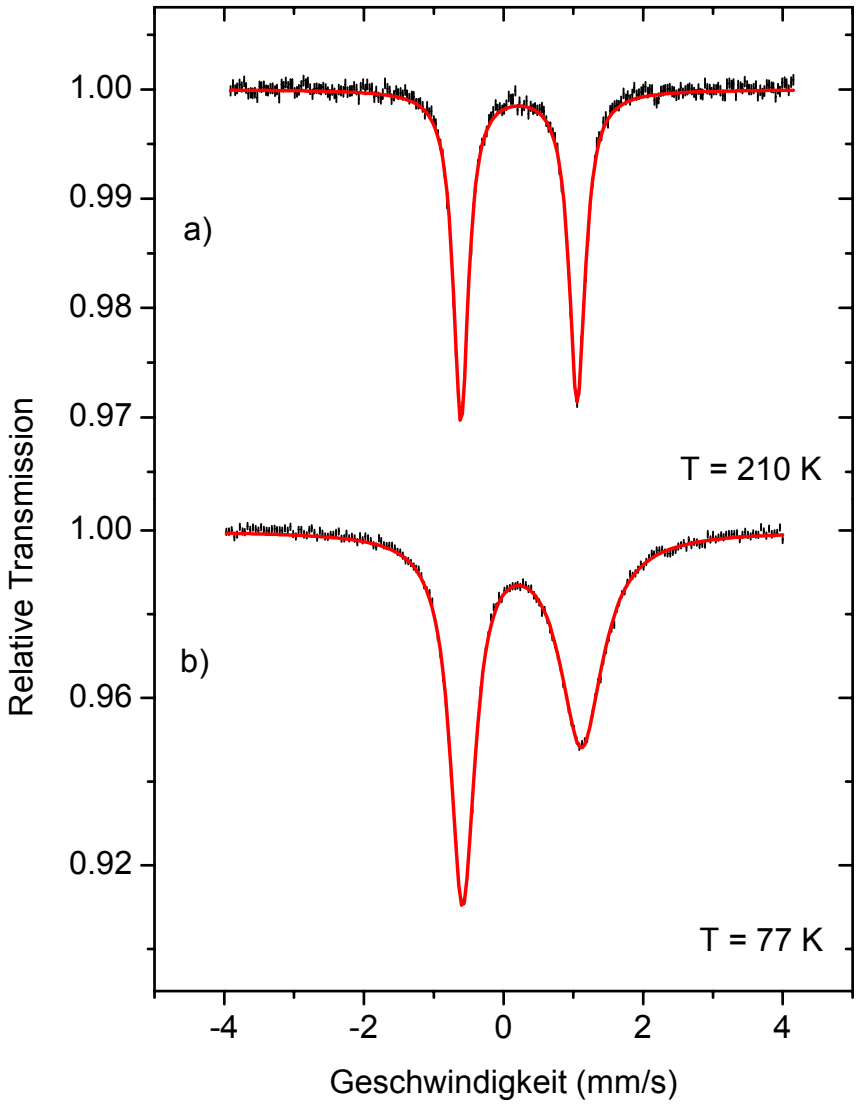


Abbildung 27: Mößbauer-Spektrum von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$, aufgenommen bei $T = 210$ K (a) und $T = 77$ K (b) in einem Magnetfeld von 20 mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die durchgezogenen Linien sind Lorentz-Fits mit $\delta = 0.27(2)$ mm/s und $\Delta E_Q = 1.70(2)$ mm/s.

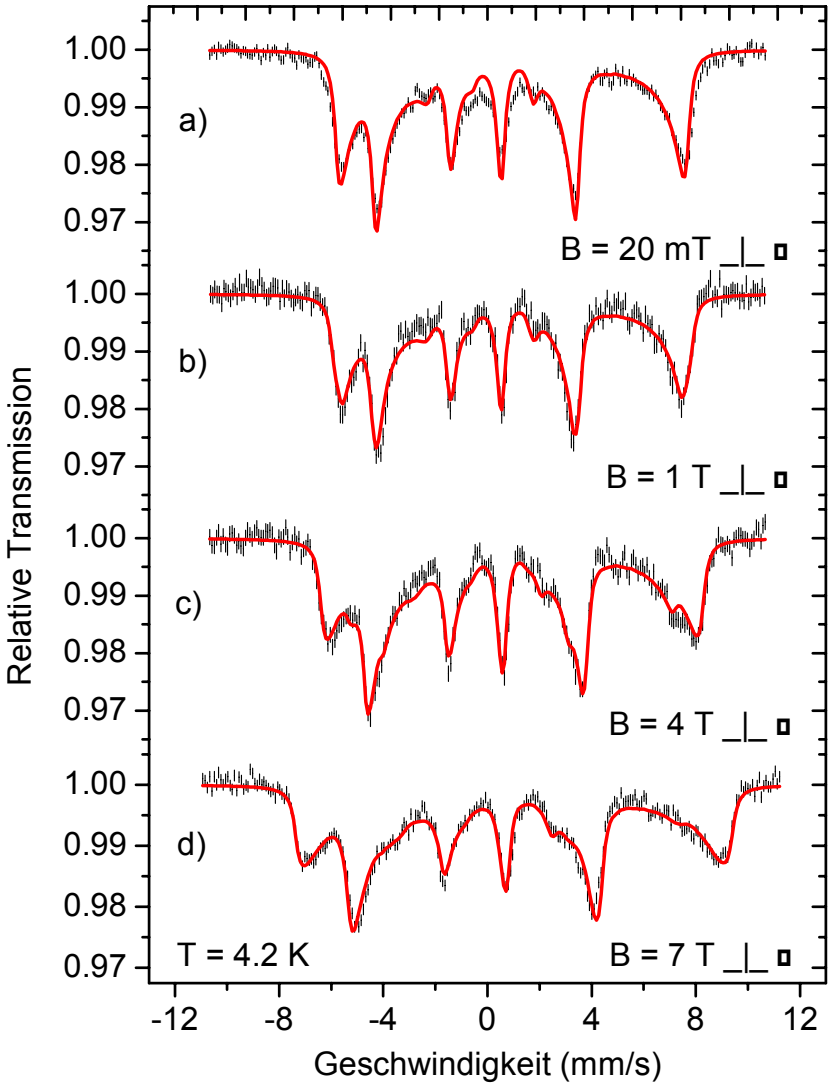


Abbildung 28: Mößbauer-Spektren von perp-$[(\text{OMTPP})\text{Fe}(\text{1-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Fits durchgeführt im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 13 angegebenen Parametern.

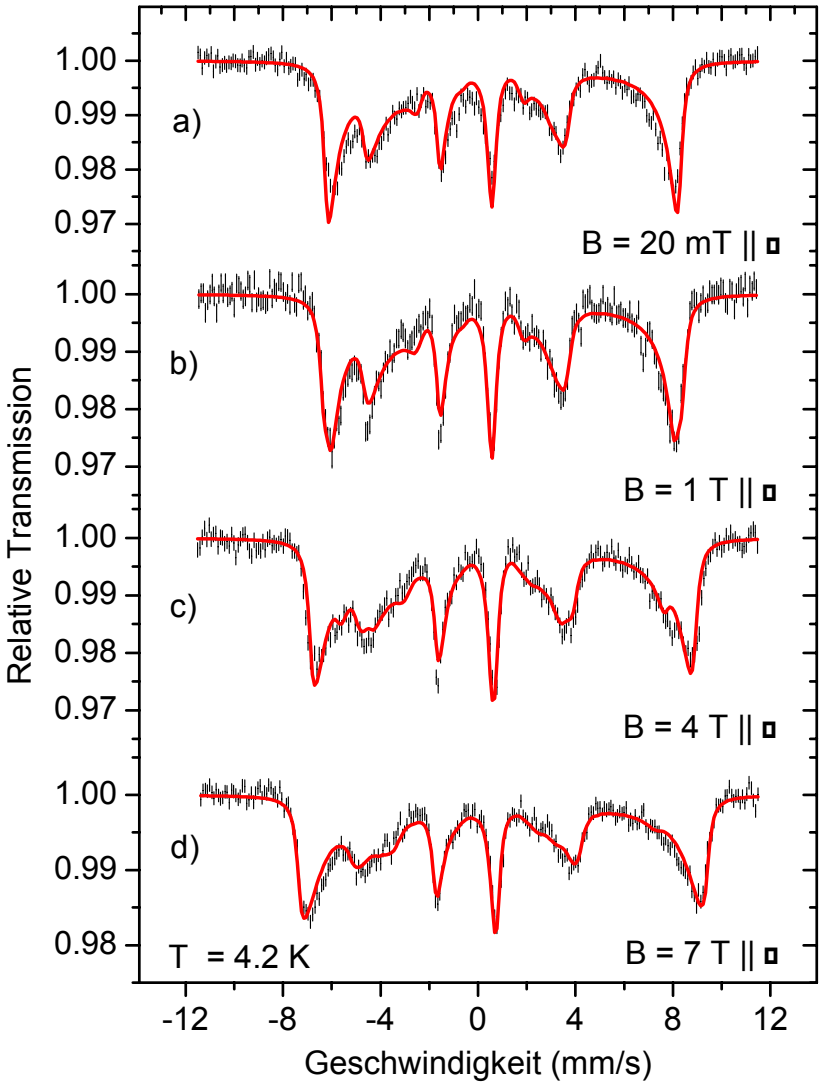


Abbildung 29: Mößbauer-Spektren von perp-$[(\text{OMTPP})\text{Fe}(\text{1-MeIm})_2]^+$ gemessen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien sind Fits, durchgeführt im Grenzfall der langsamen Relaxation mit den in Tab. 13 angegebenen Parametern.

δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{V}$ (mm/s)	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
			$V_{xx} = -1.42$ (−2.38)	$A_{xx} = -22.5(15.0)$ (−29.8)
0.27(2)	1.70(2) (2.51)	−0.87(25) (−1.60)	$V_{yy} = -0.10$ (0.49)	$A_{yy} = 29.3(3.0)$ (16.3)
			$V_{zz} = 1.52$ (1.89)	$A_{zz} = 90.2(5)$ (91.9)

Tabelle 13: Aus den Fits (Abb. 28 und 29) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (90°).

5.8 Korrelation zwischen spektroskopischen Daten und dem Diederwinkel

Mit Hilfe der verschiedenen spektroskopischen Methoden und quantenchemischen Rechnungen (Kap. 6), die zur strukturellen Charakterisierung der low-spin Modellkomplexe verwendet wurden, sind Korrelationen zwischen spektroskopischen Parametern aus Mößbauer und EPR-Spektroskopie und strukturellen Eigenschaften gewonnen worden. Die Korrelationen bestehen zwischen g_{zz}, A_{zz}, ΔE_Q und dem Diederwinkel der axialen Liganden $\Delta\varphi$ und zwischen Δ/V und A_{zz}. In Kapitel 6.1 wird auf die Abhängigkeit der mit DFT-Rechungen ermittelten Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und des Asymmetrieparameters η vom Diederwinkel der axialen Liganden $\Delta\varphi$ eingegangen. In Abbildung 30 ist g_{zz} in Abhängigkeit vom Diederwinkel $\Delta\varphi$ aufgeführt und man kann sehen, dass g_{zz} mit ansteigendem Diederwinkel g_{zz} größer wird. In der graphischen Darstellung sind die g_{zz}-Werte von Cytochrom b_H und b_L (Datenpunkte **12** und **13**) enthalten, wobei diese beträchtlich vom *least-squares* Fit der anderen 11 experimentellen Werte abweichen. Ungenaue Bestimmungen von $\Delta\varphi$ in der Anpassung der Struktur des Proteins können ein Grund für die Abweichungen sein [124]. Ferner könnten auch Unterschiede in den Substituenten des nativen Häms (Protohäm IX, Häm b) und denen der Häm-Modellkomplexe, die Phenyl-Substitutenten an den meso-C-Atomen aufweisen, zu bedeutenden Abweichungen vom Fit geführt haben. Die Datenpunkte der Nitrophorine (**4** und **6**) jedoch weichen nicht so stark von der Ausgleichsgerade ab, und sie enthalten ebenfalls Häm b.

Alle synthetischen Komplexe, deren g_{zz}-Wert am stärksten von der besten Fitgeraden abweicht, besitzen spezielle strukturelle Eigenschaften, die zu dieser Abweichung mit beitragen können: (**5**), *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$, hat einen 5-MeHIm Liganden, der über eine Wasserstoffbrückenbindung (N-H) an einen 5-MeHIm Liganden eines anderen Porphyrins (Gitter) gebunden ist, während der zweite 5-MeHIm Ligand über eine Wasserstoffbrückenbindung an den Sauerstoff des Perchlorat-Anions (ClO_4^-) gebunden ist. Beide verleihen den gebundenen Liganden einen starken Imidazol-ähnlichen Charakter (Proben aus gefrorener Lösung liefern g-Werte von 2.89, 2.31 und 1.58 für ein Fe : 5-MeHIm Verhältnis von $\sim$ 1 : 2, aber 2.64, 2.30 und 1.80 für ein Verhältnis

von 1 : 60, wo ein Übermaß von 5-MeHIm vorhanden ist, der als Wasserstoff-Akteptor von den gebundenen 5-MeHIm Liganden fungieren kann [119]). Bei dem *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm$_2$]$^+$ Komplex (**3**) ist eine Fe-N Ligandenbindung bedeutend länger als die andere (2.0155(19) verglichen mit 1.9747(19) Å) und außerdem länger als bei anderen Eisen(III)-Porphyrinen im low-spin Zustand. Dabei ist der axiale Ligand mit dem kleineren Abstand zum Eisenion weiter von der Hämnormalen (9.1°) entfernt als der andere axiale Ligand (3.2°) [123]. Die g-Werte von diesen beiden Modell-Ferrihämkomplexen wurden in der Berechnung der Ausgleichsgeraden (Abb. 30) nicht berücksichtigt; die Protein g-Werte sind ebenfalls nicht in der Fitgeraden (Abb. 30) enthalten.

Die Korrelation zwischen A_{zz} und $\Delta\varphi$ (Abb. 30) zeigt, bis auf die Datenpunkte von Cytochrom b_6, eine bessere lineare Abhängigkeit als zwischen g_{zz} und $\Delta\varphi$ (Abb. 30); die Abweichung letzterer ist hauptsächlich eine Konsequenz aus der Schwierigkeit, magnetisch aufgespaltene Mößbauer-Spektren mit zwei breiten überlappenden Subspektren anzupassen. Die Tatsache, dass g_{zz} und A_{zz} von $\Delta\varphi$ abhängig sind, ist wegen der früher gezeigten Korrelation zwischen g_{zz} und A_{zz} [129] nicht verwunderlich. Es ist ein wenig überraschend, dass Datenpunkt **3** nicht von der Ausgleichsgeraden in der grafischen Darstellung A_{zz} gegen $\Delta\varphi$ (Abb.31) abweicht, wie er es in der grafischen Darstellung von g_{zz} (und auch ΔE_Q) gegen $\Delta\varphi$ (Abb. 30) tut. Im Falle von **3** resultiert diese Diskrepanz möglicherweise aus der Wahl, Spin-Spin-Relaxationseffekte in den Fits der magnetisch aufgespaltenen Mößbauer-Spektren zu berücksichtigen. Die Relaxationsrate der 4.2 K-Spektren bei 20 mT (Abb. 12a und 13a) ist im Bereich des Grenzfalles der schnellen Relaxation, was auch aufgrund der Form der Mößbauer-Spektren, nahehzu symmetrische Dubletts ohne magnetische Aufspaltung, zu erwarten war. Nichtsdestotrotz wurden die 7 T-Spektren auch im Grenzfall der langsamen Relaxation angepaßt, was A_{zz} von 49.9 T auf 45.0 T reduziert hat. Dennoch war es nicht möglich, im Grenzfall der langsamen Relaxation einen Parametersatz zu finden, der ebenso die 4 T-Spektren fittet. Deshalb ist der Fit im Grenzfall der schnellen Relaxation mit den zugehörigen Parametern (Abb. 12 und 13 und Tab. 5 und 14) aufgeführt; obwohl der Wert von $A_{zz} = 45.0$ T aus dem Fit im Grenzfall der langsamen Relaxation nicht auf der Korrelationsgeraden liegen würde, wäre die Abweichung geringer als bei **1** und **11**.

Dennoch bieten diese Korrelationen eine *neue* Möglichkeit, um strukturelle Informationen zu gewinnen. Mit Hilfe von Abb. 30 und 31 lässt sich der unbekannte Diederwinkel der axialen Liganden von Ferrihämen alleine aus der Messung von g_{zz} durch EPR-Spektroskopie und/oder (bevorzugt) A_{zz} durch Mößbauer-Spektroskopie grob ermitteln. Anhand von Abb. 30 könnte man den Diederwinkel von Cytochrom b_H abschätzen, der einen größeren Wert als 38° haben sollte, der gegenwärtig genutzt wird, um die Kristallstruktur zu verfeinern [124].

Eine Abhängigkeit von ΔE_Q und $\Delta\varphi$ erscheint weniger einsichtig (Abb. 32), obwohl Typ I-Komplexe mit $\Delta\varphi \geq 70°$ eine Quadrupolaufspaltung von weniger oder annährend gleich 2.1 mm/s zeigen und Typ II-Komplexe Werte von ΔE_Q im Bereich zwischen von 2.2 mm/s bis hin zu 2.8 mm/s aufweisen. Der Einfluß von *off-axis binding* der axialen Liganden, oder ein möglicher Einfluß von kleinen gegen große Winkel der axialen Liganden und der N-Fe-N Porphyrinachse wurde untersucht (Tab. 14), führte aber zu keiner klaren Abhängigkeit der Mößbauer-Parameter. Die größten Abweichungen in der graphischen Darstellung von g_{zz} und ΔE_Q (es gibt keine größeren Abweichungen in der graphi-

schen Darstellung von A_{zz}) treten für **3** (*paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm$_2$]$^+$) und **5** (*paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm$_2$]$^+$ auf. Während ein Ligand von **3** eine große Abweichung von der Hämnormalen aufweist (9.1°), tritt bei **5** keine auf (4.0° und 6.8° für jeden Liganden der beiden Moleküle in der Einheitszelle von **5**). Die größte Abweichung von den Hämnormalen (10°, 12°, 10.6° und 12.2°) ist bei **6** (NP4-Histamin), **10** ([(TPP)Fe(2-MeHIm$_2$]$^+$) und **7** ([(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]$^+$) zu finden. Allerdings ist die Beziehung zwischen g_{zz} und ΔE_Q mit $\Delta\varphi$ nicht als anomal zu betrachten (Abb. 30 und 32).

Es wurde schon bei den Typ I-Komplexen darauf hingewiesen, dass die magnetische Aufspaltung in den Hochfeldspektren hauptsächlich durch A_{zz} bzw. durch das Produkt $g_{zz}A_{zz}$ bestimmt wird. Ein für den Ligandenfeldparameter V/Δ (erhalten aus den g-Werten) und dem experimentellen durch Mößbauer-Spektroskopie ermittelten A_{zz}, zeigt eine gute Übereinstimmung (Abb. 34). Das bedeutet, dass die Aufspaltung zwischen den 3d-Orbitalen abnimmt mit anwachsender magnetischer Aufspaltung (A_{zz}) und auch anwachsendem $\Delta\varphi$. Der einzige Komplex, der deutlich aus dem Fit abweicht, ist *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (**3**), wobei der auch schon in der grafischen Darstellung von g_{zz} mit $\Delta\varphi$ auffiel.

In Abbildung 33 ist zu sehen, daß keine explizite Korrelation zwischen A_{xx} und A_{zz} besteht. Die Mößbauer- und EPR-Parameter dieser Komplexe, und ebenso jene der anderen $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ Systeme, sind Teil eines Kontinuums, das scheinbar für Typ I und Typ II-Komplexe gilt, ausgenommen die Komplexe mit einer Anordnung der axialen Liganden zwischen 30° und 70°. Die kürzlich ermittelten Kristallstrukturen von drei [(OETPP)FeL$_2$]$^+$ Komplexen, wobei L für Imidazol, 1-Benzylimidazol und 1-Methylimidazol steht, mit Molekülen, deren Diederligandenwinkel von 16.0° über 30.3°, 44.6°, 56.8°, 57.2° und 59.6° bis 88.1° reichen, scheinen die Lücke zwischen 30° und 70° zu füllen [135].

Die vier kleineren Diederwinkel zeigen bei EPR-Messungen ein rhombisches Signal, während die Zentren mit den drei größeren Winkeln ein "*large* g_{max}"-Signal hervorufen. Es erscheint bei dieser Gruppe von molekularen Strukturen als sicher, dass der Übergang von normal rhombisch zu "*large* g_{max}" scharf ist und bei einem Diederwinkel von 57° erfolgt. Bis jetzt liegen noch keine Mößbauer-Daten von diesen neuen kristallinen Formen vor.

Die spektroskopischen Untersuchungen an den Ferrihäm-Modellkomplexen ermöglichen Aussagen über die Extreme der Diederwinkel bei den axialen Liganden von 0° bis 30° und von 70° bis 90°: Für *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl ($\Delta\varphi = 90°$) wurde ein Wert für A_{zz} bestimmt, der zwischen den größten bis jetzt bekannten liegt, [129] und ähnlich ist zu dem von Chloroplastcytochrom b_6 [136], Häme *c* von *Thiobacillus denitrificans* Cytochrom-cd_1-Nitritreduktase, [128] und low-spin Häm *c* (1) von *Desulfovibrio desulfuricans H*exahäm Nitritreduktase [127] (92.6, 91.0, 92.6 T entsprechend).

Die Komplexe, *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]ClO$_4$, *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl und [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]ClO$_4$, zeigen die typischen A_{zz}-Werte für Komplexe, deren Liganden parallel oder zumindestens nahezu parallel zueinander angeordnet sind. Zu diesen Typ II-Komplexen zählen auch die folgenden Modellkomplexe: [(OEP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]ClO$_4$ [121], [(OEP)Fe(1-MeIm)$_2$]ClO$_4$ [130], [(((OMe)$_2$)$_4$TPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ [129] und [(((OMe)$_2$)$_4$TPP)Fe(4-NMe$_2$Py)$_2$]$^+$ [129] (44.6, 55.0, 53.0 und 50.0 T) und die low-spin Häm-Systeme c(4) und (5) von *Desulfovibrio desulfuricans* Hexahäm, Nitritreduktase [127] (54.0, 50.5, 53.0 und 50.0 T). Obwohl magnetisch aufgespaltene Mößbauer-Messungen am

mitochondrialen Komplex III, dem Cytochrom-bc_1-Komplex, interessant wären, würden die drei Hämzentren, mit *"large g_{max}"* EPR-Signalen, die Entfaltung der drei überlappenden Spektren mit ähnlichen A_{zz}-Werten sehr erschweren.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit zwischen dem Anwachsen des Diederwinkels $\Delta\varphi$ (von 0° bis 90°) zwischen den axialen Ligandenebenen und den mößbauerspektroskopischen Eigenschaften besteht. Ein Anwachsen des Diederwinkels der Ligandenebenen führt zu einer kleinen Verzerrung der Ladungsdichte des Hämeisens. Asymmetrieparameter und z-Komponente des EFGs zeigen die geringste Verzerrung für den *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ Komplex mit senkrechten axialen Ligandenebenen, während die fast parallele (26° und 30°)[29] Anordnung der axialen Liganden des *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ Komplexes die größte Störung verursacht. Die magnetische Aufspaltung der Mößbauer-Spektren wird von A_{zz} bei den Komplexen dominiert, die ein *"large g_{max}"* EPR-Signal aufweisen (Typ I-Komplexe). Mit größer werdendem Diederwinkel werden auch die Werte von g_{zz} und A_{zz} größer (Abb. 30 und 31), was bedeutet, dass das Hyperfeinfeld B_{hf} am größten für eine senkrechte Anordnung der axialen Ligandenebenen ist. Die Quadrupolaufspaltung verhält sich im gegensätzlichen Sinne, sie wird kleiner mit anwachsendem Diederwinkel (Abb. 32).

Es stellt sich heraus, dass alle sechs Komplexe neue Informationen erbrachten, die zum Verständnis der magnetischen spektroskopischen Eigenschaften dieser Art von Ferrihämsystemen beitragen. Frühere Schwierigkeiten im Anpassen der magnetischen Mößbauer-Spektren dieser Ferrihäm-Modellkomplexe in gefrorenen Lösungen oder Festkörperproben aus schnell ausgefällten Lösungen [129] resultieren aus den mehrfachen Orientierungen der axialen Liganden, inmitten der zwei umfassenden Klassen der Ligandenorientierungen.

[29] Es befinden sich zwei Moleküle in der Einheitszelle, eines mit axialen Ligandenebenen mit einem Diederwinkel von 26° und einem mit 30°, wobei sie fast gleiche Winkel von den N-Fe-N Achsen [119] aufweisen. Obwohl es sicher scheint, dass im EPR zwei sich überlappende Spektren zu sehen sein sollten, lassen sich diese wegen der fast gleichen g-Werte nicht entfalten [119].

	Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	g_{zz}	A_{xx} (T)	A_{yy} (T)	A_{zz} (T)	V/Δ	Ref.
1	$[(OEP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	0 [72]	–	2.15	−1.80	2.82	−46.1	−17.1	44.6		[72]
2	$[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	0 [72]	0.27	2.24	−1.85	2.89	−40.0	10.0	40.0	0.67	[137]
3	*paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	19.5 [123]	0.27	2.78	−1.87	2.71	−40.6	27.4	48.8	1.31	[123]
4	NP2-Histamin	24 [138]	0.22	2.14	−1.60	3.02	−37.0	−5.8	53.0	0.57	[139]
5	*paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$	$26, 30$[30] [119]	0.26	2.59	−2.22	2.64	−42.8	20.2	48.9	0.76	[137]
6	NP4-Histamin	32 [140]	0.19	2.34	−1.60	3.02	−37.0	−5.8	54.0	0.67	[139]
7	$[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	70 [122]	0.26	2.13	−0.80	3.35	−44.3	1.8	71.2	0.32	[137]
8	*perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	73.1 [123]	0.26	1.94	−0.85	3.27	−38.3	24.4	71.2	0.34	[137]
9	$[(TMP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	79 [121]	–	1.75	−1.0	3.44	−33.1	16.8	81.5		[131]
10	$[(TPP)Fe(2\text{-}MeHIm)_2]^+$	89 [120]	0.21	1.71	−2.0	3.41	−34.7	22.0	81.0		[83]
11	*perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	90 [123]	0.27	1.70	−0.87	3.61	−22.5	29.3	91.9	0.17	[137]
12	Cytochrom b_H	38 [124]				3.41 – 3.44					[67]
13	Cytochrom b_L	84 [124]				3.75 – 3.78					[67]
14	Cytochrom b_6f Häm b_p	67 [101]	0.30	1.77	0 [141]	3.60	−26.1	−4.0	92.6		[111]
15	Cytochrom b_6f Häm b_n	83 [101]	0.30	1.77	0 [141]	3.60	−26.1	−4.0	92.6		[111]

Tabelle 14: Mößbauer und EPR-Daten für die in dieser Arbeit diskutierten Eisen(III)-Komplexe.

[a] Alle Isomerieverschiebungen, mit Ausnahme der von $[(TPP)Fe(2\text{-}MeHIm)_2]^+$ (150 K), wurden aus den 77 K-Messungen gewonnen.

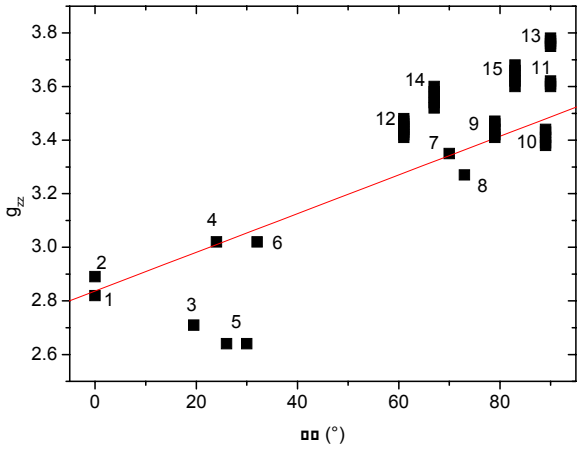


Abbildung 30: Korrelation zwischen g_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe. Die "large g_{max}" EPR-Signale von Ferrihämkomplexen sind oft verbreitert, was in der Darstellung durch ein Intervall von g-Werten berücksichtigt wird. Möglicherweise gibt es zwei g_{zz}-Werte von **14** und **15**, die dicht beinander liegen, was durch Balken angedeutet wird. Die Datenpunkte der Modellkomplexe **3** und **5** und der Proteinkomplexe **12-15** wurden in der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

5.9 Temperaturabhängigkeit von δ und ΔE_Q

Die Bindung zwischen dem Mößbauer-Atom und seinen Bindungspartnern weist einen starken kovalenten Charakter auf. Deshalb kann für die effektive schwingende Masse nicht die atomare Masse des Mößbauer-Atoms verwendet werden, sondern diese muss aus anderen experimentellen Daten bestimmt werden. Die effektive schwingende Masse M_{eff} lässt sich unabhängig von der Art des Mößbauer-Atoms aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung (Gl. 13) aus folgendem Ausdruck

$$M_{eff} = -\frac{3k_B}{c} \cdot \left[\frac{d\delta}{dT}\right]^{-1} \tag{103}$$

berechnen [142]. Da nicht alle Festkörper den Annahmen des Debye-Modells (kubisches Gitter, nur eine Sorte von Atomen) genügen, wird anstelle der Debye-Temperatur Θ_D auch die Mößbauer-Gittertemperatur Θ_M verwendet. Diese lässt sich indirekt aus dem Anteil der rückstoßfrei erfolgten Kernübergänge bestimmen [142]. Die Fläche unter der Resonanzkurve ist zu den Lamb-Mößbauer-Faktoren von Quelle (f_Q) und Absorber (f_A) proportional und ergibt sich zu:

$$A(T) = k \cdot f_Q(T) \cdot f_A(T) \cdot n_A \cdot \sigma_0. \tag{104}$$

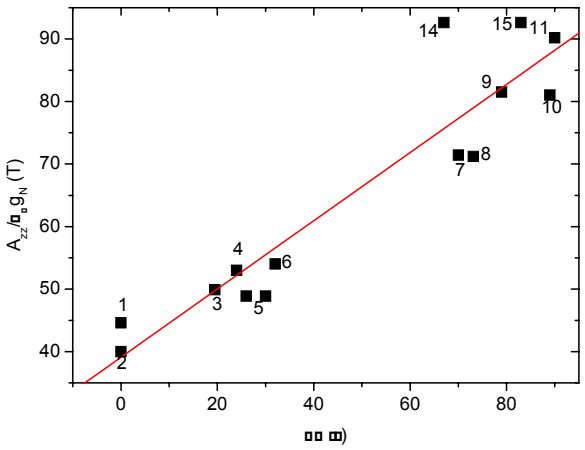


Abbildung 31: Korrelation zwischen A_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe. Die Datenpunkte der vom Chloroplast-Cytochrom-b_6 **14** und **15** wurden in der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

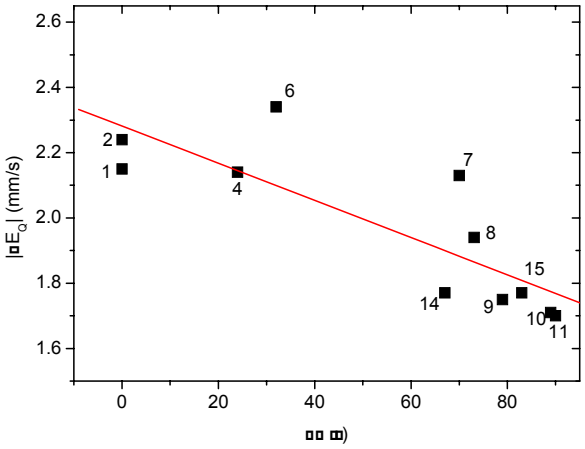


Abbildung 32: Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit vom Diederwinkel $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe. Die Datenpunkte der Modellkomplexe **3** und **5** wurden in der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

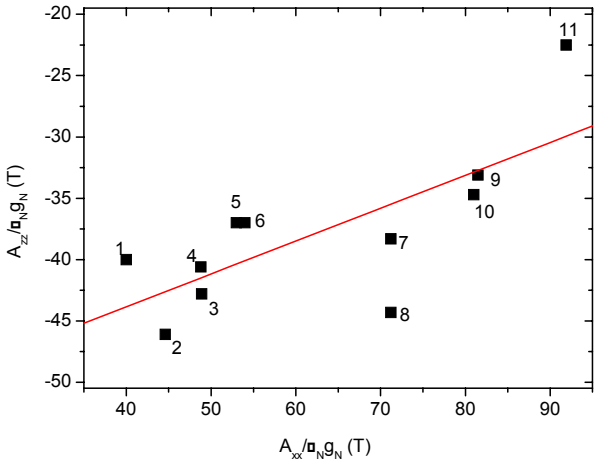


Abbildung 33: A_{xx} versus A_{zz} der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe.

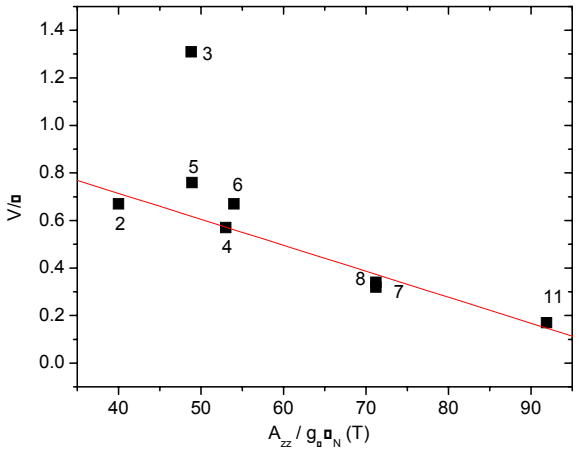


Abbildung 34: V/Δ in Abhängigkeit von A_{zz} der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe. Der Datenpunkte der Modellkomplexe **3** und **5** wurde in der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt.

Dabei ist k eine Konstante, n_A die Anzahl der Absorberatome in der Probe pro Einheitsfläche und σ_0 der Wirkungsquerschnitt bei Streuung im Resonanzfall. Wird die Quelle auf konstanter Temperatur gehalten und die Probe bei verschiedenen Temperaturen gemessen, dann lautet Gl. (104)

$$\frac{dA(T)}{dT} = k' \frac{d}{dT} f_A(T). \tag{105}$$

Die Konstante ist $k' = k \cdot f_Q \cdot n_A \cdot \sigma_0$. In der Hochtemperaturnäherung lautet Gl. (6) nach der Temperatur abgeleitet

$$\frac{d \ln f}{dT} = -\frac{3E_\gamma^2}{k_B \Theta_M^2 M c^2}. \tag{106}$$

Somit lautet der Ausdruck für die Mößbauer-Gittertemperatur:

$$\Theta_M = \sqrt{\frac{-3E_\gamma^2}{k_B M c^2 \frac{d}{dT} A(T)}}, \tag{107}$$

wobei M die atomare Masse des Mößbauer-Atoms ist. Die effektive schwingende Masse lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung aus Gleichung (103) bestimmen [142]. Aus den Gleichungen (107) und (103) folgt ein Ausdruck (Gl. 108), mit dem sich eine entsprechende Mößbauer-Gittertemperatur Θ'_M aus der effektiven schwingenden Masse bestimmen lässt.

$$\Theta'_M = \frac{E_\gamma}{k_B} \sqrt{\frac{\frac{d}{dT}\delta(T)}{c \frac{d}{dT} A(T)}}. \tag{108}$$

Die Isomerieverschiebung ist aufgrund des quadratischen Doppler-Effektes temperatur-abhängig (Gl. 14). Im folgenden sind für die sechs mit Mößbauer-Spektroskopie vermessenen Komplexe aus dem vorigen Kapitel der temperaturabhängige Verlauf und die Anpassung im Rahmen des Debye-Modells nach Gl. (16) in Abb. 35 gezeigt.

Die größte Debye-Temperatur von 343 K weist der *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ Komplex ($\Delta\varphi = 19.5°$) auf, wohingegen seine Mößbauer-Gittertemperatur mit 63 K am kleinsten ist (Tab. 15). An *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 73.1°$) mit Θ_D = 333 K und Θ'_M = 98 K (Tab. 15) und an [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$, der die kleinste Debye-Temperatur (Θ_D = 242 K) und die zweitgrößte Mößbauer-Gittertemperatur (Θ'_M = 106 K) aufweist, wird der Unterschied zwischen den beiden Modellen für das Schwingungsverhalten deutlich. Eine Korrelation zwischen Θ_D, Θ'_M und $\Delta\varphi$ ist nicht zu erkennen. Eine weitere phänomenologische Größe, die sich aus dem Debye-Modell ableiten läßt, ist die effektive schwingende Masse M_{eff}, die für den [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ Komplex analog zu Θ_D den kleinsten Wert von 102 g/mol der sechs vermessenen Komplexe aufweist (Tab. 15). Auch zwischen der effektiven schwingenden Masse und dem Diederwinkel ist keine klare Korrelation zu erkennen. Zum Vergleich sei hier das Cytochrom c_{552} von *Nitrosomonas europaea* aufgeführt. Für dieses Enzym wurde eine Debye-Temperatur von 377 K, eine Mößbauer-Gittertemperatur von 201 K und eine effektive schwingende Masse von 102 g/mol [143] und für Myoglobin 200 K bzw. 83 g/mol [144] ermittelt. Die großen Werte für Θ_D und M_{eff} von Cytochrom c_{552} und auch bei *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ sind

auf einen starken Bindungscharakter zwischen dem Eisen und seinen Liganden zurückzuführen. Demnach herrscht beim Myoglobin ein schwächerer Bindungcharakter vor.Die Abnahme der Quadrupolaufspaltung mit größer werdender

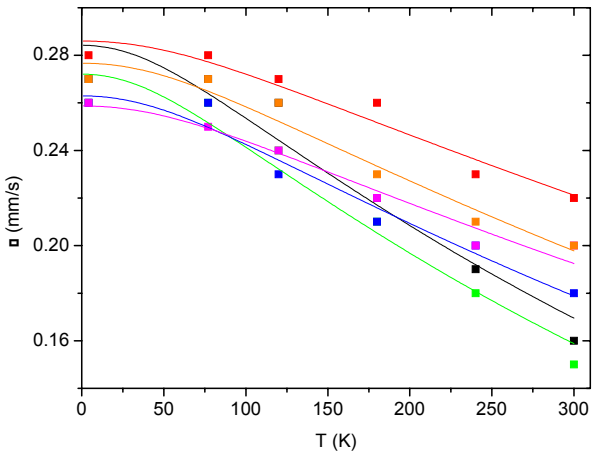


Abbildung 35: Mit dem Debye-Modell (durchgezogene Linien) angefitteter Temperaturverlauf der Isomerieverschiebung der sechs Modellkomplexe mit axialen Diederligandenwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange).

Temperatur (Abb. 36) erklärt sich aus der Tatsache, dass die 3d-Elektronen in höhere Orbitale angeregt werden. Die größte Abnahme von ΔE_Q mit wachsender Temperatur ist bei *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$) zu beobachten. Der Grund für das abrupte stärkere Absinken der Quadrupolaufspaltung zwischen 180 K und 300 K ist unklar. Der *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$-Komplex ($\Delta\varphi = 90°$) zeigt die geringste Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q aller sechs Komplexe. Es fällt auf, dass [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 0°$) und *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und $30°$) einen ähnlichen Verlauf der Quadrupolaufspaltung mit anwachsender Temperatur aufweisen. Aus Abb. 36 lässt sich entnehmen, dass bei Komplexen vom Typ I weniger Elektronen in höhere Orbitale angeregt werden als bei Typ II-Komplexen, was der geringen Abnahme von ΔE_Q mit steigender Temperatur entspricht. Im Gegensatz dazu werden bei Typ II-Komplexen mit größer werdender Temperatur mehr Elektronen angeregt, was der stärkere Abfall der Quadrupolaufspaltung zeigt (Abb. 36).

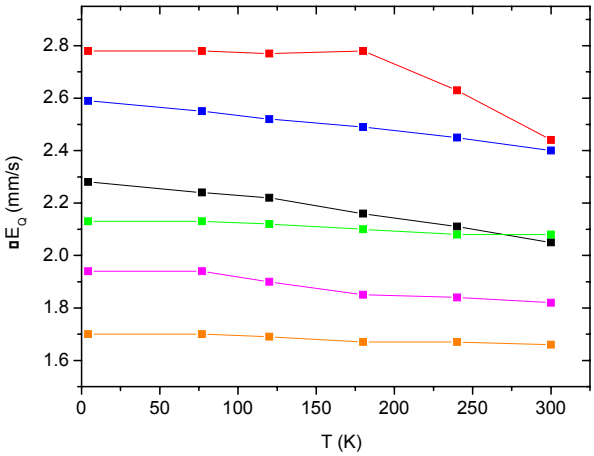


Abbildung 36: Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung der sechs Modellkomplexe mit axialen Diederligandenwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange) als Funktion der Temperatur.

5.10 Spin-Spin-Relaxation und Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Es stellt sich die Frage nach dem Grund für die verschiedenen Relaxationsverhalten der untersuchten Komplexe. Ferrihämzentren in Proteinen, wie das Cytochrom P_{450cam} im low-spin Spinzustand [145], mehrere Elektronentransfer-Cytochrome [3, 128], der Cytochrom-b_6f-Komplex [111] und die Histaminkomplexe Nitrophorin 2 und 4 [139, 146] sowie die mit ^{57}Fe markierten Ferrihäm-Modellkomplexe in gefrorener Lösung, wie [(TPP)Fe(NH_2PzH)$_2$]Cl [36] und *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl (Kap. 5.7) zeigen magnetisch aufgespaltene Mößbauer-Spektren bei 4.2 K in schwachen externen Magnetfeldern. Das weist darauf hin, dass die intrinsische Relaxationsrate ω des Elektronenspins kleiner als die Larmor-Frequenz ist. Falls die Moleküle in ein Kristallgitter eingebaut sind, wie bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen, dann kann Spin-Spin-Relaxation zwischen den benachbarten Fe(III)-Zentren auftreten. Das wurde ebenfalls für Festkörperproben des Typs III der Einteilung von Hämkomplexen (Kap. 4.2), wie bei [(p-TTP)Fe(2,6-XylylNC)$_2$]CF_3SO_3 [147], beobachtet, deren Mößbauer-Spektren im intermediate Spin-Spin-Relaxationsbereich mit dem "dynamic line shape"-Modell von Blume und Clauser angepaßt [132] wurden. Die Einheitszelle von dem 90°-Komplex, *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl, mit EPR- und Mößbauer-Spektren vom Typ I, hat eine Einheitszelle mit *I-43d* Symmetrie, wobei jedes Molekül 8 nächste Eisennachbarn in einer Entfernung von 12.232 Å, 4 bei 14.620 Å und 8 bei 17.906 Å hat (Abb. 38, Tab. 16). Der schnell relaxierende 19.5°-Komplex, *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl, mit EPR- und Mößbauer-Spektren vom Typ II hat eine Einheitszelle mit *Pc* Symmetrie und jedes Molekül hat 2 nächste Eisennachbarn in einer Entfernung von

Komplex	Θ_D (K)	Θ'_M (K)	M_{eff} (g/mol)
$[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (0°)	242	106	102
paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (19.5°)	343	63	184
paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (30°)	247	104	104
$[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$ (70°)	287	71	143
perp-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (73.1°)	333	98	180
perp-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (90°)	305	82	152
Cytcochrom c_{552}	377 [143]	201 [143]	102 [143]
Myoglobin	200 [144]	-	83 [144]

Tabelle 15: Vergleich von Debye-, Mößbauer-, Gitter-Temperatur und effektiver vibrierender Masse der sechs vermessenen Komplexe.

9.540 Å, 2 bei 10.128 Å und 2 bei 12.150 Å (Abb. 42, Tab. 16). Somit haben die viel kleineren Eisen-Eisen-Abstände in *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ gegenüber *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ zu einem Anwachsen der Relaxationsrate, die sich in einem nahezu symmetrischen Dublett bei 4.2 K und 20 mT manifestiert (Abb. 12a und 13a). Die 73.1°-Probe, *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$, die EPR- und Mößbauer-Spektren vom Typ I aufweist (Abb. 24b und c und 25b und c), hat eine Einheitszelle mit 2 nächsten Eisennachbarn in einem Abstand von 12.651 Å und 12.860 Å (Abb. 41, Tab. 16), was darauf schliessen lässt, dass bei 4.2 K im schwachen äußeren Magnetfeld von 20 mT ein Spektrum mit einem Relaxationsverhalten zu sehen sein sollte, das sich von dem scharfen Dublett von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ unterscheidet. In dem Spektrum in Abb. 24a ist intermediates Relaxationsverhalten zu sehen, sehr viel langsamer als für *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (Abb. 12a und 13a), aber schneller als für *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ (Abb. 28a und 29a). Das gleiche Verhalten wird auch für die 70°-Probe beobachtet, $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]Cl$ (Abb. 21a), die 2 nächste Eisennachbarn in einem Abstand von 12.245 Å, 13.651 Å und 4 bei 14.052 Å hat (Abb. 40, Tab. 16). Die verbleibenden beiden Komplexe, *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]ClO_4$ ($\Delta\varphi = 26°$ und 30°) und $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]ClO_4$ ($\Delta\varphi = 0°$), beide zeigen asymmetrische Dubletts bei 4.2 K und 20 mT (Abb. 17a und 8a), aber diese Dubletts sind sehr viel schärfer als das von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]Cl$, ($\Delta\varphi = 70°$, Abb. 21a). Demnach liegen die Eisen-Eisen-Abstände (2 nächste Eisennachbarn bei 10.670 Å und 10.409 Å, entsprechend, Abb. 39 und 37, Tab. 16) zwischen denen von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ und *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]Cl$ und ebenso das Relaxationsverhalten. In jedem Fall ist die Art des 4.2 K-Spektrums bei 20 mT konsistent mit der Anzahl der nächsten Eisennachbarn in einem Umkreis von etwa 14 Å.

Bei dem hier verwendeten Relaxationsmodell wurden bevorzugte Wege für Spin-Spin-Relaxation, die in einigen Fällen zum Verhalten beitragen könnten, nicht miteinbezogen.

Die spezifische Struktur von *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]ClO_4 ($\Delta\varphi = 26°$ und 30°) und von (TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]ClO_4 ($\Delta\varphi = 0°$) mit zwei strukturell leicht verschiedenen Fe-Zentren in der Einheitszelle erlauben auch eine alternative Interpretation der Asymmetrie in den Linienintensitäten der Dubletts bei 4.2 K und 20 mT (Anhang A): Eine Superposition von zwei leicht verschiedenen Quadrupoldubletts, jedes mit symmetrischen Linienintensitäten, was gleichbedeutend mit schneller Relaxation ist. In diesem alternativen Modell zum Anpassen von asymmetrischen Quadrupoldubletts, weisen die Komplexe mit Diederwinkeln von 0°, 19.5°, 26° und 30° bei 4.2 K und 20 mT ein Relaxationsverhalten auf, das sich in der Nähe des Grenzfalls der schnellen Relaxation befindet, die beiden Komplexe mit $\Delta\varphi = 70°$ und 73.1° zeigen bei 4.2 K und 20 mT ein intermediates Relaxationsverhalten und der Komplex mit $\Delta\varphi = 90°$ befindet sich bei 4.2 K und 20 mT im Grenzfall der langsamen Relaxation. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in diesem zweiten Fitmodell das Relaxationverhalten von schnell für kleine Diederinkel $\Delta\varphi$ zu intermediat für mittlere Werte von $\Delta\varphi$ zu langsamer Relaxation für $\Delta\varphi = 90°$ verändert.

Komplex	Raumg.	$\overrightarrow{r}_{Fe-Fe}$ (Å)	Anz.	Art des Spektrums	ω (s^{-1})
paral-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$)	*Pc*	9.540 10.128 12.150	2 2 2	scharf	$3.75 \cdot 10^8$ (schnell)
paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 26°$, $30°$)	*P2*$_1$	10.670 11.658 11.826	2 1 1	scharf, 2 ΔE_Q's [a)]	$1.42 \cdot 10^8$
[(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 0°$)	$P\overline{1}$	10.409 12.061 13.603	2 2 2	scharf, 2 ΔE_Q's [a)]	$0.81 \cdot 10^8$
[(OETPP)Fe(4-Me2NPy)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 70°$)	*Pna2(1)*	12.245 13.651 14.052	2 2 4	breit asymmetrisch	$0.58 \cdot 10^8$
perp-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 73.1°$)	*P2*$_1$	12.651 12.860 13.058	2 2 2	breit asymmetrisch	$0.47 \cdot 10^8$
perp-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 90°$)	*I-43d*	12.232 14.620 17.900	8 4 8	sechs Linien Muster	langsam

Tabelle 16: Anzahl und Abstände der nächsten Fe-Fe Nachbarn in den vermessenen Komplexen

[a] Überlagerung von ΔE_{Q1} und ΔE_{Q2}, d.h ohne Feld herrscht schnelle Relaxation vor.

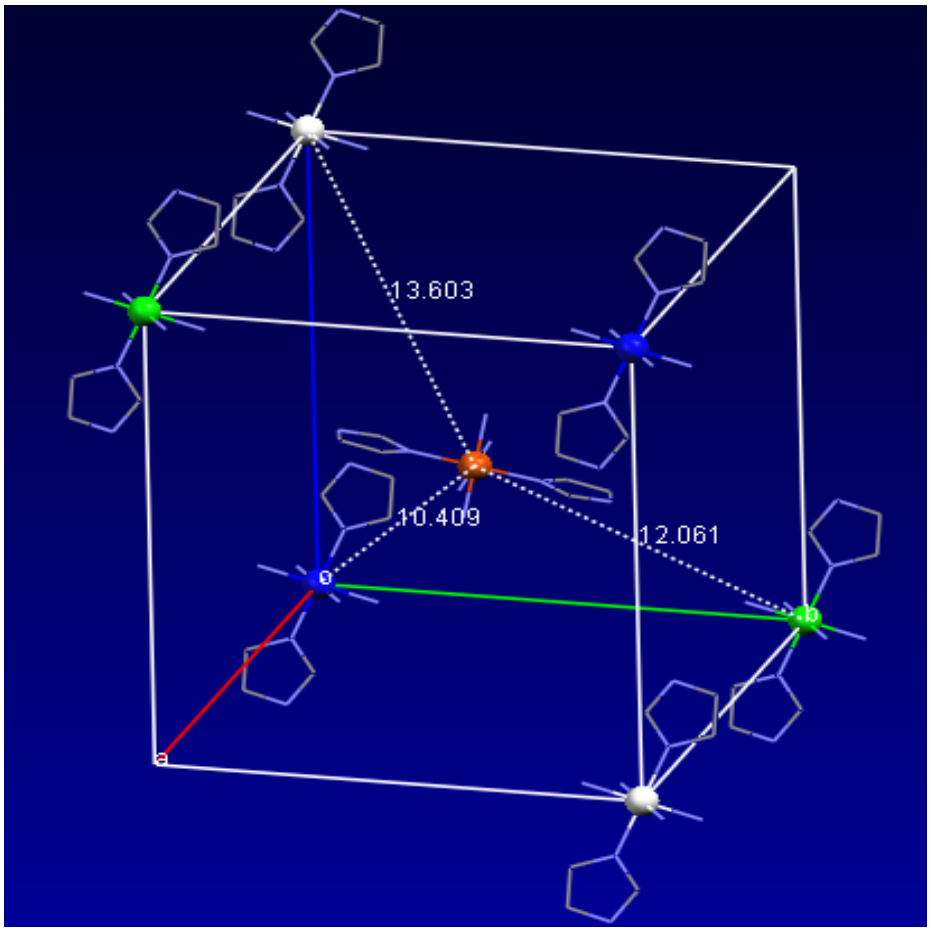


Abbildung 37: Einheitszelle von $[(\mathrm{TMP})\mathrm{Fe}(1\text{-}\mathrm{MeIm})_2]^+$ ($\Delta\varphi = 0°$) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: Jeweils 2 Fe Atome in einer Entfernung von 10.409 Å, 12.061 Å und 13.603 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

Im folgenden wurde versucht, das beobachtete Relaxationsverhalten der verschiedenen Komplexe mit mehreren Näherungen zu quantifizieren. Eine Bestimmung der Austauschwechselwirkung zwischen den Eisenzentren ist aufgrund der betrachteten Größe der Moleküle nicht möglich. Aus der Elektrodynamik kennt man den klassischen Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei magnetischen Dipolen $\overrightarrow{\mu}_1$ und $\overrightarrow{\mu}_2$ im Abstand $\overrightarrow{r}$:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3}[\overrightarrow{\mu}_1 \cdot \overrightarrow{\mu}_2 - \frac{3}{r^2}(\overrightarrow{\mu}_1 \cdot \overrightarrow{r})(\overrightarrow{\mu}_2 \cdot \overrightarrow{r})] \tag{109}$$

Es geht entscheidend der Abstand der Momente $|\overrightarrow{r}|$ und ihr Winkel zueinander ein. Dabei ist das magnetische Moment durch folgenden Ausdruck gegeben

$$\overrightarrow{\mu} = -g\mu_B \frac{\overrightarrow{S}}{\hbar}. \tag{110}$$

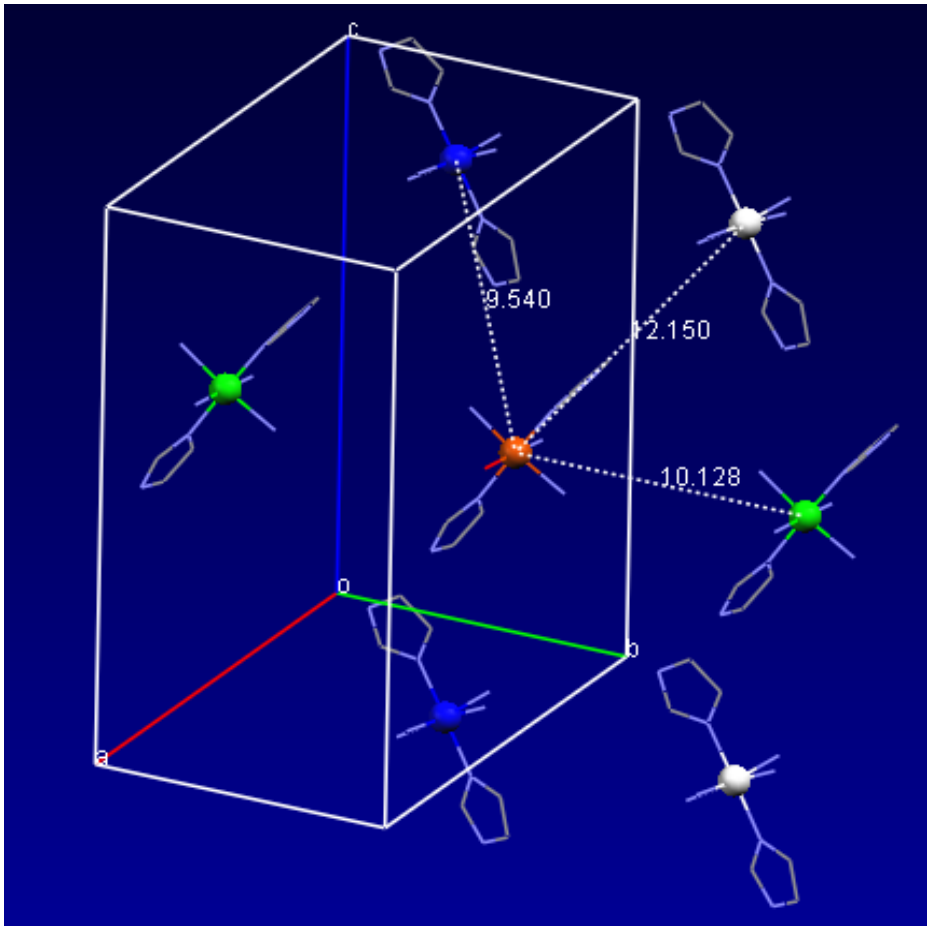


Abbildung 38: Einheitszelle von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: jeweils 2 Fe Atome in einer Entfernung von 9.540 Å, 10.128 Å und 12.150 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

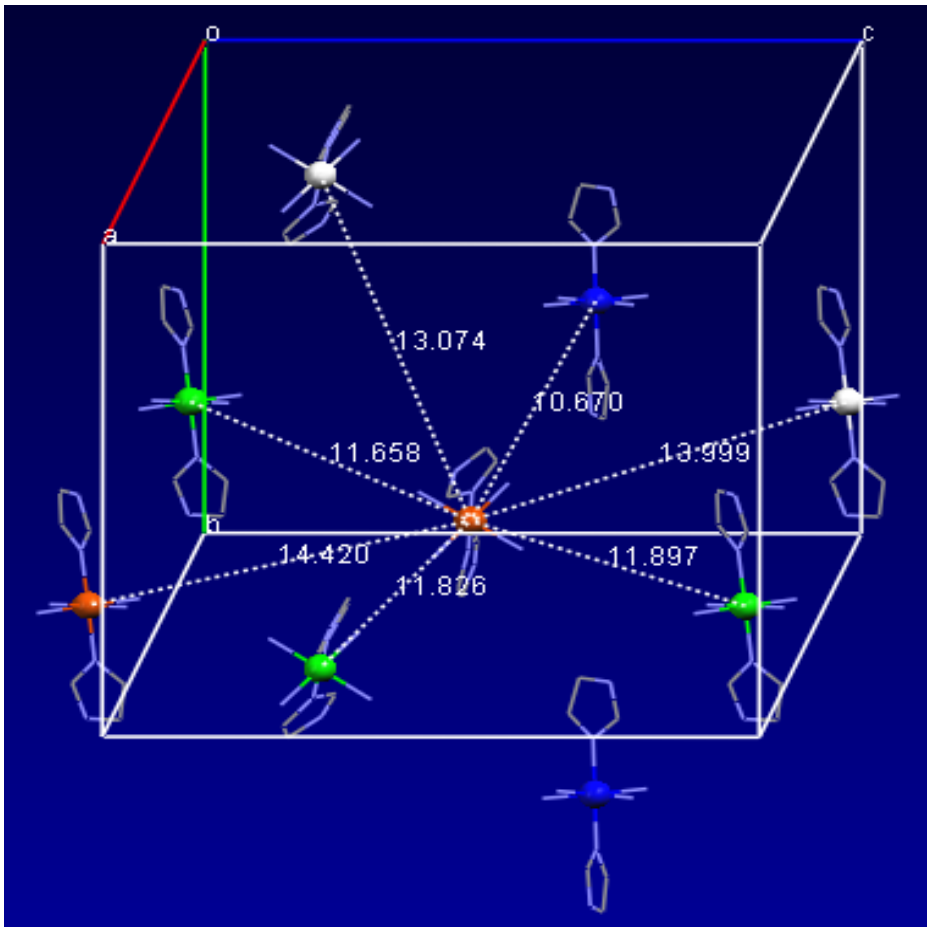


Abbildung 39: Einheitszelle von paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeIHm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und 30°) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: jeweils 2 Fe Atome in einer Entfernung von 10.670 Å, und weiteren Fe-Atomen in 11.658 Å, 11.826 Å, 11.897 Å, 13.074 Å, 13.999 Å und dem Eisenzentrum des zweiten Halbmoleküls der asymmetrischen Einheitszelle 14.420 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

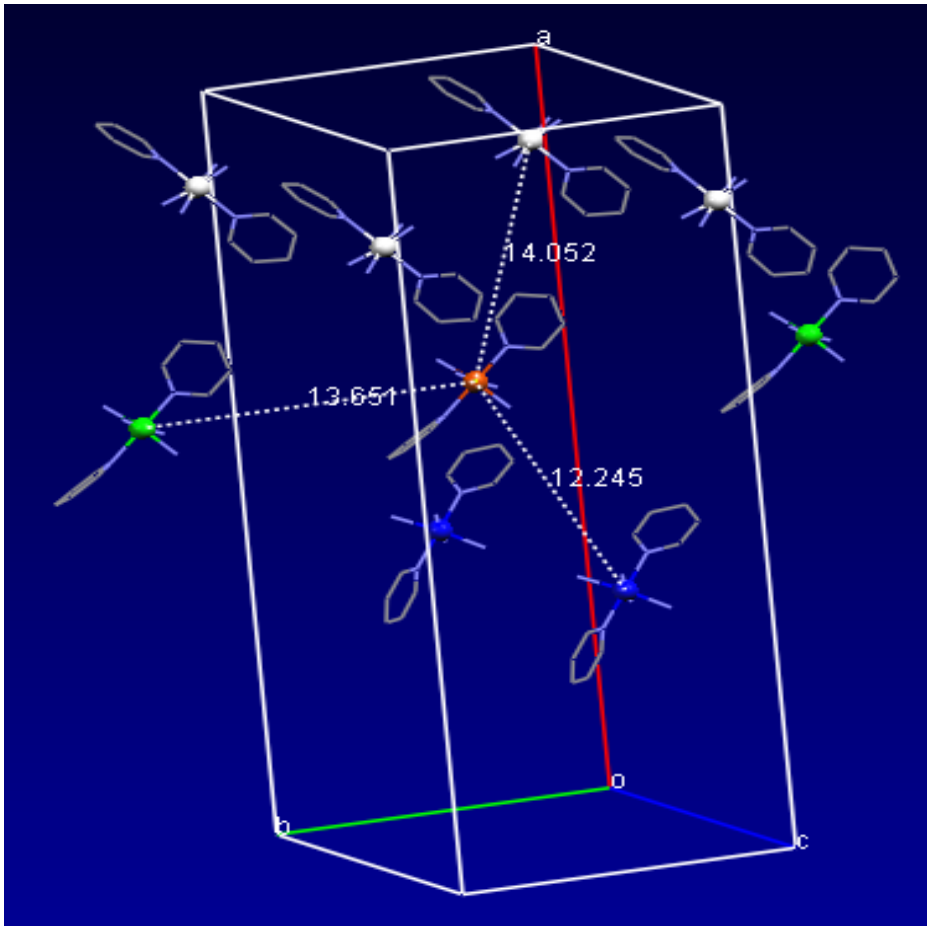


Abbildung 40: Einheitszelle von $[(\text{OETPP})\text{Fe}(4\text{-}\text{Me}_2\text{NPyI})_2]^+$ ($\Delta\varphi = 70°$) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: Jeweils 2 Fe Atome in einer Entfernung von 12.245 Å, und 13.651 Å und 4 Fe-Atomen in einer Entfernung von 14.052 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

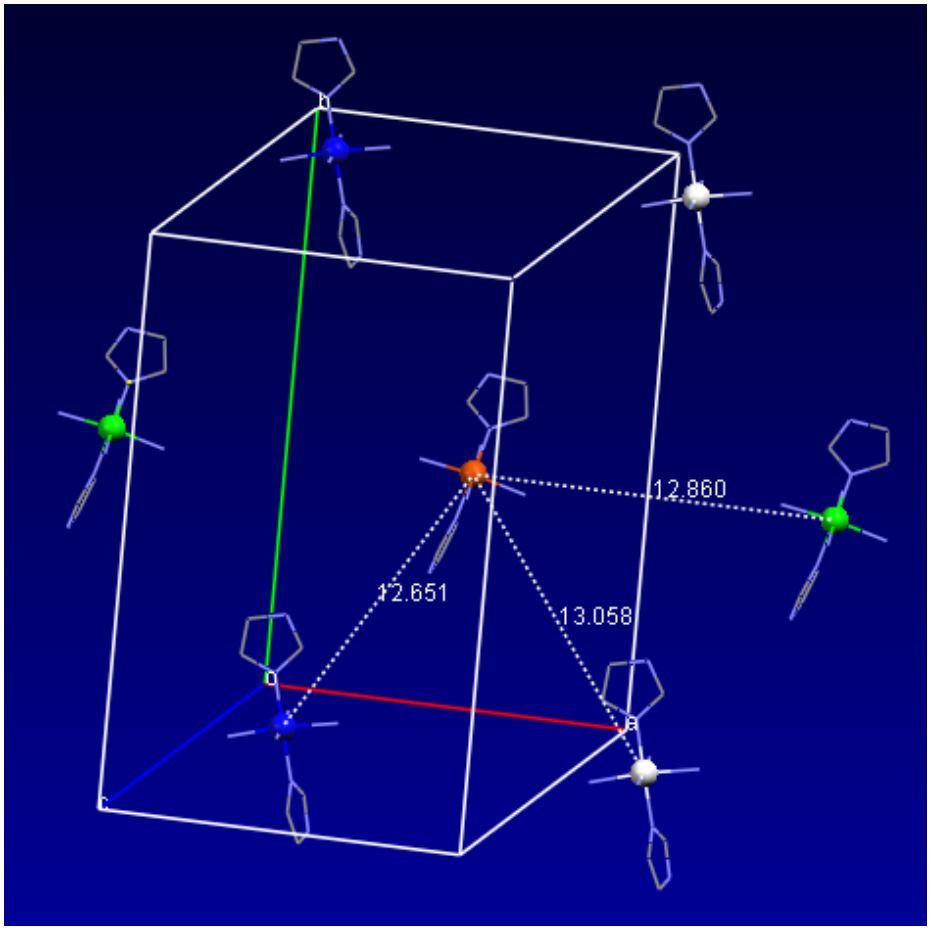


Abbildung 41: Einheitszelle von *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi$ = 73.1°) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: Jeweils 2 Fe Atome in einer Entfernung von 12.651 Å, 12.860 Å und 13.058 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

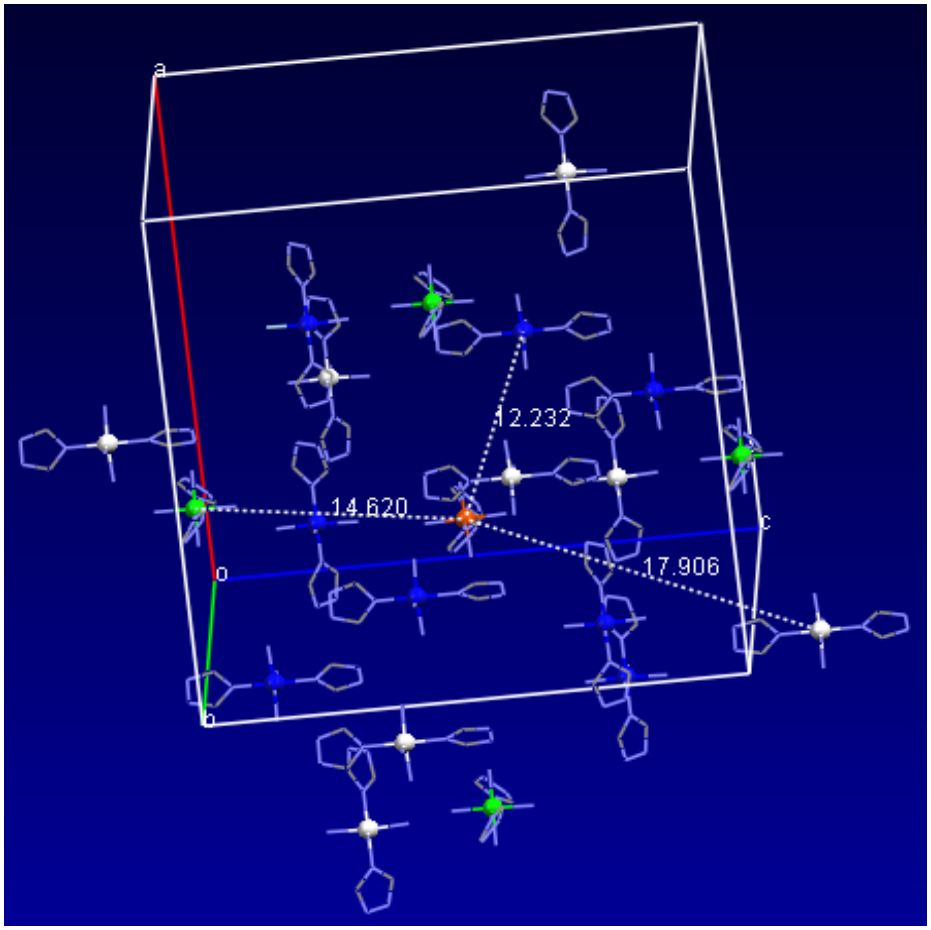


Abbildung 42: Einheitszelle von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 90°$) mit willkürlich gewähltem Eisenzentrum und benachbarten Eisenzentren: Jeweils 8 Fe Atome in einer Entfernung von 12.232 Å, 17.906 Å und 4 Eisenzentren in einer Entfernung von 14.620 Å. Eisenzentren in größerer Entfernung sind weggelassen worden.

Beim Anlegen eines (externen) Magnetfeldes richten sich die Spins parallel zur z-Achse (Hämnormale) aus, d.h. es gilt $B_z||g_z$. Da es sich auschliesslich um dreiwertige Eisenzentren im low-spin Zustand handelt, haben alle Eisenatome eines Komplexes das gleiche magnetische Moment. Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Gl. 109) ergibt sich mit $\overrightarrow{\mu}_1 \cdot \overrightarrow{\mu}_2 = |\overrightarrow{\mu}| \cdot |\overrightarrow{\mu}_2| = |\overrightarrow{\mu}|^2$ und $\overrightarrow{\mu}_1 \cdot \overrightarrow{r}_{1,2} = |\overrightarrow{\mu}_1| \cdot |\overrightarrow{r}_{1,2}| \cos\Theta$:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{1,2}^3} |\overrightarrow{\mu}|^2 (1 - 3\cos^2\Theta). \tag{111}$$

Der Winkel Θ bezeichnet die Abweichung des Verbindungsvektors $\overrightarrow{r}_{1,2}$ von der Magnetfeldrichtung. Das Quadrat des Absolutbetrages des magnetischen Momentes berechnet sich mit $|\overrightarrow{S}|^2 = S(S+1)\hbar = \frac{3}{4}\hbar^2$ und $|\overrightarrow{\mu}|^2 = (\sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2})^2$ zu

$$|\overrightarrow{\mu}|^2 = \frac{3}{4}\mu_B^2 (g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2). \tag{112}$$

In der Quantenmechanik führt die Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren

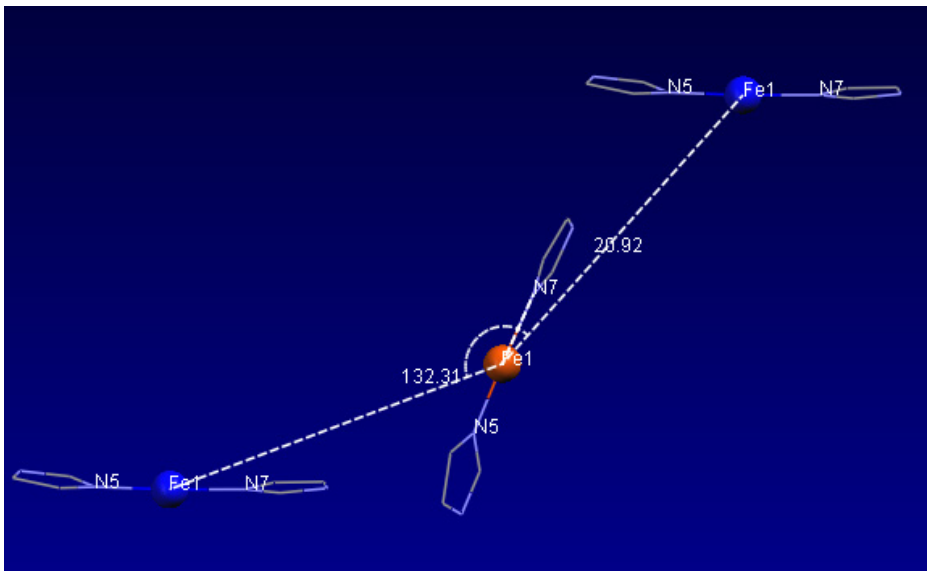


Abbildung 43: Anordnung (Abstände und Winkel) der nächsten Nachbarn (blau) zu einem willkürlich gewählten Eisenzentrum mit axialen Liganden (rot) des perp-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komlexes.

zu einer Zustandsänderung des betrachteten Systems mit einer gewissen Übergangswahrscheinlichkeit. In Situationen, wo die Übergangswahrscheinlichkeit nicht von der Zeit abhängt, wird sie durch eine Beziehung ausgedrückt, die als *Fermis Goldene Regel* bekannt ist. In allgemeinen Beziehungen hängt die Übergangswahrscheinlichkeit von der Stärke der Kopplung zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand eines Systems und von der Zahl der Wege, wie der Übergang (Dichte des Endzustandes) erfolgen kann, ab. In vielen physikalischen Situationen hat die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{i \longrightarrow f}$ die Form:

$$W_{i \longrightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \rho(E_f). \tag{113}$$

Dabei ist $\rho(E_f) = dn(E)/dE$ die Dichte des Endzustandes, M_{fi} das Übergangsmatrixelement $\langle\Psi_i|\widehat{H}|\Psi_f\rangle$, Ψ_i, Ψ_f die normierten Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes und $\widehat{H}$ der Hamilton-Operator der Wechselwirkung. Da das Übergangsmatrixelement M_{fi}, das den Hamilton-Operator der Wechselwirkung enthält, quadratisch in (113) eingeht, liegt es nahe, auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie in (111) für eine quantitative Abschätzung zu quadrieren. Es zeigt sich, dass eine Quantifizierung des Relaxationsverhaltens der sechs vermessenen Komplexe mit Diederwinkeln zwischen 0° und 90° durch den rein klassischen Ausdruck der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie (Gl. 109 bzw. 111 und Abb. 46) bzw. durch dessen Quadrat (Abb. 47) die Relaxationserscheinungen unzureichend beschreibt: In allen grafischen Darstellungen der abgeschätzten Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie (Abb. 44, 45, 46 und 47) zeigt *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ die größte Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren und *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ die geringste Wechselwirkung. Bei ersterem liegen die nächsten Fe-Atome 9.54 Å (Abb. 38) und bei letzterem 12.232 Å (Abb. 42) vom Ursprungseisenatom entfernt: Das wird auch durch die ermittelten Relaxationsraten aus den Mößbauer-Spektren bestätigt (Tab. 16). Bei den verbleibenden Komplexen wechselt die Lage der Kurven durch alle grafischen Darstellungen der Wechselwirkungsabschätzungen. Die beiden Komplexe, [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 0°$) und *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und 30°), weisen annähernd gleiche Abstände zwischen einem willkürlich gewählten Eisenzentrum und seinen nächsten Nachbarn (10.409 Å und 10.670 Å, Tab. 16) auf, so dass man einen ähnlichen Verlauf in Abb. 46 und 47 bzw. eine Wechselwirkungsenergie von gleicher Größenordnung erwarten würde. Bei dem [(OETPP)Fe(4-Me$_2$NPy)$_2$]$^+$- ($\Delta\varphi = 70°$) und *perp*-[(OETPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$-Komplex ($\Delta\varphi = 73.1°$) betragen die Abstände zum nächsten Eisenzentrum 12.245 Å bzw. 12.651 Å, was im Bereich des Abstandes von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ liegt, so dass alle Kurven der drei Komplexe nahe beieinander liegen sollten. In Abbildung 46 nähert sich die Kurve von [(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ der von *paral*-[(TMP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$) an und die Kurve von *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ liegt energetisch zu tief. Die quadrierte Darstellung der klassischen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Dipolen (Abb. 47) führt nur zu einer geringfügigen qualitativen Verbesserung der Kurven, wobei der Verlauf von *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ noch immer im Bereich des Grenzfalles der langsamen Relaxation liegt. Eine einfachere Abschätzung der Wechselwirkungsenergie, in die nur der Abstand und die Lage der Eisenzentren zueinander eingeht, liefert eine wesentliche Verbesserung (Abb. 44 und 45). Die qualitativ beste Darstellung zwischen der Wechselwirkungsenergie und dem Spin-Spin-Relaxationsverhalten wird durch die alleinige Berücksichtigung der Anzahl der nächsten Nachbarn im jeweiligen Abstand r erreicht. Es ist eine klare Trennung zwischen den Komplexen mit einem schnellen und langsameren Relaxationsverhalten zu erkennen. Die Diskrepanz, dass die Kurve der beiden (TMP)-Komplexe nicht so dicht wie erwartet beieinander liegen, zeigt die Schwierigkeit, ein so komplexes Phänomen, wie die Relaxation, klassisch bzw. halbklassisch zu erfassen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass ein Anwachsen des Diederwinkels zu einer Zunahme der Relaxationrate führt.

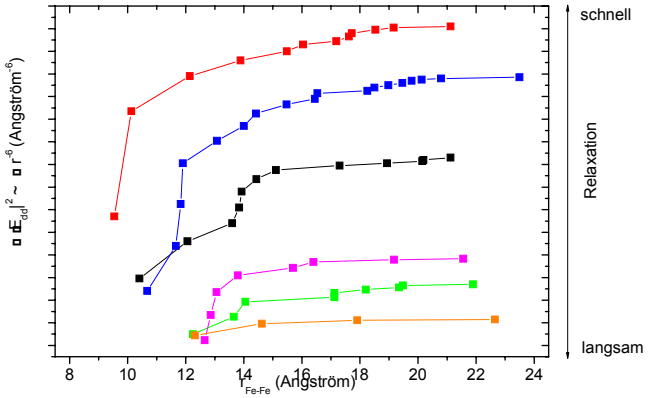


Abbildung 44: Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge zwischen einem Eisenzentrum und seinen nächsten Nachbarn unter Berücksichtigung des Abstandes r der folgenden Komplexe mit Diederwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 26° und 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange).

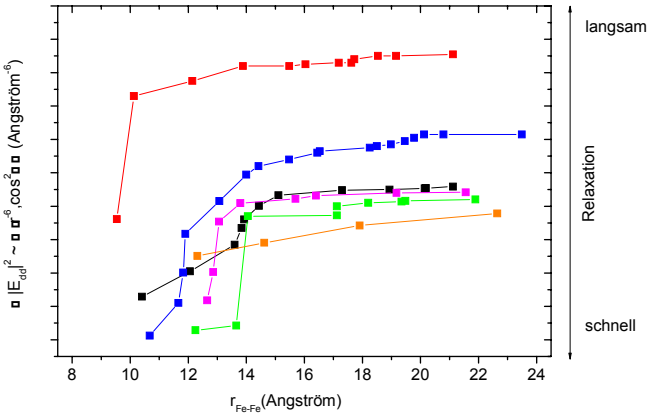


Abbildung 45: Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge zwischen einem Eisenzentrum und seinen nächsten Nachbarn unter Berücksichtigung des Abstandes r und der Orientierung unter dem Winkel Θ zum nächsten Nachbarn der folgenden Komplexe mit Diederwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 26° und 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange).

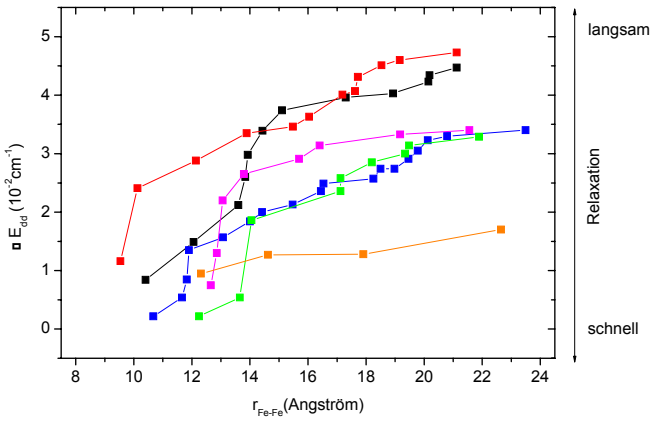


Abbildung 46: Abgeschätzte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge zwischen einem willkürlich gewählten Eisenzentrum (Gl. 111) und seinen nächsten Nachbarn der folgenden Komplexe mit Diederwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 26° und 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange).

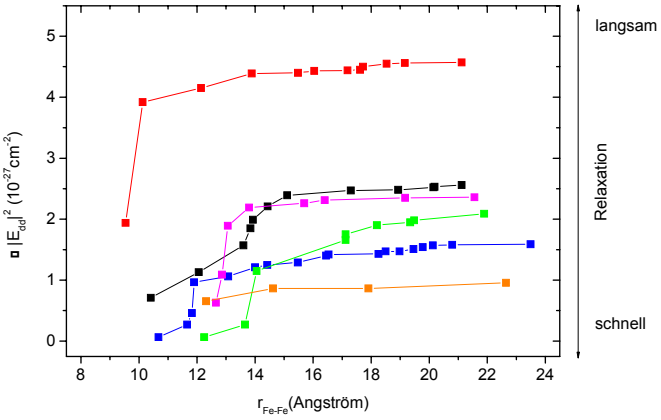


Abbildung 47: Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge zwischen einem willkürlich gewählten Eisenzentrum (Gl. 111) und seinen nächsten Nachbarn der folgenden Komplexe mit Diederwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 26° und 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange).

6 Quantenchemische Rechnungen an mehreren Modellkomplexen

Die spektroskopischen Daten der in den vorigen Kapiteln und anderer in diesem Kapitel diskutierten Modellkomplexe ermöglichen eine Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Komplexe im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie. Obwohl das Ligandenfeld-Modell nur ein sehr vereinfachtes Bild der realen elektronischen Struktur ermöglicht, gibt sie ein umfassendes Bild, das mit experimentellen Beobachtungen konsistent ist. Ein mehr realistisches Bild der elektronischen Struktur ist im Rahmen der Molekülorbitale gegeben. Der Vorteil von diesem Ansatz besteht darin, prinzipiell die elektronische Struktur und die spektroskopischen Daten der Moleküle aus ihrer geometrischen Struktur zu gewinnen. Im nächsten Kapitel werden die aus DFT-Rechnungen erhaltenen Molekülorbitale und elektrischen Feldgradienten am Eisenzentrum der Modellkomplexe vorgestellt. Alle Berechnungen basieren auf den Röntgenstrukturen. Es wäre interessant, weitere Berechnungen an den Modellkomplexen durchzuführen, um deren geometrische Struktur zu optimieren. Aber ohne Beachtung der kristallinen Umgebung ist es nicht möglich, die Orientierung der axialen Liganden zu reproduzieren. Sogar Berechnungen für die vollständige Einheitszelle, die momentan zu aufwendig wären, würden die gemessenen Diederwinkel der axialen Ligandenebenen wahrscheinlich nicht genau wiedergeben. Des Weiteren wurde das Konzept von kontinuierlichen Symmetriemaßen [8, 64] angewendet, um die Verzerrung des zentralen FeN_6-Oktaeders mit den spektroskopischen Parametern und den Orbitalenergien zu korrelieren.

6.1 Dichtefunktionalrechnungen

Die berechnete elektronische Struktur aller in dieser Arbeit betrachteten Komplexe zeigt nahezu den selben Aufbau wie die in Abb. 48 bzw. 55 gezeigte Struktur von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (Komplex **2**). Eine Energielücke von 2.5 eV trennt besetzte und unbesetzte Orbitale. Die Molekülorbitale, die überwiegend Fe(3d)-Charakter haben, sind in zwei Niveaus aufgeteilt, bezeichet nach der irreduziblen Darstellung t_{2g} und e_g der Okataeder O_h. Wegen der Abweichung von der Oktaedersymmetrie sind t_{2g} und e_g-Orbitale in zwei Unterniveaus aufgespalten. Die e_g-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} in dem Koordinatensystem, wo die Porphyrinstickstoffe auf der x- und y -Achse liegen), sind in einer d^5 low-spin Konfiguration unbesetzt, sowohl für den Majoritäts- (α) als auch für den Minoritätsspin (β). Die t_{2g}-Orbitale (d_{xy}, d_{xz} und d_{yz}) sind besetzt: 3 Orbitale mit α-Spin und 2 Orbitale mit β-Spin. Zwischen den Molekülorbitalen mit Fe(3d)-Charakter sind zusätzliche nicht-bindende oder schwach anti-bindende Ligandenorbitale zu finden. Das bedeutet, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) nicht notwendigerweise Fe(3d)-Orbitale sind, obwohl sie oft beträchtliche Beimischungen von metallischen Atomorbitalen haben (zum Vergleich beispielsweise die Veranschaulichung von α- und β-HOMO und LUMO von Komplex **2** (Abb. 49 bis 52).

Bedenkt man, dass der Diederwinkel zwischen den axialen Ligandenebenen $\Delta\varphi$ spektroskopische Parameter wie die g-Werte und den elektrischen Feldgradienten beeinflusst, sollte dies in einem Orbitalenergieschema, speziell in einem

der Fe(3d)-Orbitale, betrachtet werden. In Abb. 53 und 54 sind die berechneten Energien (B3LYP, FeN_6-Kern mit dem TZV - und die anderen Atome mit 3-21G Basissatz) jener Molekülorbitale, die hauptsächlich Fe(3d)-Charakter aufweisen, in Abhängigkeit von $\Delta\varphi$ dargestellt. Überraschenderweise ergeben die B3LYP Berechnungen ein d_{xy}-Orbital als Minoritätsspin LUMO für die Komplexe **1a**, **1b**, **2** und **3b**, wobei die anderen Komplexe d_π-Charakter zeigen. Das ist gegensätzlich zur Interpretation der experimentellen Daten, die für alle zweifach mit Imidazolen ligandierten Ferrihämkomplexe ein d_π-LUMO unabhängig von $\Delta\varphi$ zeigen [7, 114, 118, 129]. Die Nichtübereinstimmungen zwischen den Berechnungen mit B3LYP und PBE Funktional ist nicht so bedeutend, wie es auf den ersten Blick erscheint, wenn man bedenkt, wie der orbitale Charakter bestimmt wurde: Jedem Molekülorbital ist ein Atomorbital zugewiesen, dass zu diesem am Stärksten beiträgt. Es ist in der grafischen Darstellung von Beispielorbitalen in Abb. 53 und 54 zu sehen. Eine solche Zuweisung wird weniger bedeutsam, wenn die Orbitale eine Mischung von vorwiegend einem Anteil aufweisen. Kleine Änderungen der individuellen Beiträge können eine Änderung des orbitalen Charakters in solchen Diagrammen bewirken, wie dem in Abb. 54. Eine Überprüfung der berechneten Orbitalenergien der fünf Fe(3d)-Orbitale aller in dieser Arbeit betrachteten Komplexe führt zu der Schlußfolgerung, dass die Aufspaltung der Orbitalenergien nicht von der Orientierung der axialen Ligandenebenen abhängt. Der Vergleich der Orbitalenergien der Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten am Porphyrin aber mit ähnlichem Winkel zeigt, dass die Energien der Fe(3d)-Orbitale mehr vom Porphyrin-Substituenten als von $\Delta\varphi$ abhängen. Im Gegensatz dazu zeigen die im Rahmen des Oosterhuis-und-Lang-Modells berechneten Ligandenfeld-Aufspaltungen (Kap. 5) eine Abhängigkeit von $\Delta\varphi$. Es zeigt sich, dass beide Modelle (Ligandenfeld-Modell und Molekülorbitale) nur einen begrenzten Bereich der elektronischen Struktur erfolgreich beschreiben können.

Am Beispiel von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (Komplex **2**) wurde der Einfluß der gewählten Basis auf die berechnete Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und den Asymmetrieparameter η untersucht. Die kleinste Basis, die verwendet wurde, ist die 3-21G Basis [148] zusammen mit zwei unterschiedlichen Funktionalen, B3LYP und PBE. In weiteren Berechnungen wurde der Basissatz vergrößert durch die Verwendung von Ahlrichs triple-ζ-Valence Basis (TZV) [149, 150] für das Eisenion (i), den zentralen FeN_6-Oktaeder (ii), für den zentralen FeN_6-Oktaeder und die benachbarten Stickstoffatome (2. Koordinationssphäre) (iii), für den zentralen FeN_6-Oktaeder und die benachbarten Stickstoffatome und deren benachbarte Kohlenstoffatome (3. Koordinationssphäre) (iv) und schliesslich für das ganze Molekül (v). Der Vergleich der berechneten Parameter (Abb. 62 und Tab. 18) demonstriert, dass ΔE_Q (und in einem geringen Maße auch η) bedeutend von der Wahl der Basis für das Eisenion und seine benachbarten Stickstoffe abhängt. Der Basissatz für die weiter vom Eisenion entfernten Atome scheint weniger Einfluss auf die berechneten Parameter zu haben. Es ist interessant anzumerken, dass der Unterschied der berechneten Werte von ΔE_Q und η der Funktionale B3LYP und PBE abnimmt mit größer werdendem Basissatz. Der Vergleich zwischen experimentellen Mößbauer-Parametern und Diederwinkeln der axialen Ligandenebenen ist durch die begrenzte Anzahl an Komplexen, für die beide, experimentelle Mößbauer-Parameter und eine Kristallstruktur vorhanden sind, ein wenig beeinträchtigt. Deshalb wurden berechnete Mößbauer-Parameter mit angegeben, wobei die begrenzte Genau-

igkeit zu berücksichtigen ist. Es scheint, dass fast planare axiale Liganden zu einem kleinen Asymmetrieparameter führen, wobei für fast senkrecht zueinander orientierte axiale Ligandenebenen kleine und große Asymmetrieparameter beobachtet und berechnet worden sind. Im Falle von großen Diederwinkeln der axialen Ligandenebenen scheint die Orientierung der axialen Ligandenebenen zu den Stickstoffen der Porphyrinebene wichtig zu sein. Die Hauptachse des aus DFT-Rechnungen mit den Funktionalen B3LYP und PBE gewonnenen EFG-Tensors zeigt entweder aus der Porphyrinebene heraus (*out-of-plane, OOP*) oder in die Porphyrinebene hinein (*in-plane, IP*) (Abb. 65 und Tab. 18). Nur für den *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$, Komplex **2**) folgen unterschiedliche Orientierungen der Hauptachse des EFG-Tensors aus den Berechnungen mit B3LYP (*OOP*) und PBE (*IP/OOP*) (Tab. 18). [(OETPP)Fe(1-BzIm)$_2$]$^+$ ist der einzige Komplex, für den die Berechnungen mit B3LYP und PBE dieselbe Orientierung der EFG-Hauptachse (IP) ergeben. Die Komplexe **1a**, **2**, **13** und **14** weisen einen kleinen Asymmetrieparameter (B3LYP, Tab. 18) und eine EFG-Hauptachse auf, die außerhalb der Porphyrinebene liegt (*OOP*). Mit einem größer werdenden Asymmetrieparameter nimmt auch die in der Porphyrinebene gelegene Komponente zu (Tab. 18). Der größte Teil der Komplexe weist einen EFG-Tensor auf, dessen Hauptachse in der Porphyrinebene liegt (*IP*) (Tab. 18).

Die atomaren Ladungen des Eisenions, wie sie durch die Quantentheorie der Atome und Moleküle (QTAIM) definiert ist, wurden für alle Komplexe mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz III berechnet (Tab. 19). Bis auf den [(OETPP)Fe(2-MeIm)$_2$]$^+$ Komplex (**14**), der ein wenig herausfällt, liegen die berechneten atomaren Ladungen der anderen Komplexe zwischen 1.5 und 1.6 a.u. Der Unterschied der atomaren Eisenladungen scheint von dem Typ der axialen Liganden und der Substituenten am Porphyrin abzuhängen. Es konnte keine Korrelation zwischen der Orientierung der axialen Ligandenebenen und der Ladung des Eisens festgestellt werden. Zumindest scheinen im Rahmen der Genauigkeit der Berechnungen Änderungen von $\Delta\varphi$ sich nicht auf die Ladung des Eisenions auszuwirken.

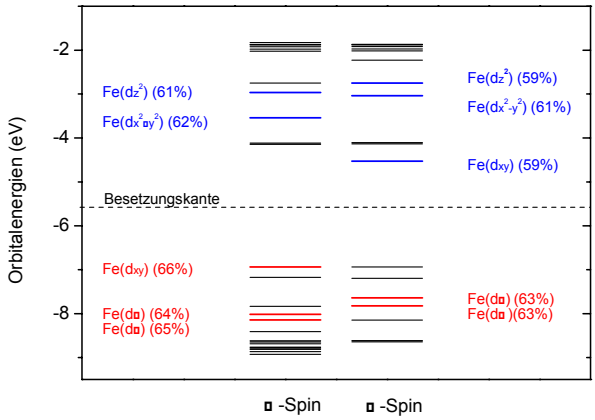


Abbildung 48: Molekülorbitalschema (B3LYP) von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi$ = 19.5°). Der angegebene Prozentsatz der anteiligen Fe-AOs bezieht sich auf die Gesamtzahl der Fe(3d)-Beimischungen. Dabei entsprechen die rot hervorgehobenen MOs den mit 3d- Elektronen besetzten und die blau hervorgehobenen MOs den unbesetzten Orbitalen.

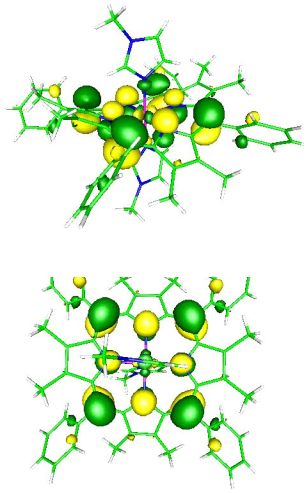


Abbildung 49: Mit B3LYP erhaltenes α-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi$ = 19.5°), das dem $3d_{xy}$-Fe(α)-Elektron zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

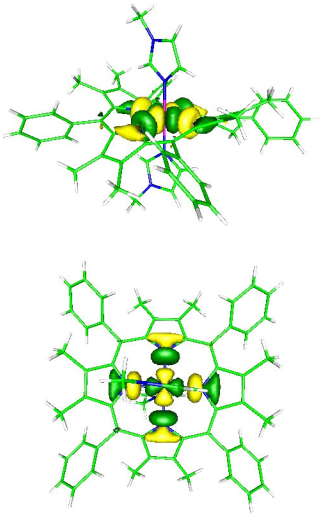


Abbildung 50: Mit B3LYP erhaltenes α-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das dem $3d_{x^2-y^2}$-Fe(α)-Elektron zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

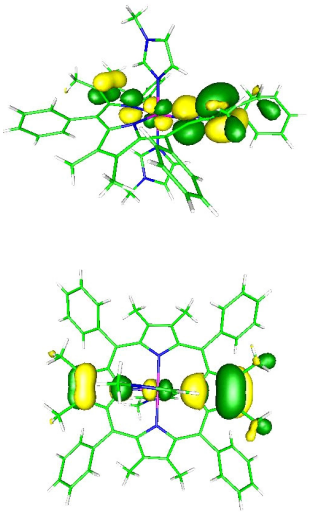


Abbildung 51: Mit B3LYP erhaltenes β-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das einem der beiden $3d_\pi$-Fe(β)-Elektronen zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

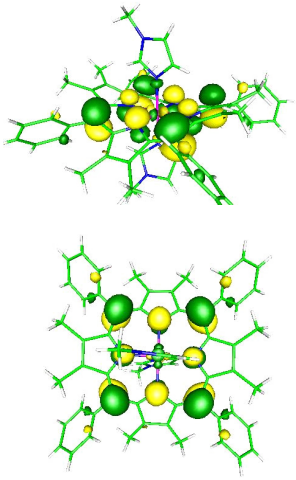


Abbildung 52: Mit B3LYP erhaltenes β-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das dem beiden 3d$_{xy}$-Fe(β)-Elektron zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

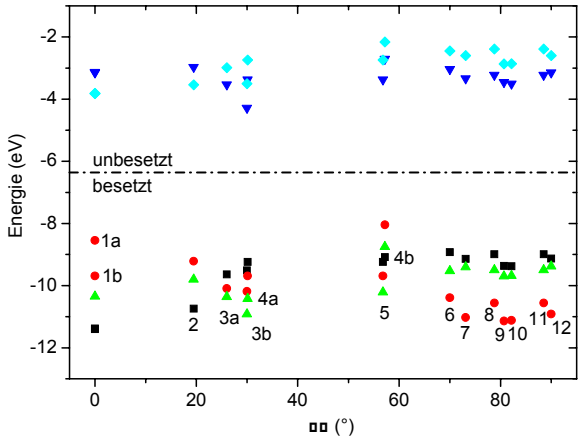


Abbildung 53: Mit dem B3LYP-Funktional (FeN$_6$-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema (d$_{xz}$ (roter Kreis), d$_{xy}$ (schwarzes Quadrat), d$_{yz}$ (grünes Dreick, Spitze oben), d$_{z^2}$ (blaues Dreick, Spitze unten), d$_{x^2-y^2}$ (türkise Raute)) der α-Elektronen der Fe(III)-Komplexe im low-spin Zustand mit verschiedenen axialen Liganden und Diederwinkeln.

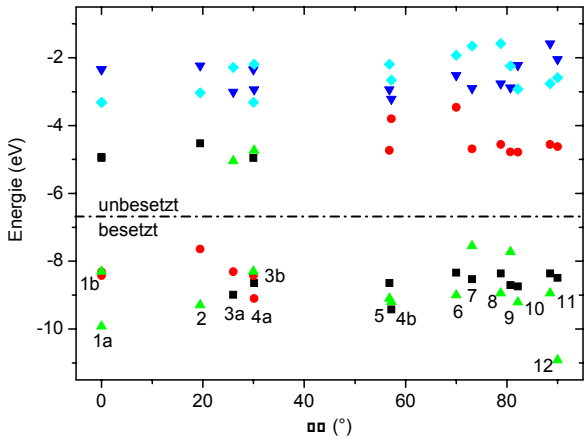


Abbildung 54: Mit dem B3LYP-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema (d_{xz} (roter Kreis), d_{xy} (schwarzes Quadrat), d_{yz} (grünes Dreick, Spitze oben), d_{z^2} (blaues Dreick, Spitze unten), $d_{x^2-y^2}$ (türkise Raute)) der β-Elektronen der Fe(III)-Komplexe im low-spin Zustand mit verschiedenen axialen Liganden und Diederwinkeln.

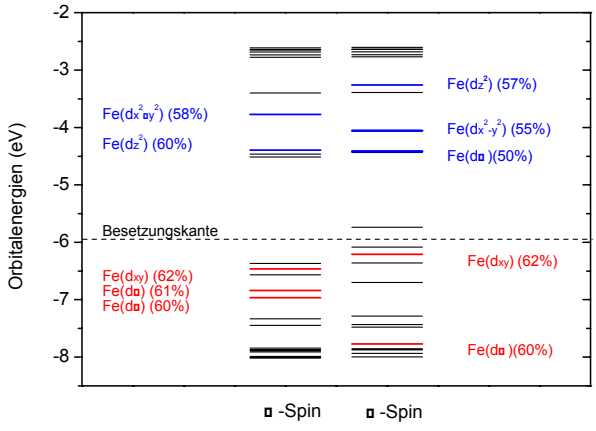


Abbildung 55: Molekülorbital(MO)schema (PBE) von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). Der angegebene Prozentsatz der anteiligen Fe-AOs bezieht sich auf die Gesamtzahl der Fe(3d)-Beimischungen. Dabei entsprechen die rot hervorgehobenen MOs den mit 3d- Elektronen besetzten und die blau hervorgehobenen MOs den unbesetzten Orbitalen.

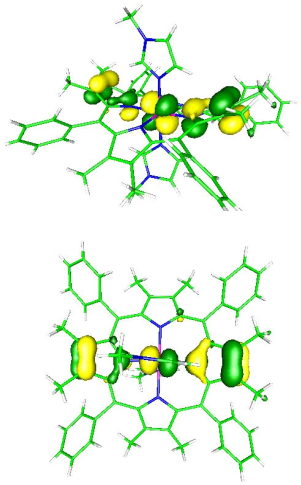


Abbildung 56: Mit PBE erhaltenes α-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das einem der beiden $3d_\pi$-Fe(α)-Elektronen (d_{xz} oder d_{yz}) zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

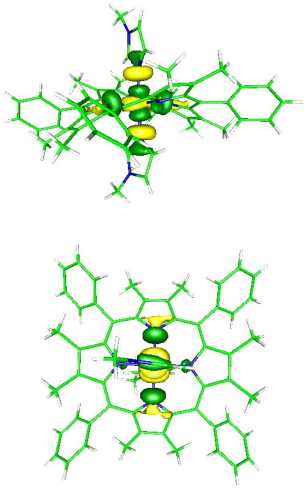


Abbildung 57: Mit PBE erhaltenes α-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das dem $3d_{z^2}$-Fe(α)-Elektron zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

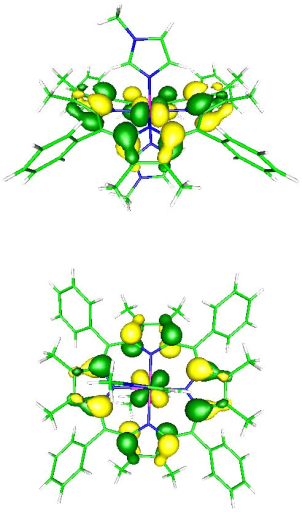


Abbildung 58: Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das dem $3d_{xy}$-Fe(β)-Elektron zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

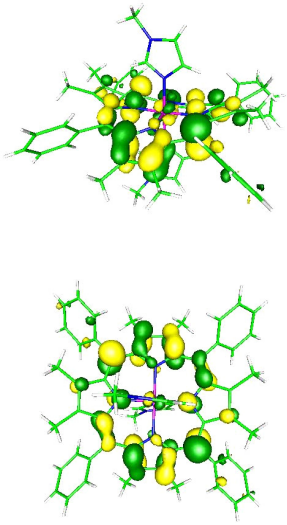


Abbildung 59: Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$), das einem der beiden $3d_\pi$-Fe(β)-Elektronen (d_{xz} oder d_{yz}) zugewiesen wurde: Draufsicht (unten) und Seitenansicht (oben).

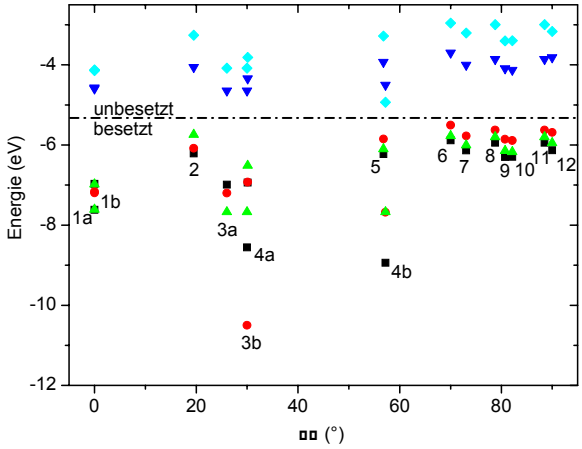


Abbildung 60: Mit dem PBE-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema (d_{xz} (roter Kreis), d_{xy} (schwarzes Quadrat), d_{yz} (grünes Dreieck, Spitze oben), d_{z^2} (blaues Dreieck, Spitze unten), $d_{x^2-y^2}$ (türkise Raute)) der α-Elektronen der Fe(III)-Komplexe im low-spin Zustand mit verschiedenen axialen Liganden und Diederwinkeln.

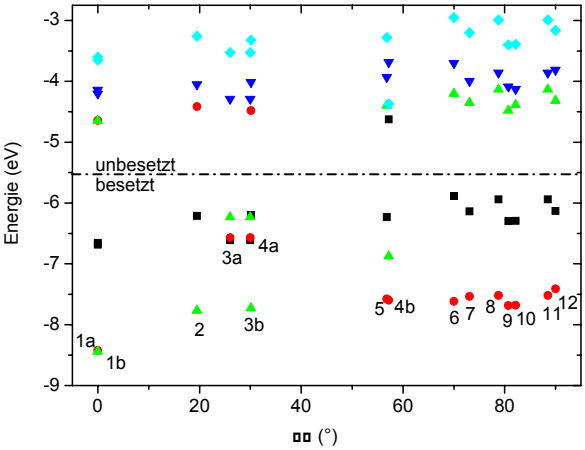


Abbildung 61: Mit dem PBE-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema (d_{xz} (roterer Kreis), d_{xy} (schwarzes Quadrat), d_{yz} (grünes Dreick, Spitze oben), d_{z^2} (blaues Dreieck, Spitze unten), $d_{x^2-y^2}$ (türkise Raute)) der β-Elektronen der Fe(III)-Komplexe im low-spin Zustand mit verschiedenen axialen Liganden und Diederwinkeln.

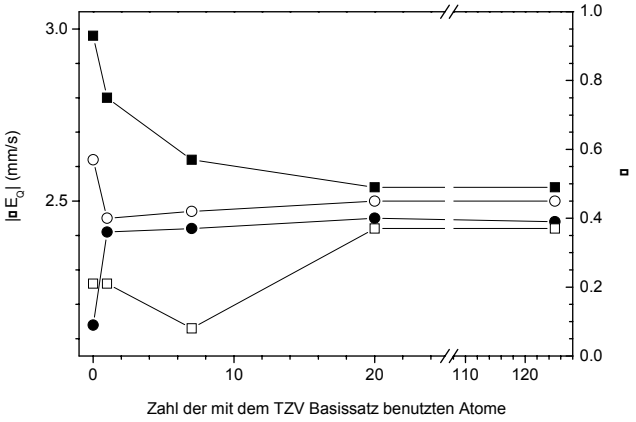


Abbildung 62: Mit B3LYP (■,□) und PBE (•,○) berechnete Werte für ΔE_Q (linke Achse, volle Symbole) und η (rechte Achse, hohle Symbole) (Tab. 17) von paral-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$. Es wurden mehrere Kombinationen von Basissätzen verwendet, wie im Text erklärt. Auf der x-Achse ist die Anzahl der Atome aufgetragen, die mit dem TZV Basissatz verwendet wurden.

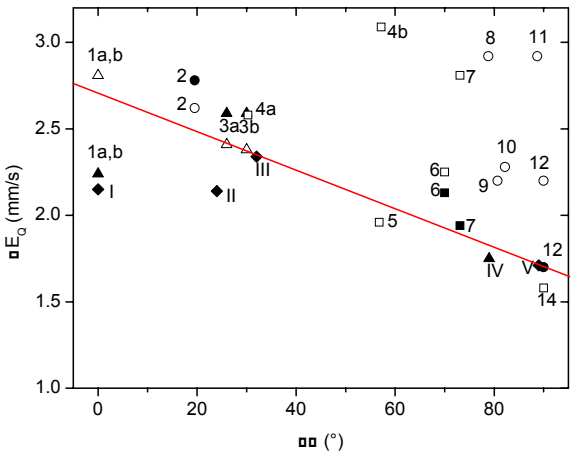


Abbildung 63: Experimentelle - (gefüllte Symbole) und berechnete Werte (ungefüllte Symbole) der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen. Das B3LYP-Funktional wurde zusammen mit dem Basissatz I/III für alle Berechnungen verwendet. Die Komplexe sind so bezeichnet wie in Tab. 18.

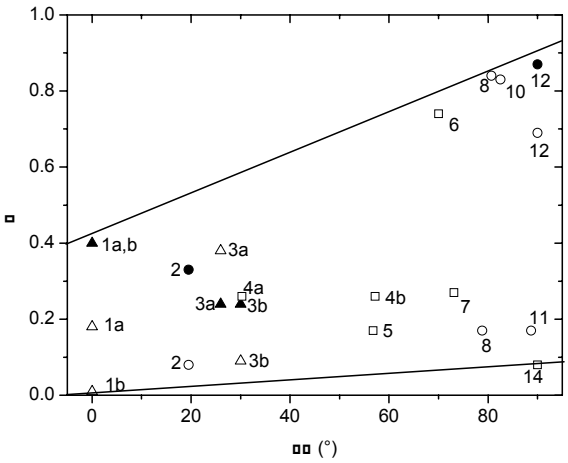


Abbildung 64: Experimentelle - (gefüllte Symbole) und berechnete Werte (ungefüllte Symbole) Asymmetrieparameter η in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen. Das B3LYP-Funktional wurde zusammen mit dem Basissatz I/III für alle Berechnungen verwendet. Die Komplexe sind so bezeichnet wie in Tab. 18. Die durchgezogenen Linien dienen als Führung für die Augen.

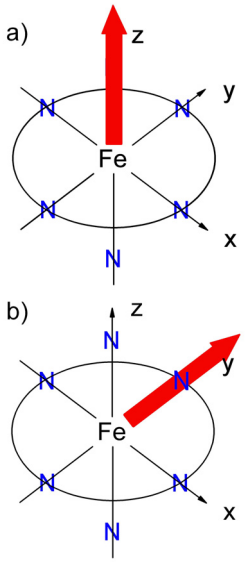


Abbildung 65: Die Hauptachse des berechneten (DFT) EFG-Tensors (roter Pfeil) zeigt entweder aus der Porphyrinebene (out-of-plane, OOP) heraus (a) oder liegt in der Porphyrinebene (b) (in-plane, IP).

Funktional	Basissatz	benutzt für	ΔE_Q(mm/s)	η
BP86	3-21G	ganzes Molekül	2.13	0.56
PBE	3-21G	ganzes Molekül	2.14	0.57
PBE	TZV 3-21G	einzelnes Fe-Atom verbleibende Atome	2.41	0.40
PBE	TZV 3-21G	FeN_6-Kern verbleibende C- und H-Atome	2.42	0.42
PBE	TZV 3-21G	FeN_6C_{12} verbleibende C- und H-Atome	2.45	0.45
PBE	TZV	ganzes Molekül	2.44	0.45
B3LYP	6-311G	ganzes Molekül	3.22	0.27
B3LYP	3-21G	ganzes Molekül	2.98	0.21
B3LYP	TZV 3-21G	einzelnes Fe-Atom verbleibende Atome	2.80	0.21
B3LYP	TZV 3-21G	FeN_6-Kern verbleibende C- und H-Atome	2.62	0.08
B3LYP	TZV 3-21G	FeN_6C_{12} verbleibende C- und H-Atome	2.54	0.37
B3LYP	TZV	ganzes Molekül	2.54	0.37
Experimenteller	Wert	-	2.78	0.40

Tabelle 17: Vergleich der Parameter aus den DFT-Berechnungen mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen für paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (19.5°).

	Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	B3LYP $\lvert\Delta E_Q\rvert$ / η	PBE $\lvert\Delta E_Q\rvert$ / η	O. L. $\lvert\Delta E_Q\rvert$ / η	Exp. $\lvert\Delta E_Q\rvert$ / η	EFG-Hauptachse B3LYP / PBE [d)]	
1a	$[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	0 [72]	2.81 / 0.18	2.11 / 0.57	3.57 / 0.07	2.24 / 0.40[a)]	OOP / **OOP**, IP	
1b	$[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	0 [72]	2.81 / 0.01	1.92 / 0.70	3.57 / 0.07	2.24 / 0.40[a)]	OOP / **OOP, IP**	
2	*paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	19.5 [123]	2.62 / 0.08	2.42 / 0.42	3.55 / 0.02	2.78 / 0.33	OOP / **IP**, OOP	
3a	*paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$	26 [119]	2.32 / 0.36	2.42 / 0.42	3.81 / 0.03	2.59 / 0.24[a)]	**IP**, OOP / **OOP, IP**	
3b	*paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$	30 [119]	2.80 / 0.09	2.42 / 0.42	3.81 / 0.03	2.59 / 0.24[a)]	**OOP**, IP / **OOP**, IP	
4a	$[(OETPP)Fe(HIm)_2]^+$	30.1 [135]	2.58 / 0.26	2.25 / 0.42	3.62 / 0.05	-	**IP**, OOP / **IP**, OOP	

	Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	B3LYP ΔE_Q / η	PBE ΔE_Q / η	O. L. ΔE_Q / η	Exp. ΔE_Q / η	EFG-Hauptachse B3LYP / PBE[d)]	
4b	$[(OETPP)Fe(HIm)_2]^+$	57.2 [135]	3.09 / 0.16	2.09 / 0.72	-[b)]	-	**IP**, OOP / **IP**, OOP	
5	$[(OETPP)Fe(1\text{-}BzIm)_2]^+$	56.8 [135]	1.96 / 0.17	2.09 / 0.07	3.27 / 0.14	-	IP / IP	
6	$[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	70 [123]	2.25 / 0.74	2.19 / 0.84	2.92 / 0.28	2.13 / 0.63	**OOP**, IP / **OOP**, IP	
7	*perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	73.1 [123]	2.81 / 0.27	2.41 / 0.48	3.07 / 0.23	3.07 / 0.23	**IP**, OOP / **IP**, OOP	
8	A: $[(OMTPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	78.8 [123]	2.92 / 0.17	2.55 / 0.42	-[c)]	-	**IP**, OOP / **IP**, OOP	
9	D: $[(OMTPP)Fe(2\text{-}MeHIm)_2]^+$	80.7 [123]	2.20 / 0.84	2.12 / 0.96	-[c)]	-	**OOP**, IP / **OOP**, IP	

	Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	B3LYP ΔE_Q / η	PBE ΔE_Q / η	O. L. ΔE_Q / η	Exp. ΔE_Q / η	EFG-Hauptachse B3LYP / PBE[d)]	
10	C: $[(OMTPP)Fe(2\text{-}MeHIm)_2]^+$	82.1 [123]	2.28 / 0.83	2.19 / 0.94	-[c)]	-	**IP**, OOP / **OOP, IP**	
11	B: $[(OMTPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	88.5 [123]	2.92 / 0.17	2.47 / 0.34	-	-	**IP**, OOP / **IP**, OOP	
12	*perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	90.0 [123]	2.20 / 0.69	2.42 / 0.42	2.51 / 0.56	1.70 / 0.87	**OOP**, IP / **OOP**, IP	
13	$[(TC_6TPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$	90.0 [123]	2.78 / 0.02	1.48 / 0.79	-[c)]	-	OOP / **OOP**, IP	
14	$[(OETPP)Fe(2\text{-}MeIm)_2]^+$	90.0 [122]	1.58 / 0.08	1.58 / 0.08	-[c)]	-	OOP / OOP	

	Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	B3LYP ΔE_Q / η	PBE ΔE_Q / η	O. L. ΔE_Q / η	Exp. ΔE_Q / η	EFG-Hauptachse B3LYP / PBE[d)]	
I	$[(OEP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	0 [72]				2.15 / 0.43 [72]		
II	NP2-Histamin	24 [140]				2.14 / 0.54 [139]		
III	NP4-Histamin	32 [140]				2.34 / 0.54 [139]		
IV	$[(TMP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$	79 [72]				1.75 / 1.00 [72]		
V	$[(TPP)Fe(2\text{-}MeHIm)_2]^+$	89 [120]				1.71 / 0.33 [131]		

Tabelle 18: Vergleich zwischen den aus DFT-Rechnungen (B3LYP, PBE), dem Kristallfeldmodell von Oosterhuis und Lang (O. L.) und aus Mößbauer-Messungen erhaltenen Parametern. Die Quadrate auf der rechten Seite stellen die Anordnung der axialen Liganden bezüglich der vier N-Atome der Porphyrinebene (Ecken der Quadrate) dar.

[a] In den EPR- und Mößbauer-Messungen lassen sich die beiden Moleküle nicht separat detektieren.
[b] Komplex zeigt ein "*large* g_{max}" EPR-Signal, in dem nur ein g-Wert aufgelöst ist ($g_{max} = 3.24$) [135].
[c] Es liegen bis auf $[(TC_6TPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ keine kristallinen Proben, sondern nur gefrorene Lösungen vor. Aufgrund zu grosser dynamischer Prozesse wurden noch keine EPR-Messungen an $[(TC_6TPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ vollzogen [123].
[d] Orientierungen der EFG-Hauptachse: out-of-plane (OOP) und in-plane (IP). Hauptkomponente ist fett gedruckt.

6.2 Berechnung eines kontinuierlichen Symmetriemaßes

Um die molekulare und kristalline Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe zu analysieren, wurden kontinuierliche Symmetrieberechnungen durchgeführt. Symmetrieberechnungen, die ein kontinuierliches Symmetriemaß (CSM) benutzen, das als der Abstand zur nächsten symmetrischen Form definiert ist [8], liefert die Abweichung von einer idealen Symmetrie. Es wurde gezeigt, dass kontinuierliche Symmetriemaße [8, 64] ein leistungsfähiges Werkzeug darstellen, um die molekulare und kristalline Form von Übergangsmetallkomplexen zu analysieren.

Es konnte gezeigt werden, dass es Zusammenhänge zwischem den Orientierungen der axialen Liganden und Verzerrungen der idealen Oktaedersymmetrie des Porphyrinkerns (FeN_6) und der Porphyrinebene ($FeN_{por,4}$) gibt. Die kontinuierlichen Symmetriemaße von jedem FeN_6-Kern relativ zum Oktaeder $S(O_h)$ und jeder Porphyrinebene relativ zum Quadrat $S(D_{4h})$ wurden ermittelt. Ein Wert von Null für $S(O_h)$ gibt an, dass der zentrale FeN_6-Kern perfekte Symmetrie besitzt. Die aus den Röntgenstrukturen der Komplexe, aufgeführt in Tab. 20, ermittelten kontinuierlichen Symmetriemaße $S(O_h)$ sind in einem beträchtlichen Maße von der Planarität des Porphyrins abhängig. Das wird durch die fast lineare Korrelation zwischen kontinuierlichen Symmetriemaßen $S(O_h)$ und $S(D_{4h})$ in Abb. 67 demonstriert. Es ist bekannt, dass die Planarität des Porphyrins sehr von den Substituenten abhängt. Um den Einfluß des Diederwinkels der axialen Ligandenebenen auf die Symmetrie des zentralen FeN_6-Zentrums zu untersuchen, ist es sinnvoll, Komplexe mit gleichen Substituenten zu vergleichen. Die kontinuierlichen Symmetriemaße $S(O_h)$ wurden mit den entsprechenden Orientierungen der axialen Ligandenebenen verglichen. Eine nahezu lineare Abhängigkeit (Abb. 66) wurde im Falle der OETPP-Komplexe gefunden. Im Falle der OMTPP-Komplexe ist die Relation zwischen $S(O_h)$ und $\Delta\varphi$ weniger deutlich und für die TMP- Komplexe ist keine Abhängigkeit zwischen $S(O_h)$ und $\Delta\varphi$ zu erkennen (Tab. 20). Eine Gegenüberstellung der kontinuierlichen Symmetriemaße $S(O_h)$ und $S(D_{4h})$ mit den Mößbauer-Parametern ΔE_Q und η zeigt keine klare Korrelation (Abb. 68 und 69). Das bedeutet, dass der elektrische Feldgradient am Eisenkern nicht nur durch geometrische Änderungen im FeN_6-Kern beeinflusst wird.

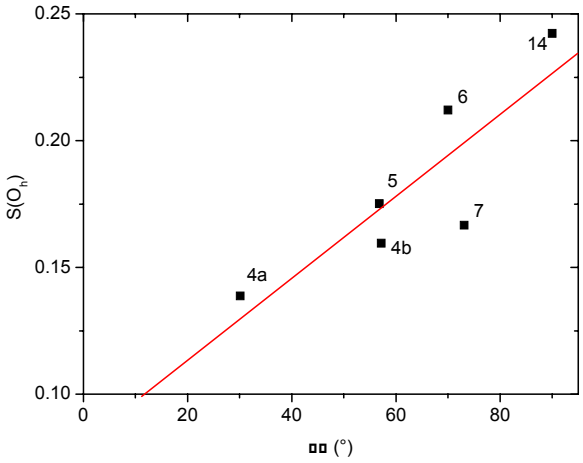


Abbildung 66: Kontinuierliche Symmetriemaße $S(O_h)$ des zentralen FeN_6-Oktaeders der OETPP Komplexes (bezeichnet wie in Tab. 18 und 20) in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$ der axialen Ligandenebenen. Die durchgezogenen Linien dienen als Führung für die Augen.

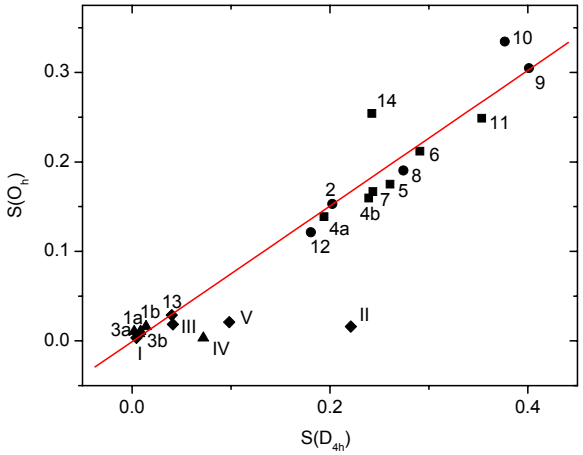


Abbildung 67: Kontinuierliche Symmetriewerte $S(O_h)$ versus $S(D_{4h})$ der in Tab. 18 und 20 bezeichneten Komplexe. Die durchgezogenen Linien dienen als Führung für die Augen.

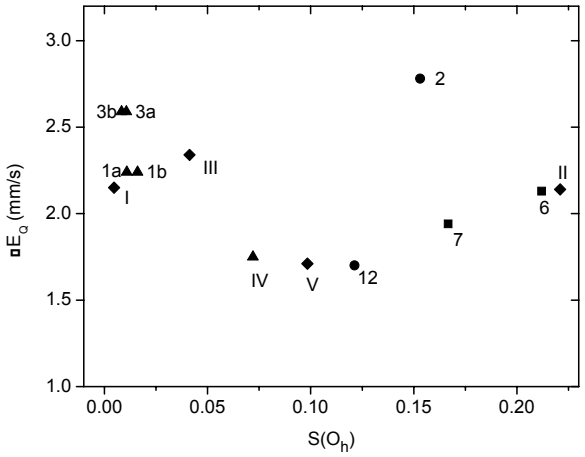


Abbildung 68: Experimentelle Werte der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit von $S(O_h)$ der in Tab. 18 und 20 bezeichneten Komplexe.

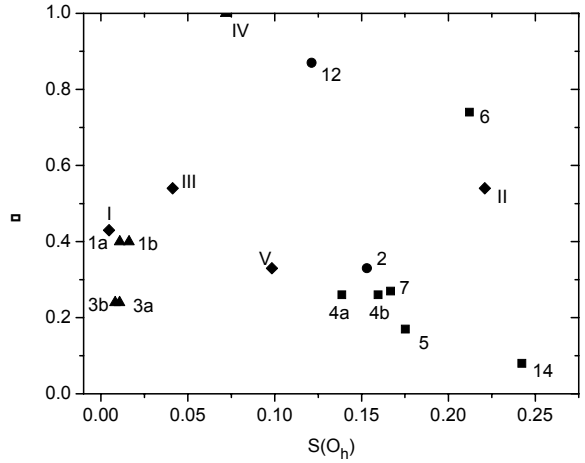


Abbildung 69: Experimentelle Werte des Asymmetrieparameters η in Abhängigkeit von $S(O_h)$ der in Tab. 18 und Tab. 20 bezeichneten Komplexe.

Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	Q_{B3LYP}(a.u.)
1a	0.0	1.556
1b	0.0	1.560
2	19.5	1.566
3a	26.0	1.551
3b	30.0	1.584
4a	30.3	1.571
4b	57.2	1.516
5	56.0	1.567
6	70.0	1.525
7	73.1	1.556
8	78.8	1.527
9	80.7	1.557
10	82.5	1.592
11	88.5	1.518
12	90.0	1.561
13	90.0	1.588
14	90.0	1.289

Tabelle 19: QTAIM Ladungen (aus B3LYP) der Eisenatome, der in Tab. 18 und 20 angegebenen Komplexe mit verschiedenen axialen Liganden und Orientierungen.

Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	$S(O_h)$	$S(D_{4h})$	Fe-N$_{por}$ (Å)	Fe-N$_{ax}$ (Å)	Raumg.	Typ	
1a	0	0.01083	0.00877	1.987	1.963	$P\bar{1}$	TMP	
1b	0	0.01611	0.01436	1.988	1.975	$P\bar{1}$	TMP	
2	19.5	0.15308	0.20234	1.990	1.975 2.016	Pc	OMTPP	
3a	26	0.01066	0.00241	1.981	1.980 1.985	$P2_1$	TMP	
3b	30	0.00825	0.0076	1.983	1.978 1.961	$P2_1$	TMP	
4a	30.1	0.13874	0.19396	1.980	1.936 1.998	$P3_221$	OETPP	

Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	$S(O_h)$	$S(D_{4h})$	Fe-N$_{por}$ (Å)	Fe-N$_{ax}$ (Å)	Raumg.	Typ	
4b	57.2	0.15957	0.23929	1.961	1.962 1.973	*P3$_2$21*	OETPP	
5	56.8	0.17516	0.26069	1.982	1.988 1.992	*P3$_2$21*	OETPP	
6	70	0.21206	0.2909	1.951	1.984 2.099	*Pna2(1)*	OETPP	
7	73.1	0.16668	0.24352	1.970	1.976 1.978	*P2*$_1$	OETPP	
8	78.8	0.19032	0.27422	1.981	2.018 2.018	C2/c	OMTPP	
9	80.7	0.30474	0.40093	1.979	2.006 2.032	P-1	OMTPP	

Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	$S(O_h)$	$S(D_{4h})$	Fe-N$_{por}$ (Å)	Fe-N$_{ax}$ (Å)	Raumg.	Typ	
10	82.5	0.33444	0.37657	1.977	2.007 2.010	P2$_1$/c	OMTPP	
11	88.5	0.24884	0.35342	1.983	2.000 2.003	P2$_1$/c	OMTPP	
12	90.0	0.12127	0.18075	1.969	1.982	I-43d	OMTPP	
13	90.0	0.02893	0.04014	2.005	2.005	I41/a	TC$_6$TPP	
14	90.0	0.24231	0.25413	1.974	2.09	F$\bar{4}$3c	OETPP	

Komplex	$\Delta\varphi$ (°)	$S(O_h)$	$S(D_{4h})$	Fe-N_p (Å)	Fe-N_{ax} (Å)	Raumg.	Typ	
I	0	0.00463	0.00358	2.002	1.995	$P\overline{1}$	OEP	
II	24	0.22095	0.01603	1.958 1.960 1.965 1.972	2.007 2.104	$P2_12_12$	NP2-His	
III	32	0.04123	0.01850	1.961 2.005 2.008 2.053	2.001 2.041	C2	NP4-His	
IV	79	0.07202	0.00316	1.969 1.950 1.966 1.973	1.995 2.002	$P2_1/n$	TMP	
V	89			1.971	2.015 2.010	C2/c	TPP	

Tabelle 20: Kontinuierliche Symmetriewerte für den zentralen FeN_6-Kern $S(O_h)$ und die Porphyrinebene $S(4D_h)$ aller untersuchten Modellkomplexe

Teil III
Untersuchungen an dem Radikal-SAM-Enzym Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) aus *E. coli*

7 Eisen-Schwefel-Proteine

Eisen-Schwefel- (FeS-) Zentren sind zahlreich in Form und Funktion als prosthetische Gruppen in der Natur anzutreffen [11, 151, 152, 153]. Sie sind die ältesten Kofaktoren in der Enzymkatalyse [154]. Eisen-Schwefel-Proteine spielen nicht nur eine Rolle beim Elektronentransfer, sondern dienen auch der Koordination von Proteinen, besitzen sensorische und regulatorische Funktionen [155] und vermitteln Disulfid-Reduktionen sowie reduktive Spaltung von S-Adenosylmethionin (SAM) [153]. Es sind auch katalytisch aktive FeS-Cluster wie die Aconitase bekannt.

Eisen-Schwefel-Proteine zeichnen sich durch mehrere (nicht-Häm) Eisenatome aus, die an anorganischem Schwefel (auch säurelabiler Schwefel genannt) und/oder dem Schwefel von Cysteinen gebunden [156] sind. Rubredoxine werden, obwohl sie keinen säurelabilen Schwefel besitzen, zu den Eisen-Schwefel-Proteinen gezählt. Rieske-Proteine unterscheiden sich ebenfalls von anderen Eisen-Schwefel-Clustern, da sie anstatt durch vier Cysteine mit zwei Histidinen und zwei Cysteinen mit dem Protein verbunden sind. Man unterscheidet verschiedene Clustertypen (Abb. 70): Rubredoxin-artige, [2Fe-2S]-, [3Fe-4S]- und [4Fe-4S]-Cluster und Cluster, mit 7 oder 8 Eisenatomen in den verschiedenen Nitrogenasen. Die [3Fe-4S]-Cluster sind nicht so häufig anzutreffen und entstehen durch Oxidation aus [4Fe-4S]-Zentren. Dabei sind die drei Eisenzentren nur durch Cysteinliganden mit dem Protein verbunden [157]. Eisen-Schwefel-Cluster treten in verschiedenen Oxidationsstufen auf, wobei die Anzahl der möglichen Oxidationsstufen mit der Anzahl der beteiligten Eisenatome zunimmt [154], da jedes Eisen als Ferro- (Fe(II)) oder Ferri-Eisen (Fe(III)) vorliegen kann. Das Reduktionspotential von Eisen-Schwefel-Clustern ist im allgemeinen ($E \approx -400$ mV [157]) eher gering. Die Cluster sind oft an Reduktionsprozessen von Molekülen beteiligt [154]. Eine Ausnahme bilden die Rubredoxine ($E \approx 0$ mV) und die „High-Potential Iron-Sulfur Proteins“ (HiPIP) [158]. Letztere besitzen einen kubischen Eisen-Schwefel-Cluster, der durch vier Cysteine im Protein verankert ist [159], das in vitro zwischen den Formen $[4Fe\text{-}4S]^{3+}$ und $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$ agiert [160]. Das HiPIP von *R. globiformis* besitzt ein Redoxpotential von $E^{0\prime} \approx +450$ mV [161].

Eine Übersicht von verschiedenen durch Mößbauer-Spektroskopie untersuchten Proteinen findet sich z. B. in [162]. Das im nächsten Kapitel untersuchte Protein enthält einen [4Fe-4S]-Cluster im Oxidationszustand +2. Diese Art von FeS-Cluster besitzt gewöhnlich vier Eisenplätze im Oxidationszustand +2.5, was formal zwei Fe^{3+}-Fe^{2+} Paaren entspricht. Bei Mößbauer-Messungen im hohen Magnetfeld zeigt sich ein diamagnetisches Verhalten ($S = 0$). Diesen Grundzu-

stand erklärt man durch folgendes Bild der Spinkopplung: Zwei Zentren koppeln untereinander parallel und die Paare koppeln antiparallel: Der Spin des Paares $S_{12} = 9/2$ koppelt mit dem Spin des zweiten Paares $S_{34} = 9/2$ zu $S_{Cluster} = 0$. Wird der Cluster reduziert, so wird aus einem Fe^{3+}-Fe^{2+} ein Fe^{2+}-Fe^{2+} Paar mit $S = 4$, was einem Cluster-Spin von $S_{Cluster} = 1/2$ zur Folge hat. Der $[4Fe\text{-}4S]^{3+}$-Cluster besteht formal aus einem $Fe^{2.5+}$-$Fe^{2.5+}$ und einem Fe^{3+}-Fe^{3+} Paar, wobei bei ihm mehrere Spinzustände beobachtet werden. Für eine detaillierte Darstellung sei auf [11] verwiesen.

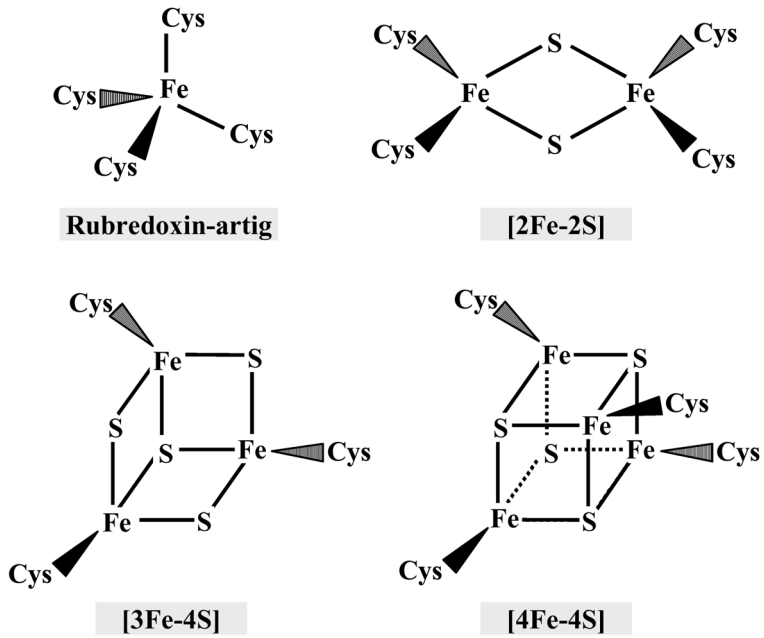


Abbildung 70: Die Koordination von Eisen und Schwefel in den vier einfachsten Eisen-Schwefelclustern (basierend auf Kiley und Beinert [163]).

8 Das Radikal-SAM-Enzym HemN aus *E.coli*

8.1 Grundlagen

Während der Biosynthese von Hämen und Chlorophyll findet eine Umwandlung von Coproporphyrinogen III in Protoporphyrinogen IX statt. Dabei werden die Propionat-Seitenketten[31] A und B der Tetrapyrrole durch eine oxidative Decarboxylierung[32] in die entsprechenden Vinyl-Gruppen (Abb. 72 a) umgewandelt [164, 165]. Die voneinander unabhängigen Enzyme, die sauerstoffabhängige Coproporphyrinogen III Oxidase (Hem F) und die sauerstoffunabhängige Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) katalysieren diese Reaktion [164, 166, 167, 168]. HemN ist ein monomeres Eisen-Schwefel-Protein und gehört zur Familie der Radikal-SAM[33]-Enzyme [17]. Alle Enzyme dieser großen Familie enthalten einen [4Fe-4S]-Cluster, der durch drei Cysteinreste in einer charakteristischen Art und Weise, in einer **C**XXX**C**XX**C**-Sequenz, koordiniert (Abb. 71 und Abb. 72) ist. Alle Radikal-SAM-Proteine benötigen des weiteren S-Adenosylmethionin (SAM) als Kofaktor, um den auf einem Radikal basierten Katalyseprozess zu starten [14, 17]. Radikal-SAM-Enzyme spielen bei vielen weiteren fundamentalen Biosyntheseprozessen, wie den von Vitaminen, Kofaktoren, DNA und Antibiotika eine Rolle. Die Eisen-Schwefel-Cluster zahlreicher Vertreter der Radikal-SAM-Familie wurden mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wie EPR-, Resonanz-Raman- und Mößbauer-Spektroskopie untersucht [12, 16, 18, 20, 21, 169, 170, 171, 172]. Mit Hilfe von Mößbauer-Spektroskopie wurde für das Pyruvat-Format-Lyase aktivierende Enzym (PFL-AE) und die Biotinsynthase (BioB) gezeigt, dass ein Eisenplatz des [4Fe-4S]-Clusters nicht ausschließlich Cysteinreste als Liganden aufweist und SAM an diesen Eisenplatz bindet [18, 19]. ENDOR[34]-Spektroskopie wurde später benutzt, um das Binden vom SAM für PFL-AE und Lysine 2,3-Aminomutase (LAM) [22, 173, 174] genauer zu studieren. Es wird davon ausgegangen, dass die anfänglichen Reaktionsschritte für alle Radikal-SAM-Proteine gleich sind (Abb.72b) [175, 176, 177]. Zu Beginn des Katalyseprozesses wird der Eisen-Schwefel-Cluster reduziert, wobei sich bei einigen Proteinen herausstellte, dass die Reduktion durch reduziertes Flavodoxin in *E. coli* erfolgt [178, 179]. Anschließend transferiert der reduzierte Eisen-Schwefel-Cluster ein Elektron zum SAM, was darauf in Methionin und ein sehr reaktives 5'-Deoxyadenosylradikal aufspaltet [180, 181, 182, 183]. Das 5'-Deoxyadenosylradikal zieht darauf ein Wasserstoffatom von einem nahe gelegenen Kohlenstoffatom ab, um entweder ein Substratradikal [184, 185, 186] oder ein katalytisches Glycylradikal an einem Nachbarprotein zu bilden [187]. In einigen Reaktionen, an denen Radikal-SAM-Enzyme beteiligt sind, wird dieses vollständig umgesetzt oder agiert als Kosubstrat mit der Freisetzung von Methionin und einem 5'-Deoxyadenosylradikal. In anderen Fällen wird das SAM wiederhergestellt und agiert als reiner Kofaktor [175, 184]. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Abb. 72c gezeigt. In der Kristallstruktur (Abb.

[31] Propionsäure (englisch: propionic acid) ist der Trivialname für Propansäure, CH_3CH_2COOH, einer Carbonsäure mit stechendem Geruch. Ihre Salze und Ester heißen Propionate.

[32] Als Decarboxylierung wird die Abspaltung von CO_2 aus einem Carbonsäurederivat bezeichnet, wobei Carbonsäure eine organische Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen (-COOH) ist.

[33] SAM: S-Adenosyl-Methionin

[34] ENDOR: Electron Nuclear Double Resonance

71) ist zu sehen, dass *E. coli* HemN ein Monomer-Protein ist, das aus zwei Domänen aufgebaut ist. Die katalytische (N-Abschluss) Domäne (blau-schattiert) ist um eine größtenteils parallele β-Faltblattstruktur gebaut. In seinem Kern erstreckt sich eine "3/4-TIM-Barrel"[35]. Die katalytische Domäne bindet alle Kofaktoren, den [4Fe-4S]-Cluster und zwei SAM-Moleküle. Die C-abschließende Domäne (rosa) und die N-abschließende Schleife (grün) sind wahrscheinlich in die Substratbindung involviert. Der Eisen-Schwefel-Cluster wird durch drei Cysteinreste (orange Kugeln) innerhalb des **C**XXX**C**XX**C**-Musters und durch ein SAM-Molekül koordiniert. Die Cysteine befinden sich in einer erweiterten Schleife, die den zentralen leeren Raum des β-Zylinders auf einer Seite überdeckt.

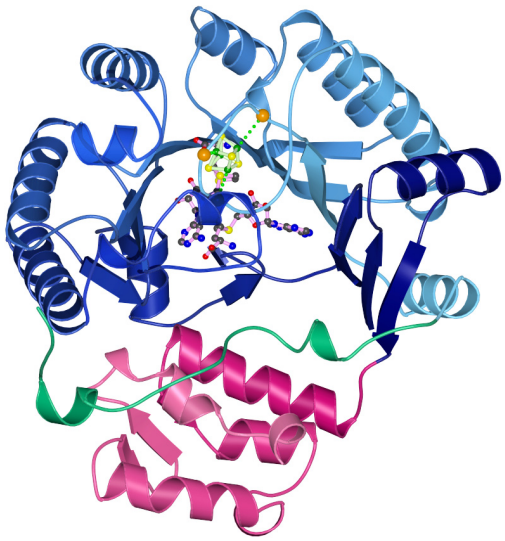


Abbildung 71: Kristallstruktur vom HemN. Die zwei Domänen von HemN sind rot und grün hervorgehoben. Der Kern bindet alle Kofaktoren, den [4Fe-4S]-Cluster und zwei SAM-Moleküle. Die drei Cysteine, die drei Eisenatome des Clusters binden, sind orange hervorgehoben.

8.2 Mößbauer-Untersuchungen am HemN

Die Mößbauer-Spektren der Probe, die nur gereinigtes HemN von *E. coli* enthält, wurden bei 77 K (Abb. 74) und 4.2 K (Abb. 75) in einem schwachen Magnetfeld von 20 mT senkrecht zum γ-Strahl aufgenommen. Für die Simulation wurden vier verschiedene Komponenten verwendet (Tab. 21): Komponente 1 (67 % rel. Flächenanteil) weist eine Isomerieverschiebung von $\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{Q1} = 1.17(1)$ mm/s auf, Komponente 2 (22 % rel Flächenanteil) hat $\delta_2 = 0.57(2)$ mm/s und $\Delta E_{Q2} = 1.19(1)$ mm/s, wobei ein Flächenverhältnis der Komponenten von 3 : 1 angenommen wurde. Für Komponente 3 (8 % relativer Flächenanteil) ergibt sich $\delta_3 = 0.36(2)$

[35] Strukturelement, das eine Konformation aus einem achtfach-symmetrischen Zylinder mit acht Betafaltblättern und acht damit verbundenen, außen liegenden Helixstrukturen beschreibt.

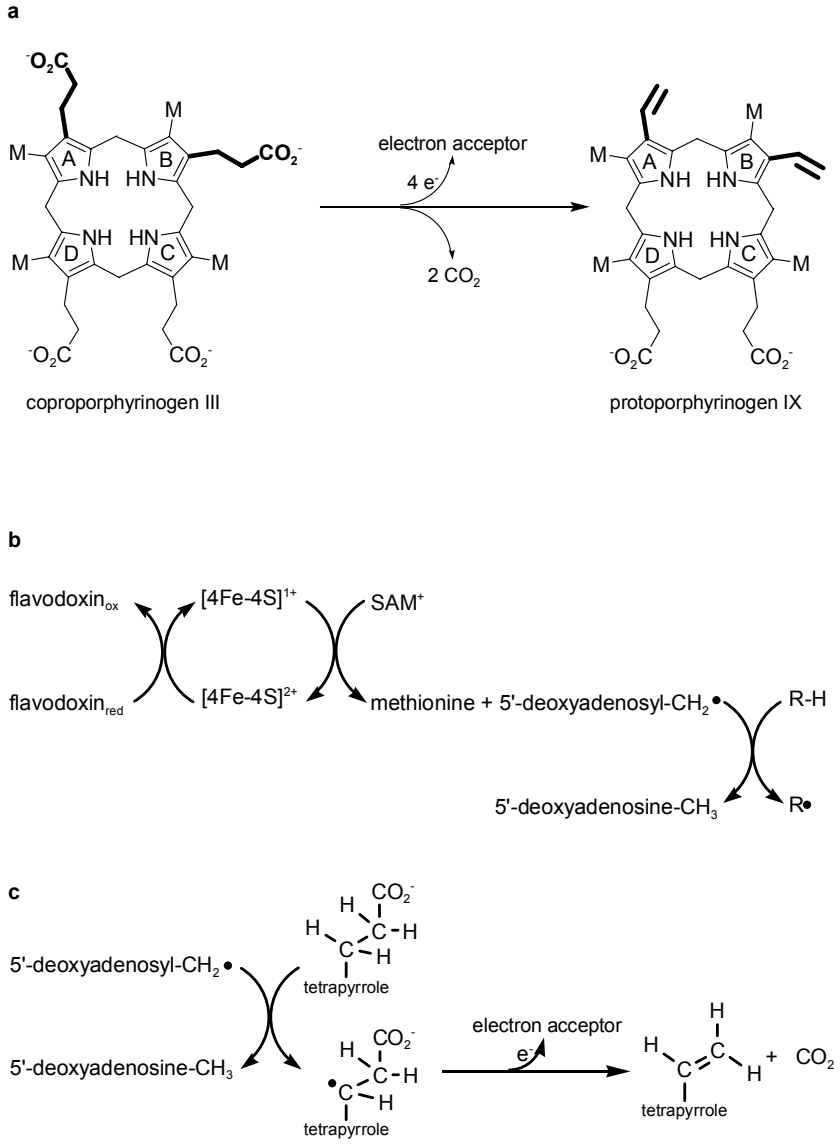


Abbildung 72: Die oxidative Dekarboxlierung von Coproporphyrinogen III in Protoporphyrinogen IX (a) und der angenommene Reaktionsmechanismus von Radikal-SAM-Enzymen (b) und HemN (c). Reaktionsschritte gemeinsam für alle Radikal-SAM-Proteine: Reduktion des Eisen-Schwefelclusters, Spaltung vom SAM-Molekül und Bildung des 5'-Deoxyadenosylradikals und Abziehen eines H-Atoms vom Substrat (R-H). c) Bei der Reaktion vom HemN wird angenommen, dass das H-Atom von einer Propionat-Seitenkette vom Substrat abgezogen wird. Freisetzung von CO_2 und Aufnahme des verbleibenden Elektrons durch einen externen Elektronenakzeptor (immer noch unbekannt) führt zur Produktbildung (entnommen aus [188]).

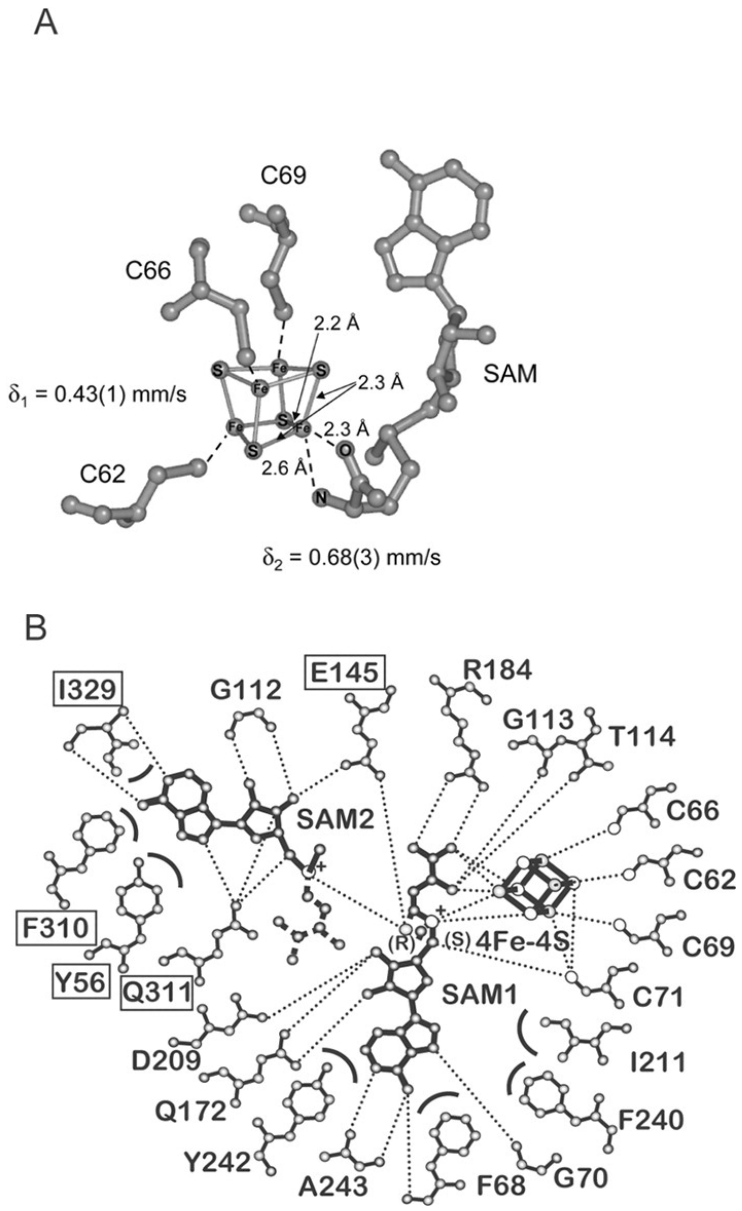


Abbildung 73: Aktiver Bereich vom HemN (A) Koordinierung des [4Fe-4S]-Clusters vom HemN durch das SAM. Wie in der Kristallstruktur zu sehen [189], bindet das SAM über einen Stickstoff einer Aminogruppe (2.6 $\mathring{A}$) und einen Carboxylase-Sauerstoff von seinem Methioninteil (2.3 $\mathring{A}$), was sich in einer Änderung der Isomerieverschiebung für dieses Eisen zeigt. (B) aktiver Bereich vom HemN mit aufgeführten Aminosäureresten, die an der Bindung des Kofaktors beteiligt sind. Die eingerahmten Aminosäuren Tyr56, Glu145, Phe310, Gln311 und Ile329, binden das zweite SAM-Molekül (SAM2), von denen man annimmt, dass sie bei der zielgerichteten Mutagenese mitwirken (entnommen aus [188]).

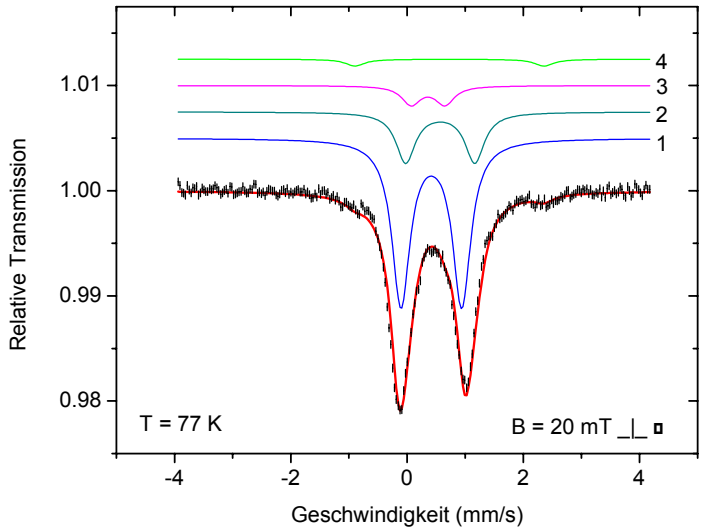


Abbildung 74: Mößbauer-Spektrum von HemN aufgenommen bei $T = 77$ K in einem externen Feld von $B = 20$ mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die Parameter des Fits sind im Text und Tab. 21 zu finden.

	Komp. 1	Komp. 2	Komp.3	Komp. 4[a]
δ (mm/s)	0.43(1)	0.57(3)	0.36(2)	0.73(1)
ΔE_Q (mm/s)	1.17(1) (1.13)	1.23(2) (1.19)	0.49(4) (0.58)	3.25(1)
η	0.0(1)	1.0(1)	1.0(1)	–
Γ (mm/s)	0.34(1)	0.35(1)	0.35(1)	0.31(1)
rel. Fläche (%)	67(2)	22(2)	8(2)	3(2)

Tabelle 21: Aus den Fits der Mößbauer-Spektren vom HemN (Abb. 74 und 75) erhaltene Parameter. Die Werte in Klammern stammen aus der 77 K-Messung.

[a] Komponente im 4 T Spektrum nicht detektierbar.

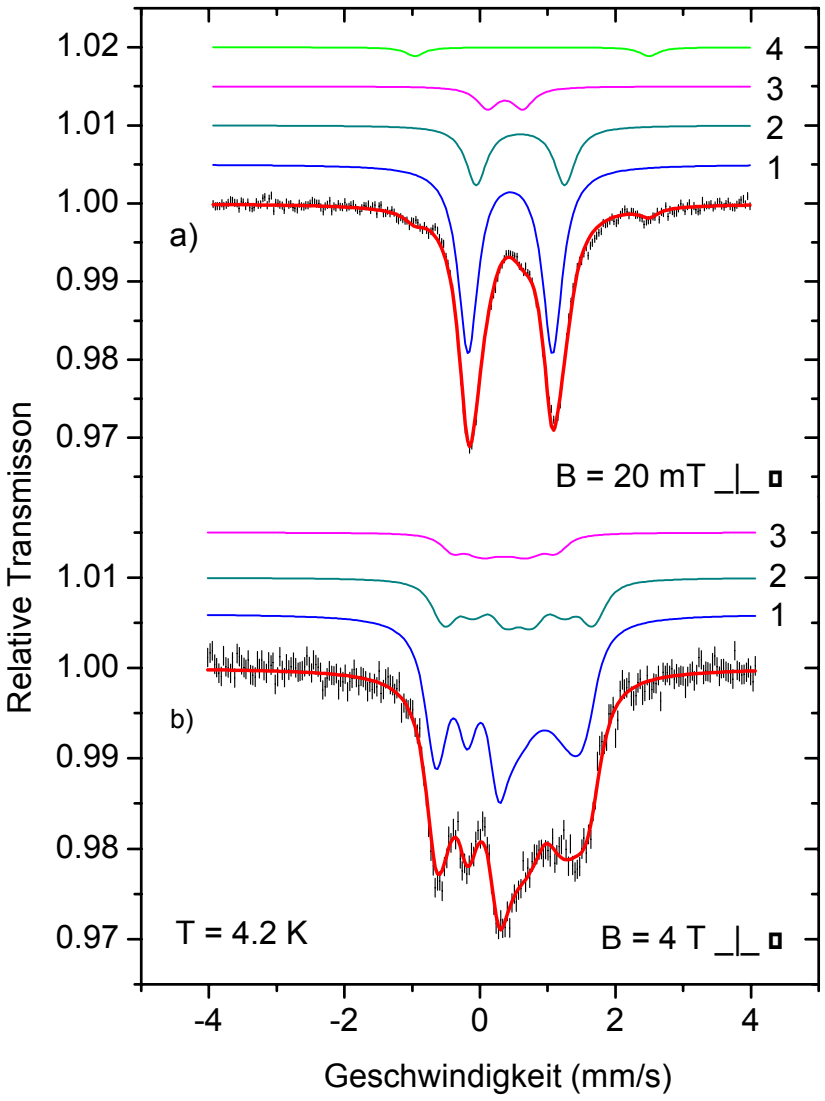


Abbildung 75: Bei 4.2 K aufgenommene Mößbauer-Spektren von HemN in den angegebenen externen Magnetfeldern. Die aus den Fits ermittelten Parameter sind in Tab. 21 angegeben.

mm/s und $\Delta E_{Q3} = 0.49(4)$ mm/s. Die Werte von δ_3 und ΔE_{Q3} sind typisch für dreiwertiges Eisen im high-spin Zustand ($S = 5/2$). Die für Komponente 4 (3 % relativer Flächenanteil) ermittelten Werte von $\delta_4 = 0.73(1)$ mm/s und $\Delta E_{Q4} = 3.25(1)$ mm/s sind charakteristisch für vierfach mit Schwefel ligandiertes Fe^{2+} im high-spin Zustand ($S = 2$). Abbildung 75b zeigt ein Spektrum, das bei 4.2 K in einem Magnetfeld von 4 T aufgenommen wurde. Die magnetische Aufspaltung im Spektrum ist ausschließlich durch das Wirken des äußeren Feldes auf Komponenten 1 bis 3 zurückzuführen. Das experimentelle Spektrum lässt sich durch eine Summe von Subspektren dieser Komponenten, mit den gleichen Parametern wie in der 20 mT-Messung verwendet (Abb. 75a), und einem für alle drei Komponenten angenommenen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) anpassen. Die Signatur des vierfach mit Schwefel ligandierten zweiwertigen Eisens ($S = 2$, Komp. 4 mit 3 % rel. Flächenanteil Abb. 75a) ist im 4 T-Spektrum nicht mehr detektierbar und deshalb im Fit in Abb. 75b nicht berücksichtigt worden. Die Mößbauer-Parameter von Komponente 1 repräsentieren einen tetraedisch mit Schwefeln koordinierten $Fe^{2.5+}$-Platz in einem diamagnetischen $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Cluster. Komponente 2 wurde einem $Fe^{2.5+}$-Platz zugewiesen, bei dem ein Cysteinligand durch einen Nicht-Cysteinligand ersetzt wurde. Der größere Wert der Isomerieverschiebung von Komponente 2 ($\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s) im Vergleich mit dem von Komponente 1 ($\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s) deutet auf eine andere Ligandierung anders als mit Schwefel (z. B. N oder O) hin. Der Austausch eines Schwefels- gegen einen Sauerstoff- oder Stickstoff-Liganden würde einen Anstieg der Isomerieverschiebung von 0.14 mm/s im Vergleich zum tetraedisch mit Schwefeln koordinierten $Fe^{2.5+}$-Platz zur Folge haben [169, 172]. Die Festlegung des Flächenverhältnisses von 3 : 1 beruht auf der Zuordnung von Komponente 2 zu einem der vier $Fe^{2.5+}$-Plätze, verbunden mit einem Nicht-Cysteinliganden, des $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Clusters. Die Herkunft der diamagnetischen Fe(III)-Spezies (Komp. 3) bleibt unklar. Die Isomerieverschiebung von Komponente 3 von 0.36 mm/s ist zu groß, um einem vierfach mit Schwefel-Spendern ligandiertes Fe(III) [162] zu entsprechen, so dass man einen konventionellen diamagnetischen $[2Fe\text{-}2S]^{2+}$-Cluster ausschließen kann. Ausgehend von einem diamagnetischen Grundzustand ist Komponente 3 vorläufig einem dimeren Eisen-Cluster mit unbekannten Liganden zugewiesen worden.

8.3 Mößbauer-Untersuchungen am HemN mit SAM

Abbildung 76 und 77 zeigt die Mößbauer-Spektren vom HemN in der Anwesenheit des Kofaktors SAM, gemessen bei 77 K und 4.2 K in einem Magnetfeld von $B = 20$ mT, das mit folgenden vier Komponenten angefittet wurde. Komponente 1 ($\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s und $\Delta E_{Q1} = 1.10(1)$ mm/s) und Komponente 2 ($\delta_1 = 0.68(3)$ mm/s und $\Delta E_{Q1} = 1.04(2)$ mm/s), wie beim nativen HemN im Verhältnis 3 : 1, repräsentieren zwei Bereiche unterschiedlicher Eisen-Ligandierung in einem $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Cluster. Die Parameter von Komponente 3 und 4 (bei 4.2 K) bleiben nahezu unverändert nach der Zugabe vom SAM (Tab. 22). Komponente 4 ist aufgrund der schlechten Statistik bei 77 K nicht nachweisbar. Die Verwendung eines Magnetfeldes von 4 T offenbart, wie im Falle der HemN-Spektren mit SAM (Abb. 77b), einen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) für die Komponenten 1 bis 3.

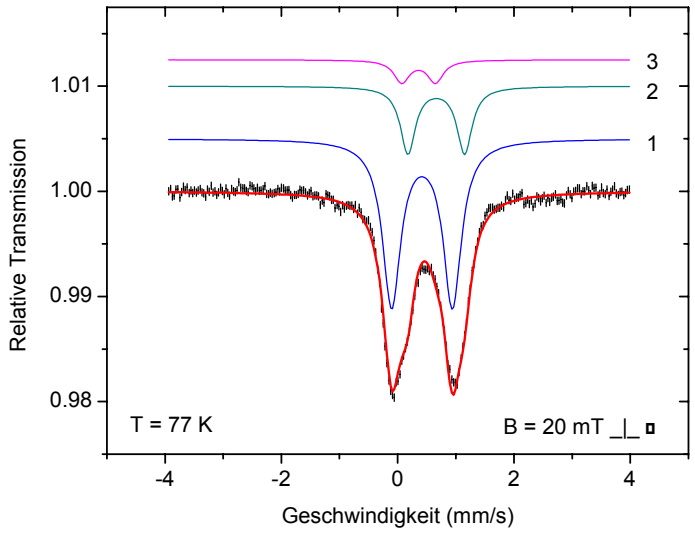


Abbildung 76: Mößbauer-Spektrum von HemN in der Anwesenheit von SAM, aufgenommen bei $T = 77$ K in einem externen Feld von $B = 20$ mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die Parameter für die Simulation sind im Text und Tab. 22 zu finden.

	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3	Komp. 4[a]
δ (mm/s)	0.43(1) (0.42)	0.68(3) (0.66)	0.36(2)	0.73(1)
ΔE_Q (mm/s)	1.10(1) (1.04)	1.04(2) (0.97)	0.49(4) (0.58)	3.25(1)
η	0.0(1)	1.0(1)	1.0(1)	–
Γ (mm/s)	0.35(1)	0.30(1)	0.31(1)	0.40(1)
rel. Fläche (%)	67(2)	22(2)	8(2)	3(1)

Tabelle 22: Aus den Fits vom HemN in der Anwesenheit von Kofaktor SAM (Abb. 76 und 77) gewonnene Mößbauer-Parameter. Die Werte in Klammern stammen aus der 77 K-Messung.

[a] Komponente im 4 T Spektrum nicht detektierbar.

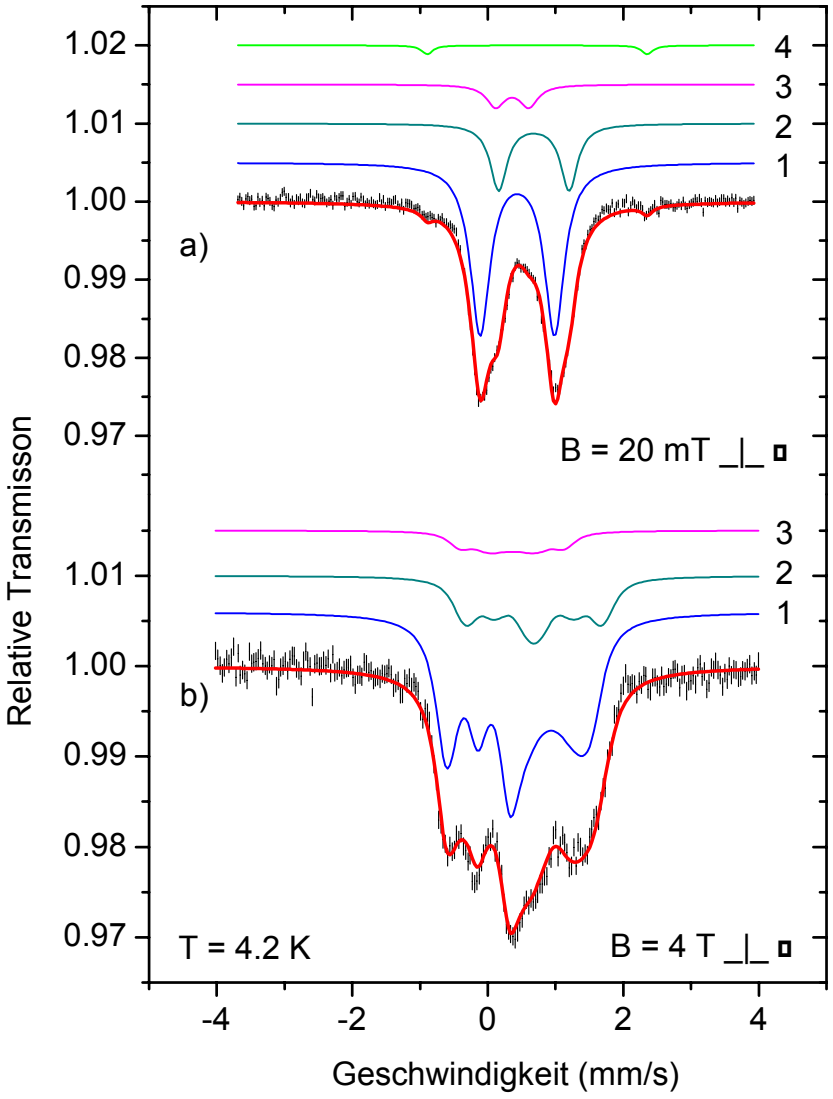


Abbildung 77: Mößbauer-Spektren von HemN in der Anwesenheit von SAM, aufgenommen bei $T = 4.2$ K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die Parameter des Fits sind im Text und in Tab. 22 angegeben.

8.4 Mößbauer-Untersuchungen am HemN mit SAM und Substrat

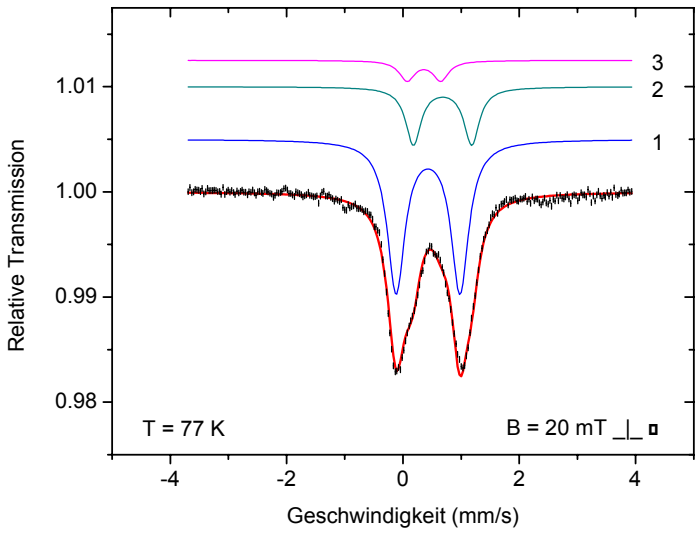


Abbildung 78: Mößbauer-Spektrum von HemN in der Anwesenheit von SAM und Coproporphyrinogen III, aufgenommen bei $T = 77$ K in einem externen Feld von $B = 20$ mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die Parameter des Fits sind im Text und Tab. 23. aufgeführt.

Die Mößbauer-Spektren von HemN in der Anwesenheit von SAM (Kofaktor) und Coproporphyrinogen III (Substrat), aufgenommen bei 77 K in einem Magnetfeld von 20 mT (Abb. 78), bei 4.2 K in einem Magnetfeld von 20 mT (Abb. 79a) und 4 T (Abb. 79b) gleichen in ihrer Gestalt, bis auf das zweiwertige Eisen im high-spin Zustand (Komponente 4 in Abb. 78 und Abb. 79), das sich nicht detektieren lässt, den Spektren vom HemN mit Kofaktor SAM, die in Abbildung 76 und Abbildung 77 zu sehen sind. Die aus dem Fit erhaltenen Parameter sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu denen für HemN mit SAM (Tab. 23).

8.5 Mößbauer-Untersuchungen am reduzierten HemN

In Abbildung 80 ist das Spektrum aus der 77 K-Messung vom reduzierten HemN in einem externen Magnetfeld von $B = 20$ mT zu sehen, das mit vier Komponenten angepasst wurde. Die Parameter sind in Tab. 24 zu finden. Die Mößbauer-Spektren, die bei $T = 4.2$ K in einem angelegten äußeren Magnetfeld von 20 mT bzw. 4 T aufgenommen wurden, sind in Abb. 81a und 81b gezeigt. Dabei sind Komponente 1 ($\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s und $\Delta E_{Q1} = 1.17(1)$ mm/s) und Komponente 2 ($\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s und $\Delta E_{Q2} = 1.23(2)$ mm/s) im Verhältnis 3 : 1

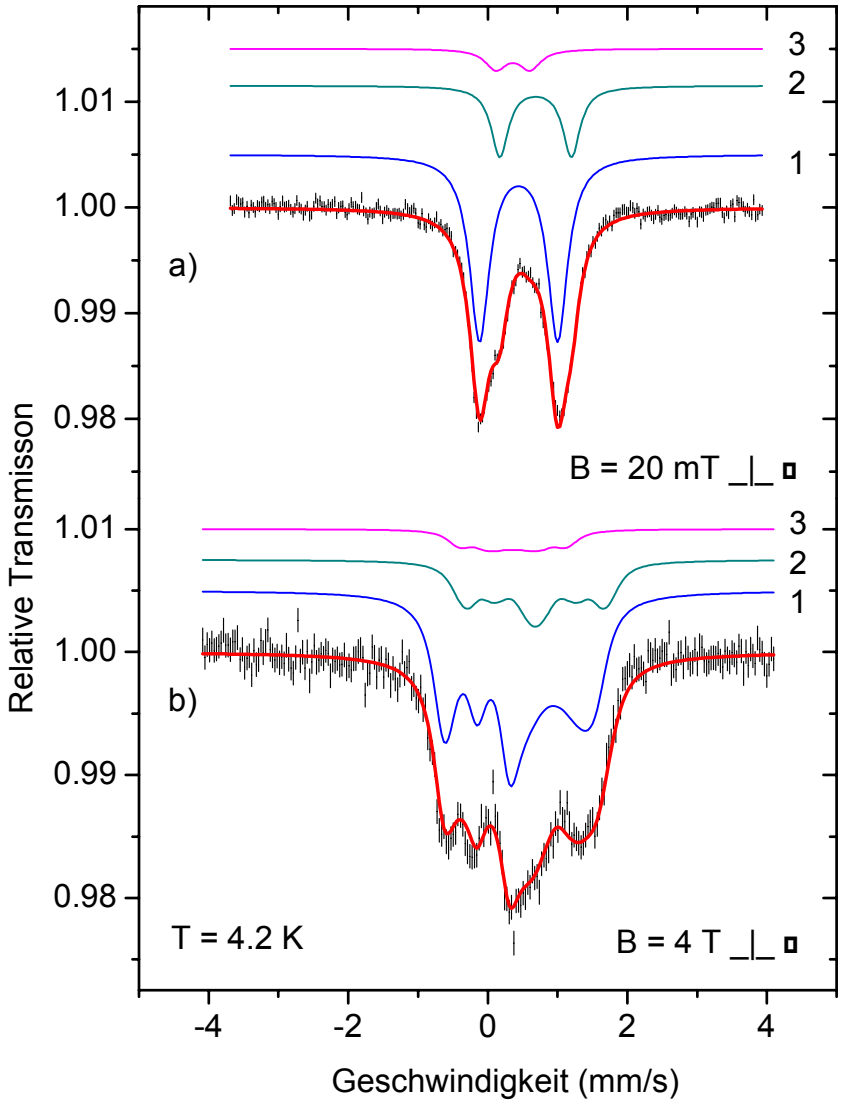


Abbildung 79: Mößbauer-Spektren von HemN in der Anwesenheit von SAM und Coproporphyrinogen III, aufgenommen bei $T = 4.2$ K in den angegebenen Magnetfeldern. Die Parameter des Fits sind im Text und in Tab. 23. zu finden.

	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3
δ (mm/s)	0.43(1)	0.68(3)	0.36(2)
ΔE_Q (mm/s)	1.10(1)	1.10(1)	0.58(4)
η	0.0(1)	0.83(1)	0.0(1)
Γ (mm/s)	0.36(1)	0.30(1)	0.31(1)
rel.Fläche (%)	69(2)	23(2)	8(2)

Tabelle 23: Aus den Fits vom HemN in der Anwesenheit von SAM (Abb. 78 und 79) erhaltene Mößbauer-Parameter.

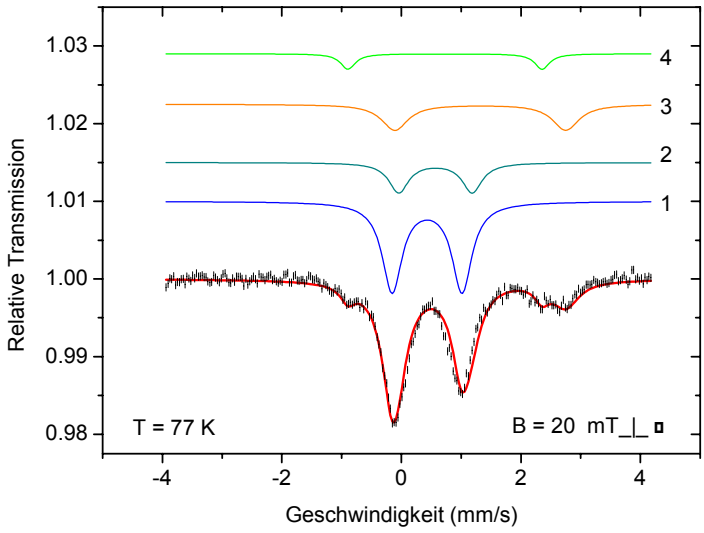


Abbildung 80: Mößbauer-Spektrum vom reduzierten HemN aufgenommen, bei $T = 77$ K in einem externen Feld von $B = 20$ mT senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des γ-Strahls. Die Parameter des Fits sind im Text und in Tab. 24 zu finden.

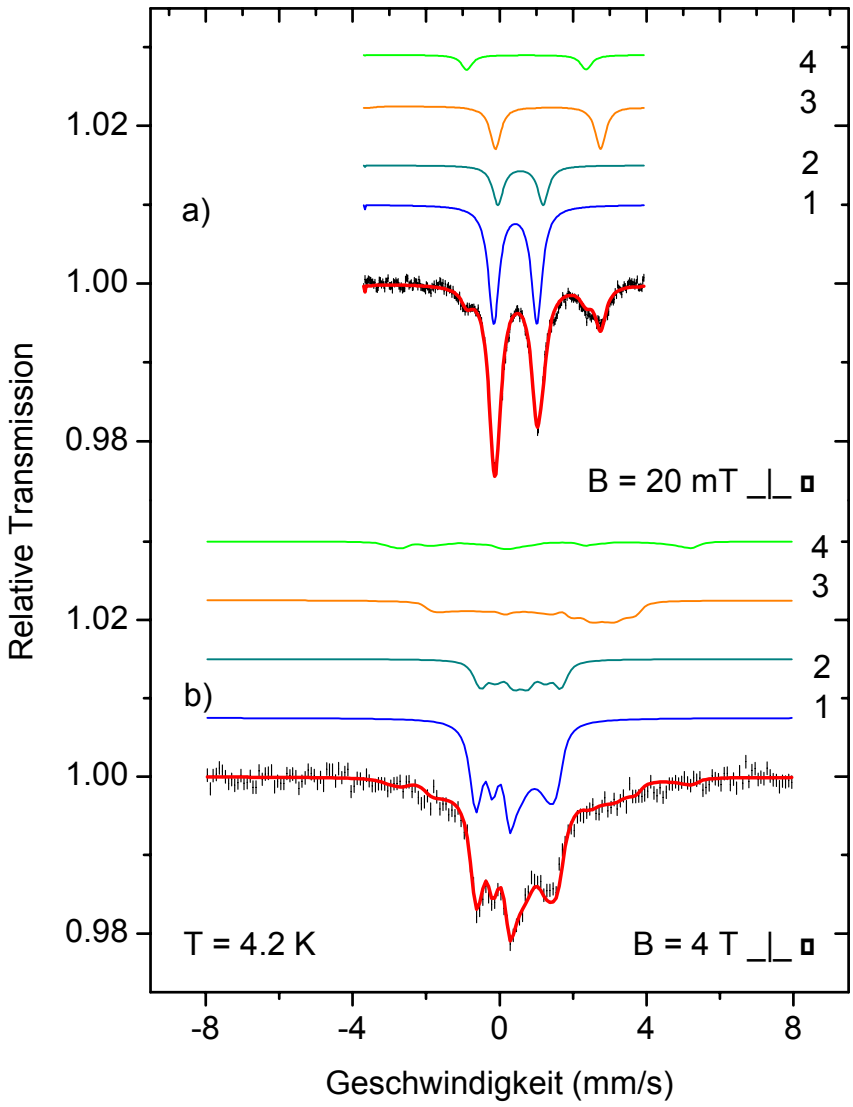


Abbildung 81: Mößbauer-Spektren vom reduzierten HemN, aufgenommen bei 4.2 K in den aufgeführten Magnetfeldern. Die aus den Fits erhaltenen Parameter sind in Tab. 24 angegeben.

	Komp. 1	Komp. 2	Komp. 3	Komp. 4[a]
δ (mm/s)	0.43(1)	0.57(3)	1.23(2) (1.30)	0.73(1)
ΔE_Q (mm/s)	1.17(1) (1.13)	1.23(2) (1.19)	2.86(4) (2.90)	−3.25(1)
η	0.0(1)	1.0(1)	1.0(1)	0.65(1)
A_{xx} (T)			−3.0(1.0)	−29.8(4.0)
A_{yy}(T)			−11.2(7.0)	−11.2(7.0)
A_{zz} (T)			−38.1(4.0)	38.2(4.0)
Γ (mm/s)	0.33(1)	0.32(1)	0.44(1)	0.30(1)
rel. Fläche (%)	54(2)	18(2)	22(2)	6(1)

Tabelle 24: Aus den Fits und Simulationen vom reduzierten HemN in der Anwesenheit von SAM (Abb. 80 und 81) erhaltene Mößbauer-Parameter. Die Werte in Klammern bezeichnen die Werte aus der 77 K-Messung.

[a)]Die Fe^{2+}- 4S Komponente wurde des Weiteren mit $\overleftrightarrow{g} = (2.11, 2.19, 2)$, $D = 7$ cm^{-1} und $E/D = 0.28$ simuliert [190].

angepasst worden. Eine Isomerieverschiebung von 0.45 mm/s ist typisch für ein Fe^{2+}-Fe^{3+} Paar, wobei ein Elektron delokalisiert ist. Die Werte von $\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s und $\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s entsprechen einem $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Cluster mit zwei Bereichen unterschiedlicher Ligandierung [18, 19]. Die Parameter ($\delta_3 = 1.32(2)$ mm/s und $\Delta E_{Q3} = 2.86(4)$ mm/s) der dritten Komponente zeichnen sie als eine Fe^{2+}-Spezies mit einem relativen Flächenanteil von 22 % aus. Die Isomerieverschiebung von $\delta_3 = 1.32(2)$ mm/s ist charakteristisch für sechsfach mit Stick- oder Sauerstoff koordiniertes Fe^{2+}. Bei der vierten Komponente handelt es sich um ein vierfach mit Schwefel ligandiertes Fe^{2+} ($S = 2$) mit 6 % relativem Flächenanteil, wobei die durch den Hypferfeinkopplungstensor von $\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N = (-29.8(4.0), -29.8(4.0), 38.2(4.0))$ T verursachte magnetische Aufspaltung in den Spektren der anderen Proben (Abb. 75, 77 und 79) wegen des dominierenden diamagnetischen Anteils der anderen Komponenten nicht detektiert werden kann.

Die EPR-Messungen am reduzierten HemN ergaben einen Spinanteil von weniger als 5 % des Eisen-Schwefel-Clusters, der im Mößbauer-Spektrum vom reduzierten HemN (Abb. 80 und 81) nicht zu sehen war. Das ergibt sich möglicherweise aus einer unvollständigen Reduktion des Eisen-Schwefel-Clusters.

8.6 Diskussion

Einen wichtigen Anfangsschritt in der HemN-Funktion stellt die Reduktion und Oxidation des Eisen-Schwefel-Clusters dar. Das Vorhandensein des Eisen-Schwefel-Clusters war bereits durch UV-Vis-Absorptionsspektroskopie an anaerob (auf)gereinigten *E. Coli* HemN bekannt [14]. Röntgenkristallographische Untersuchungen [189] lieferten Aufschlüsse über die Koordination des Eisen-Schwefel-Clusters. Mit Hilfe der Mößbauer- und EPR-Untersuchungen sollten Eigenschaften des reduzierten Clusters im $[4Fe\text{-}4S]^{1+}$-Zustand untersucht werden. Außerdem war die funktionelle Veränderung in der Koordinationssphäre durch das Andocken des SAM-Moleküls und des Substrats von Interesse. Die aus den Messungen gewonnene Korrelation zwischen strukturellen und funktionellen biophysikalischen bzw. biochemischen Daten legen die Verwendung von HemN als sinnvollem Modellsystem zur Erläuterung von allgemeinen Eigenschaften der Radikal-SAM-Enzyme nahe. Die Mößbauer-Messungen am reinen HemN zeigten, dass drei Eisenatome ($\delta_1 = 0.43(1)$ mm/s, $\Delta E_{Q1} = 1.17(1)$ mm/s, Tab. 25) des $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Clusters von drei Cysteinen koordiniert sind. Der Ligand des vierten Eisens ($\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s, $\Delta E_{Q2} = 1.23(2)$ mm/s, Tab. 25) in der Abwesenheit des SAMs war bislang nicht bekannt. Es könnte sich dabei eher um ein Wasserstoff- oder ein Sauerstoffatom aus Aminosäureresten des Polypetids handeln als um Cystein. Die Ergebnisse und Rückschlüsse aus den HemN-Spektren sind damit übereinstimmend, dass nur die drei Cysteinreste (**C62**, **C66** und **C69**) in dem **C**XXX**C**XX**C**-Sequenzabschnitt von *E.coli* HemN an der Koordination des Eisen-Schwefel-Clusters beteiligt sind [14]. Des Weiteren stimmen die Ergebnisse mit biochemischen und biophysikalischen Untersuchungen von anderen Radikal-SAM-Enzymen [21, 169] und mit der kürzlich erhaltenen Röntgenstruktur von HemN [189], der Biotinsynthase [191] und von MoaA [192] überein. Die Mößbauer-Spektren vom HemN mit Kofaktor SAM zeigten (wie im Falle des reinen HemN) zwei unterschiedliche Bereiche des $[4Fe\text{-}4S]^{2+}$-Clusters, wobei für das nicht cysteinligandierte Eisen eine Verschiebung der Isomerieverschiebung von $\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s auf $\delta_2 = 0.68(3)$ mm/s (Tab. 25) beobachtet wurde. Das entspricht einer Anbindung des SAM-Moleküls an dieses einzelne Eisenatom, was auch bei Mößbauer-Studien von PFL-AE [19] und der Biotinsynthase [18] beobachtet wurde. Die Mößbauer-Untersuchungen am HemN in der Anwesenheit vom SAM sind konsistent mit der Kristallstruktur vom *E. coli* HemN [189], in der man sieht, dass das SAM anhand einer Carboxy- und einer Aminogruppe vom Methioninteil des SAM-Moleküls an das Eisen bindet. Die SAM-Koordination an das vierte Eisenzentrum des Clusters ist die gleiche in der gelösten wie in der kristallinen Form vom HemN. Aus dem Vergleich der Daten aus den Mößbauer-Messungen und den kristallographischen Untersuchungen des HemN mit SAM sieht man, dass der Wert der Isomerieverschiebung des nicht mit Cysteinen ligandierten Eisens von $\delta_2 = 0.68(3)$ mm/s mit den Abständen des Sauerstoff- (2.3 Å) und Stickstoffliganden (2.6 Å) des Methioninteils vom SAM in Verbindung steht (Abb. 73A). Obwohl schon vorher bekannt war, dass das SAM-Molekül an ein Eisen des Clusters bindet, konnten die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen eine grundlegende Korrelation zwischen den strukturellen Daten (Abstände zwischen den Atomen) und den elektronischen Eigenschaften (Mößbauer-Parametern) des [4Fe-4S]-Clusters des HemN liefern. Die Untersuchungen am HemN in der Anwesenheit vom SAM und Coproporphyrinogen III ergaben im wesentlichen die selben Ergebnisse,

wie sie sich aus den Messungen am HemN mit SAM zeigten. Die Mößbauer-Ergebnisse haben so zum ersten Mal gezeigt, dass das Substrat nicht mit dem Eisen-Schwefel-Cluster interagiert, und dass keine Veränderung in der Koordination vom SAM zum Cluster in der Gegenwart des Substrats erfolgt. Das kann man zumindest so lange als bestätigt ansehen, wie der Cluster sich im Oxidationszustand +2 befindet. Die Gegebenheiten können sich mit dem aktiven +1 Zustand des Clusters ändern. Der angenommene Enzymmechanismus der HemN-Katalyse legt nahe, dass ein Elektron vom Cluster zu SAM transferiert wird, was die Spaltung des SAMs und die Bildung von Methionin und einem 5'-Deoxyadenosylradikal (Schema 72B) zur Folge hat.

Es wurde bereits für andere Radikal-SAM-Enzyme gezeigt, dass die SAM-Spaltung vom Substrat abhängig ist [15, 182, 187, 193, 194, 195]. Im Falle des HemN konnten Tests mit mehreren Reduktionssystemen zeigen, dass die Spaltung des SAM-Moleküls vom Substrat Coproporphyrinogen III abhängig ist [188]. Eine Erklärung für die Auslösung der SAM-Spaltung durch die entsprechenden Substrate der Radikal-SAM-Enzyme wäre, dass die thermodynamisch unvorteilhafte SAM-Spaltung mit den energetisch günstigeren Reaktionen der Wasserstoffabstraktion und der resultierenden Radikalbildung gekoppelt ist [179]. Durch die Quantifizierung der Protoporphyrinogen IX und Methioninanteile in Enzymproben nach dem Durchlaufen von mehreren Katalysekreisläufen (beide nahmen zu) konnte der vorgeschlagene Reaktionsmeachanismus bestätigt werden, d.h. es konnte gezeigt werden, dass das SAM während des Katalyseprozesses verbraucht wird [188] und für die Bildung von einem Protoporphyrinogen IX-Molekül die Spaltung von zwei SAM-Molekülen notwendig ist [188]. Das SAM tritt entweder als Kofaktor oder als Ko-Substrat auf: Beim HemN verhält es sich wie ein Ko-Substrat [188]. In der Kristallstruktur sieht man, dass zwei SAM-Moleküle vorhanden sind, wobei nur eines (SAM1) an das nicht cysteinligandierte Eisen des [4Fe-4S]-Clusters bindet und das zweite SAM-Molekül (SAM2) nicht an der Koordination des Eisen-Schwefel-Clusters beteiligt ist (Abb. 73b).

		δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	η	A_{xx} (T)	A_{yy} (T)	A_{zz} (T)	Fläche (%)
HemN	1	0.43(1)	1.17(1)	0.0(1)	–	–	–	67(2)
	2	0.57(3)	1.23(2)	1.0(1)	–	–	–	22(2)
	3	0.36(2)	0.49(4)	1.0(1)	–	–	–	8(2)
	4[a]	0.73(1)	3.25(1)	–	–	–	–	3(2)
HemN mit SAM	1	0.43(1)	1.10(1)	0.0(1)	–	–	–	67(2)
	2	0.68(3)	1.04(2)	1.0(1)	–	–	–	22(2)
	3	0.36(2)	0.49(4)	1.0(1)	–	–	–	8(2)
	4[a]	0.73(1)	3.25(1)	–	–	–	–	3(1)
HemN mit SAM und Substrat	1	0.43(1)	1.10(1)	0.0(1)	–	–	–	69(2)
	2	0.68(3)	1.0(2)	0.83(10)	–	–	–	23(2)
	3	0.36(2)	0.58(4)	0.0(1)	–	–	–	8(2)
HemN red.	1	0.43(1)	1.17(1)	0.0(1)				54(2)
	2	0.57(3)	1.23(2)	1.0(1)				18(2)
	3	1.32(2)	2.86(4)	1.0(1)	−3.0(1)	−11.2(7)	−38.1(4)	22(2)
	4	0.73(1)	−3.25(1)	0.65(1)	−29.8(4)	−11.2(7)	38.2(4)	6(1)

Tabelle 25: Vergleich der Mößbauer-Parameter vom HemN, HemN mit SAM, HemN mit SAM und Substrat und vom reduzierten HemN.

Teil IV
Zusammenfassung

Die Mößbauer-Spektroskopie im Zusammenspiel mit EPR und mit DFT-Rechnungen ermöglichte Korrelationen zwischen spektroskopischen Parametern und strukturellen Eigenschaften. Als Modellkomplexe dienten verschiedene synthetische Hämkomplexe wie Oktaethylporphyrin-Eisen(II)/(III), (OEP)Fe, Tetraphenyl-porphyrin-Eisen(II)/(III), (TPP)Fe oder Tetramesitylporphyrin-Eisen(II)/(III), (TMP)Fe [68, 72, 119, 120, 121] und kürzlich Oktaalkyltetraphenylporpyrine, (OETPP)Fe, (OMTPP)Fe und (TC_6TPP)Fe [114, 122, 123], die entweder mit zwei axialen Imidazol- oder mit hoch-basischen Pyridinliganden ausgestattet waren. Die Korrelationen bestehen zwischen g_{zz}, A_{zz}, ΔE_Q einerseits und dem Diederwinkel der axialen Liganden $\Delta\varphi$ andererseits sowie zwischen Δ/V und A_{zz}. Ein größer werdender Diederwinkel hat ein Anwachsen von g_{zz} und A_{zz} zur Folge. Die Quadrupolaufspaltung verhält sich im gegensätzlichen Sinne, sie wird kleiner mit anwachsendem Diederwinkel. Zwischen den Werten von A_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$ ist eine deutlichere lineare Abhängigkeit zu beobachten, als zwischen g_{zz} und $\Delta\varphi$. Bei einigen der Komplexe weicht der g_{zz}-Wert von der Fitgeraden ab, was auf spezielle strukturelle Eigenschaften wie bei dem *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ Komplex zurückzuführen ist, dessen einer 5-MeHIm Ligand über eine Wasserstoffbrückenbindung (N-H) an einen 5-MeHIm Liganden eines anderen Porphyrins gebunden ist, während der zweite 5-MeHIm Ligand über eine Wasserstoffbrückenbindung an den Sauerstoff des Perchlorat-Anions (ClO_4^-) gebunden ist.

Die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen an den Ferrihäm-Modellkomplexen ermöglichen Aussagen über die Extrema der Diederwinkel von 0° bis 30° und von 70° bis 90°: Für den *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]Cl Komplex mit senkrecht zueinander orientierten axialen Liganden wurde ein Wert für A_{zz} bestimmt, der zu den größten bis jetzt bekannten Werten für A_{zz} zählt. Die magnetische Aufspaltung der Mößbauer-Spektren wird von A_{zz} bei den Komplexen dominiert, die ein "*large* g_{max}" EPR-Signal aufweisen (Typ I-Komplexe). Mit größer werdendem Winkel werden auch die Werte von g_{zz} und A_{zz} größer, was bedeutet, dass das Hyperfeinfeld B_{hf} am größten für eine senkrechte Anordnung der axialen Ligandenebenen ist.

Die Relationen zwischen g_{zz}, A_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$, erlauben eine Abschätzung von $\Delta\varphi$ von Ferrihämen alleine aus der Messung von A_{zz} durch Mößbauer-Spektroskopie und/oder g_{zz} durch EPR-Spektroskopie, z.B. wird nach diesem Verfahren ein Wert von 38° für den Diederwinkel von Cytochrom b_H abgeschätzt; dieser Wert wird gegenwärtig genutzt, um die Kristallstruktur zu verfeinern. Alle in dieser Arbeit diskutierten low-spin Ferrihämkomplexe mit einem $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$-Grundzustand vom Typ I und II weisen Mößbauer- und EPR-Parameter auf, die bis auf die Komplexe mit einer Anordnung der axialen Liganden zwischen 30° und 70°, zu einem Kontinuum zu gehören scheinen. Kürzlich wurden drei Kristallstrukturen von [(OETPP)FeL$_2$]$^+$-Komplexen ermittelt, die die Lücken zu schließen scheinen. Ihre axialen Diederligandenwinkel reichen von 16.0° über 30.3°, über 44.6°, über 56.8°, über 57.2°, über 59.6° und bis 88.1°, wobei L für Imidazol, 1-Benzylimidazol und 1-Methylimidazol steht. Mößbauer-Messungen an diesen Komplexen sind geplant.

Aus den spektroskopischen Daten lässt sich die elektronische Struktur der diskutierten Modellkomplexe im Rahmen der Ligandenfeldtheorie ableiten. Das Ligandenfeld-Modell gibt zwar nur ein recht vereinfachtes Bild der elektronischen Struktur, ist aber qualitativ konsistent mit experimentellen Daten. Die Beschreibung der elektronischen Struktur mit Molekülorbitalen liefert zudem realistische quantitative Daten. Aus den Molekülorbitalrechnungen lassen sich die elektronische Struktur und spektroskopische Daten aus der geometrischen Struktur der Moleküle gewinnen. Die aus den DFT-Rechnungen gewonnene elektronische Struktur zeigt für alle in dieser Arbeit betrachteten Komplexe nahezu denselben Aufbau, wobei eine Energielücke von 2.5 eV die besetzten von den unbesetzten Orbitalen trennt. Zwischen den Molekülorbitalen mit Fe(3d)-Charakter sind zusätzliche nicht-bindende oder schwach anti-bindende Liganden-orbitale zu finden. Somit besitzen das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) nicht zwingend reinen Fe(3d)-Orbitalcharakter, obwohl für diese Orbitale oft beträchtliche Beimischungen von Fe-Atomorbitalen zu finden sind. Bei der Untersuchung des Einflusses des Diederwinkels auf das mit dem B3LYP- und PBE-Funktional berechnete Orbitalschema zeigte sich, dass für einige Komplexe sich ein anderer elektronischer Gundzustand (im Einelektronenbild) ergab, als der, der aufgrund der experimentellen Daten zu erwarten war. Es hat sich gezeigt, dass die Aufspaltung der Orbitalenergien nicht von der Orientierung der axialen Ligandenebenen abhängt. Allerdings scheinen die Fe(3d)-Orbitale der Komplexe mit unterschiedlichen Porphyrinsubstituenten und ähnlichen Diederwinkeln eher vom Typ der Substituenten als vom Diederwinkel abzuhängen.

Für die Berechnung von spektroskopischen Parametern wurden mehrere unterschiedliche Basissätze getestet, wobei sich herausstellte, dass für die weiter vom Eisenion entfernten Atome die Größe des Basis-Satzes weniger Einfluss auf die berechneten Parameter zu haben scheint. Ferner nimmt der Unterschied zwischen den mit dem B3LYP- und PBE-Funktional berechneten Werten von ΔE_Q und η mit größer werdendem Basissatz ab. Die geringe Anzahl an Komplexen, für die sowohl Mößbauer-Parameter als auch eine Kristallstruktur vorhanden sind, begrenzt die Genauigkeit des Vergleichs zwischen experimentellen Mößbauer-Parametern und Diederwinkeln. Die Anordnung der axialen Ligandenebenen zu den Stickstoffen der Porphyrinebene scheint für große Diederwinkel eine Rolle zu spielen.

Durch die Verwendung von berechneten Symmetriemaßen für die Modellkomplexe konnte gezeigt werden, dass die Abweichung der Porphyrinebenen von einer idealen planaren Symmetrie ($S(D_{4h})$) nahezu linear mit der Abweichung des FeN_6-Kerns von der idealen Oktaedersymmetrie ($S(O_h)$) zusammenhängt. Bei der Untersuchung des Einflusses der Anordnung der axialen Liganden auf Abweichungen von der Oktaedersymmetrie wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit im Falle der OETPP-Komplexe gefunden, bei den OMTPP-Komplexen ist die Relation weniger deutlich und für die TMP- Komplexe ist keine Abhängigkeit zu erkennen.

Eine Auftragung der Mößbauer-Parameter ΔE_Q und η gegen die kontinuierlichen Symmetriemaße $S(O_h)$ und $S(D_{4h})$ zeigt keine klare Korrelation, was darauf schliessen lässt, dass der berechnete EFG nicht nur durch geometrische Änderungen in der FeN_6-Einheit beeinflusst wird.

Im Rahmen der Genauigkeit scheinen sich Änderungen von $\Delta\varphi$ nicht auf die berechnete Ladung, wie sie durch die *quantum theory of atoms in molecules*

(QTAIM) definiert ist, bemerkbar zu machen. Der Unterschied der berechneten Ladung scheint vom Typ der axialen Liganden und der Substituenten am Porphyrin abzuhängen.

Die Untersuchungen an dem Radikal-SAM-Enzym Coproporphyrinogen III Oxidase (HemN) aus *E. coli* haben gezeigt, dass es eine Korrelation zwischen strukturellen und funktionellen Daten gibt, so dass sich HemN als Modellsystem zur Illustration von allgemeinen Eigenschaften der Radikal-SAM-Enzyme eignet. Es stellte sich heraus, dass eine Verschiebung der Isomerieverschiebung beim nativen HemN von $\delta_2 = 0.57(3)$ mm/s auf $\delta_2 = 0.68(3)$ mm/s beim HemN in Anwesenheit des Kofaktors S-Adenosyl-Methionin (SAM) mit den Abständen der Sauerstoff- (2.3 Å) und Stickstoffliganden (2.6 Å) des Methioninteils vom SAM in Verbindung steht. Das für die Funktion notwendige SAM bindet an den Eisenplatz des Clusters, der nicht auschliesslich mit Schwefel von Cysteinen ligandiert ist, was auch bei Mößbauer-Studien von PFL-AE [19] und der Biotinsynthase [18] beobachtet wurde. Die Mößbauer-Untersuchungen am HemN in Anwesenheit vom SAM sind konsistent mit der Kristallstruktur vom *E. coli* HemN [189], in der man sieht, dass das SAM anhand einer Carboxy- und einer Aminogruppe vom Methioninteil des SAM-Moleküls an das Eisen bindet. Der für Radikal-SAM-Enzyme typische **C**XXX**C**XX**C**-Sequenzabschnitt (**C62**, **C66** und **C69**) wurde konsistent zur Röntgenstruktur mit Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen. Durch die Mößbauer-Messungen wurde erstmals gezeigt, dass keine Interaktion zwischen dem Substrat Coproporphyrinogen III und dem Eisen-Schwefel-Cluster stattfindet, und dass keine Veränderung in der Koordination vom SAM zum Cluster in Gegenwart des Substrats erfolgt.

Abbildungsverzeichnis

1 Aufspaltungen der Energieniveaus des ^{57}Fe-Kerns. 9
2 Schematische Darstellung eines Mößbauer-Experiments. 23
3 Wechselwirkung der 3d-Orbitale eines Übergangsmetallions in einem oktaedrischen Ligandenfeld. 26
4 Aufspaltung der d-Orbitale eines low-spin Fe(III)-Komplexes. . . 28
5 Fe-Protoporphyrin IX (Häm). 32
6 Röntgenstruktur des $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komplexes. 37
7 Mößbauer-Spektren von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (210 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 38
8 Mößbauer-Spektren von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\perp \gamma$). 39
9 Mößbauer-Spektren von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 4 T und 7 T $\parallel \gamma$). 40
10 Röntgenstruktur des *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komplexes. 42
11 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (240 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 44
12 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\perp \gamma$). 45
13 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\parallel \gamma$). 46
14 Relaxationsraten der Mössbauer-Messungen von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$. 47
15 Röntgenstruktur des *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ Komplexes. . 49
16 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (210 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 50
17 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4T und 7 T $\perp \gamma$). 51
18 Mößbauer-Spektren von *paral*-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (4.2 K bei 4 T und 7 T $\parallel \gamma$). 52
19 Röntgenstruktur des $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$ Komplexes. . . 54
20 Mößbauer-Spektren von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2Py)_2]^+$ (210 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 55
21 Mößbauer-Spektren von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2Py)_2]^+$ (4.2 K bei20 mT, 4 T $\perp \gamma$ und 4 T $\parallel \gamma$). 56
22 Röntgenstruktur des *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komplexes. 59
23 Mößbauer-Spektren von $[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (210 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 60
24 Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\perp \gamma$). 61
25 Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 4 T und 7 T $\parallel \gamma$). 62
26 Röntgenstruktur des *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ Komplexes. 64
27 Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (210 K und 77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 65
28 Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\perp \gamma$). 66
29 Mößbauer-Spektren von *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (4.2 K bei 20 mT, 4 T und 7 T $\parallel \gamma$). 67

30 Korrelation zwischen g_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$. 73
31 Korrelation zwischen A_{zz} und dem Diederwinkel $\Delta\varphi$. 74
32 Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit vom Diederwinkel $\Delta\varphi$. 74
33 A_{xx} versus A_{zz} der in Tab. 14 bezeichneten Komplexe. 75
34 V/Δ in Abhängigkeit von A_{zz}. 75
35 Mit dem Debye-Modell angefitteter Temperaturverlauf der Isomerieverschiebung der sechs Modellkomplexe 77
36 Temperaturabhängiger Verlauf der Quadrupolaufspaltung der sechs Modellkomplexe. 78
37 Einheitszelle von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 0°$). 82
38 Einheitszelle von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). . 83
39 Einheitszelle von paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeIHm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und 30°). 84
40 Einheitszelle von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPyI)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 70°$). . . . 85
41 Einheitszelle von perp-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 73.1°$). . 86
42 Einheitszelle von perp-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 90°$). . . 87
43 Anordnung (Abstände und Winkel) der nächsten Nachbarn zu einem willkürlich gewählten Eisenzentrum. 88
44 Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge zwischen einem Eisenzentrum und seinen nächsten Nachbarn unter Berücksichtigung des Abstandes r der folgenden Komplexe mit Diederwinkeln von 0° (schwarz), 19.5° (rot), 26° und 30° (blau), 70° (grün), 73.1° (violett) und 90° (orange). 90
45 Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge unter Berücksichtigung des Abstandes r und dem Winkel Θ. 90
46 Abgeschätzte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge. 91
47 Abgeschätzte quadrierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge. . . 91
48 Molekülorbitalschema (B3LYP) von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 95
49 Mit B3LYP erhaltenes α-Molekülorbital ("d_{xy}") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 95
50 Mit B3LYP erhaltenes α-Molekülorbital ("$d_{x^2-y^2}$") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 96
51 Mit B3LYP erhaltenes β-Molekülorbital ("d_π") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 96
52 Mit B3LYP erhaltenes β-Molekülorbital ("d_{xy}") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 97
53 Mit dem B3LYP-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema der α-Elektronen. 97
54 Mit dem B3LYP-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema der β-Elektronen. 98
55 Molekülorbitalschema (PBE) von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 98
56 Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital ("d_{xz} oder d_{yz}") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 99
57 Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital ("d_{z^2}") von *paral*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 99

58 Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital ("d_{xy}") von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 100
59 Mit PBE erhaltenes β-Molekülorbital ("d_{xz} oder d_{yz}") von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 19.5°$). 100
60 Mit dem PBE-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema der α-Elektronen der Fe(III)-Komplexe. 101
61 Mit dem PBE-Funktional (FeN_6-Kern mit TZV - und andere Atome mit 3-21G Basissatz) berechnetes 3d-Orbitalschema der β-Elektronen der Fe(III)-Komplexe. 101
62 Mit B3LYP und PBE berechnete Werte für ΔE_Q und η von *paral*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$. 102
63 Experimentelle - und berechnete Werte der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$. 102
64 Experimentelle - und berechnete Werte Asymmetrieparameter η in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$. 103
65 Die Hauptachse des berechneten (DFT) EFG-Tensors 103
66 Kontinuierliche Symmetriemaße $S(O_h)$ des zentralen FeN_6-Oktaeders der OETPP-Komplexes in Abhängigkeit des Diederwinkels $\Delta\varphi$. 110
67 Kontinuierliche Symmetriewerte $S(O_h)$ versus $S(D_{4h})$. 110
68 Experimentelle Werte der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Abhängigkeit von $S(O_h)$. 111
69 Experimentelle Werte des Asymmetrieparameters η versus $S(O_h)$. 111
70 Koordination von Eisen und Schwefel in den vier einfachsten Eisen-Schwefelclustern. 118
71 Kristallstruktur vom HemN. 120
72 Umwandlung von Coproporphyrinogen III in Protoporphyrinogen IX (a), angenommene Reaktionsmechanismus von Radikal-SAM-Enzymen (b) und Reaktionsschritte gemeinsam für alle Radikal-SAM-Proteine (c). 121
73 Aktiver Bereich vom HemN (A) und (B) aktiver Bereich vom HemN mit aufgeführten Aminosäurereste. 122
74 Mößbauer-Spektrum von HemN (77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 123
75 Mößbauer-Spektren von HemN (4.2 K bei 20 mT und 4 T $\perp \gamma$). 124
76 Mößbauer-Spektrum von HemN in der Anwesenheit von SAM (77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 126
77 Mößbauer-Spektrum von HemN in der Anwesenheit von SAM (4.2 K bei 20 mT und 4 T $\perp \gamma$). 127
78 Mößbauer-Spektrum von HemN in der Anwesenheit von SAM und Coproporphyrinogen III (77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 128
79 Mößbauer-Spektren von HemN in der Anwesenheit von SAM und Coproporphyrinogen III (4.2 K bei 20 mT und 4 T $\perp \gamma$). 129
80 Mößbauer-Spektrum vom reduzierten HemN (77 K bei 20 mT $\perp \gamma$). 130
81 Mößbauer-Spektren vom reduzierten HemN (4.2 K bei 20 mT und 4 T $\perp \gamma$). 131

Tabellenverzeichnis

1 Beitrag pro 3d-Elektron in einem t_{2g}-Orbital zu den Diagonal-Tensorelementen des elektrischen Feldgradienten $(EFG)_{Val}$ [71]. 31

2 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (0°). 41

3 Aus den Fits (Abb. 8 und 9) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (0°). 41

4 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (19.5°). 47

5 Aus den Fits (Abb. 12 und 13) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (19.5°). 48

6 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (26° und 30°). 53

7 Aus den Fits (Abb. 17 und 18) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$ (26° und 30°). 53

8 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$ (70°). 57

9 Aus den Fits (Abb. 21) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von $[(OETPP)Fe(4\text{-}Me_2NPy)_2]^+$ (70°). 57

10 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (73.1°). 58

11 Aus den Fits (Abb. 24 und 25) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von *perp*-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (73.1°). 59

12 Koeffizienten der Grundzustandswellenfunktion und Kristallfeld-parameter (nach dem Modell von Oosterhuis und Lang in dem Koordinatensystem von Taylor) von *perp*-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$ (90°). 64

13 Aus den Fits (Abb. 28 und 29) und dem Kristallfeldmodell [5] (Werte in Klammern nach Gl. (18) bzw. (19), Gl. (92) bis (94) und Gl. (96) bis (98)) erhaltene Parameter von *perp*-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (90°). 68
14 Mößbauer und EPR-Daten für die in dieser Arbeit diskutierten Eisen(III)-Komplexe. 72
15 Vergleich von Debye-, Mößbauer-, Gitter-Temperatur und effektiver vibrierender Masse der sechs vermessenen Komplexe. . . . 79
16 Anzahl und Abstände der nächsten Fe-Fe Nachbarn in den vermessenen Komplexen 81
17 Vergleich der Parameter aus den DFT-Berechnungen mit verschiedenen Funktionalen und Basissätzen für paral-[(OMTPP)Fe(1-MeIm)$_2$]$^+$ (19.5°). 104
18 Vergleich zwischen den aus DFT-Rechnungen (B3LYP, PBE), dem Kristallfeldmodell von Oosterhuis und Lang (O. L.) und aus Mößbauer-Messungen erhaltenen Parametern. Die Quadrate auf der rechten Seite stellen die Anordnung der axialen Liganden bezüglich der vier N-Atome der Porphyrinebene (Ecken der Quadrate) dar. 108
19 QTAIM Ladungen (aus B3LYP) der Eisenatome, der in Tab. 18 und 20 angegebenen Komplexe mit verschiedenen axialen Liganden und Orientierungen. 112
20 Kontinuierliche Symmetriewerte für den zentralen FeN_6-Kern $S(O_h)$ und die Porphyrinebene $S(4D_h)$ aller untersuchten Modellkomplexe 116
21 Aus den Fits der Mößbauer-Spektren vom HemN (Abb. 74 und 75) erhaltene Parameter. Die Werte in Klammern stammen aus der 77 K-Messung. 123
22 Aus den Fits vom HemN in der Anwesenheit von Kofaktor SAM (Abb. 76 und 77) gewonnene Mößbauer-Parameter. Die Werte in Klammern stammen aus der 77 K-Messung. 126
23 Aus den Fits vom HemN in der Anwesenheit von SAM (Abb. 78 und 79) erhaltene Mößbauer-Parameter. 130
24 Aus den Fits und Simulationen vom reduzierten HemN in der Anwesenheit von SAM (Abb. 80 und 81) erhaltene Mößbauer-Parameter. Die Werte in Klammern bezeichnen die Werte aus der 77 K-Messung. 132
25 Vergleich der Mößbauer-Parameter vom HemN, HemN mit SAM, HemN mit SAM und Substrat und vom reduzierten HemN. . . . 136
26 Aus dem alternativen Fit mit zwei Subspektren erhaltene Parameter von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°). 157
27 Aus den alternativen Fits bei Temperaturen zwischen 300 K und 4.2 K mit zwei Subspektren erhaltene Parameter von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°). 157

Literatur

[1] Griffith, J. S., *Nature* **1957**, 180, 30.

[2] Oosterhuis, W. T.; Lang, G., *Phys. Rev.* **1969**, 178, 439.

[3] Dwivedi, A.; Toscano, W. A.; Debrunner, P. G., *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, 576, 502.

[4] Rynard, D.; Lang, G.; Spartalian, K.; Yonetani, T., *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 3715.

[5] Taylor, C. P. S., *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, 491, 137.

[6] Peisach, J.; Blumberg, W. E.; Adler, A. D., *N. Y. Ann. Acad. Sci.* **1973**, 206, 310–327.

[7] Walker, F. A., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 471–534.

[8] Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7843.

[9] Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford: Clarendon Press, **1994**.

[10] Bader, R. F. W., *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 819–854.

[11] Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E., *Science* **1997**, 277, 653–659.

[12] Benda, R.; Tse Sum Bui, B.; Schünemann, V.; Florentin, D.; Marquet, A.; Trautwein, A. X., *Biochemistry* **2002**, 41, 15000–15006.

[13] Broderick, J. B.; Duderstadt, R. E.; Fernandez, D. C.; Wojtuszeweski, K.; Henshaw, T. F.; Johnson, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6344.

[14] Layer, G.; Verfürth, K.; Mahlitz, E.; Jahn, D., *J. Biol. Chem* **2002**, 277, 34136–34142.

[15] Ollagnier-de Choudens, S.; Mulliez, E.; Schmidt, P. P.; Eliasson, R.; Gaillard, J.; Deronzier, C.; Bergman, T.; Gräslund, A.; Reichard, P.; Fontecave, M., *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 24216.

[16] Petrovich, R. M.; Ruzicka, F. J.; Reed, G. H.; Frey, P. A., *Biochemistry* **1992**, 31, 10774–10781.

[17] Sofia, H. J.; Chen, G.; Hetzler, B. G.; Reyes-Spindola, J. F.; Miller, N. E., *Nucleic Acids Res.* **2001**, 29, 1097–1106.

[18] Cosper, M. M.; Jameson, G. N. L.; Hernandez, H. L.; Krebs, C.; Huynh, B. H.; Johnson, M. K., *Biochemistry* **2004**, 43, 2007–2021.

[19] Krebs, C.; Broderick, W. E.; Henshaw, T. F.; Broderick, J. B.; Huynh, B. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 912–913.

[20] Krebs, C.; Henshaw, T. F.; Cheek, J.; Huynh, B. H.; Broderick, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12497–12506.

[21] Tamarit, J.; Mulliez, E.; Meier, C.; Trautwein, A.; Fontecave, M., *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 31291–31296.

[22] Chen, D.; Walsby, C.; Hoffman, B. M.; Frey, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11788–11789.

[23] Barb, D., *Grundlagen und Anwendungen in der Mössbauer-Spektroskopie*, Berlin: Akademie-Verlag, **1980**.

[24] Gibb, T. C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, London: Chapman and Hall, **1975**.

[25] Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. X., *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, 3, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, **1978**.

[26] Mössbauer, R. L., *Z. Physik* **1958**, 151, 124.

[27] Schünemann, V.; Winkler, H., *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 263.

[28] Wegener, H., *Der Mößbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie*, Mannheim: Bibliographisches Institut, **1965**.

[29] Bethe, H., *Ann. Physik* **1929**, 3, 133–134.

[30] Kramers, H. A., *Proc. Acad. Sci* **1929**, 32, 1176.

[31] Kramers, H. A., *Proc. Acad. Sci.* **1929**, 33, 953.

[32] Abragam, A.; Bleaney, B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, New York: Dover Publications, **1970**.

[33] Haberditzel, W., *Komplexverbindungen*, Heidelberg: Hüthig, **1979**.

[34] Schläfer, H. L.; Gliemann, G., *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Wiesbaden: Akademische Verlagsgesellschaft, **1980**.

[35] Palmer, G., A. B. P. Leverd; H. B. Gray, , *Iron Porphyrins*, 2, 45–48, Wesley Publishing Comp., **1983**.

[36] Schünemann, V.; Raitsimring, A. M.; Benda, R.; Trautwein, A. X.; Shokhireva, T. K.; Walker, F. A., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, 4, 709–716.

[37] Mørup, S., *Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy*, Ployteknisk Forlag, **1981**.

[38] Koch, H.; Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Weinheim: Wiley, **2000**.

[39] Parr, R. G.; Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, **1989**.

[40] Ziegler, T., *Chem. Rev.* **91**, 1991, 651.

[41] Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 8.

[42] Fermi, E., *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602.

[43] Slater, J. C., *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.

[44] Thomas, L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc* **1927**, 23, 542.

[45] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover: Mineola, **1996**.

[46] Cook, D. B., *Ab initio Valence Calculations in Chemistry*, New York: Wiley and Sons, **1974**.

[47] Perdew, J. D.; Wang, Y., *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800.

[48] Perdew, J. D.; Wang, Y., *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.

[49] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 5648–5652.

[50] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

[51] Harris, J., *Phys. Rev. A* **1984**, 29, 1648.

[52] Landau, L. D.; Lifschitz, E. M., *Lehrbuch der Theoretischen Physik. Bd.3: Quantenmechanik*, Akademie Verlag Berlin, **1990**.

[53] Boys, S. F., *Proc. R. Soc. London Ser. A.* **1950**, 200, 542.

[54] Huzinaga, S. J., *Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293.

[55] Slater, J. C., *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.

[56] Stewart, R. F. J., *Chem. Phys* **1970**, 52, 431.

[57] Gunlaugsson, H. P., Vinda - excel-based utility for analysis of mössbauer spectra, Webpage: http://www.ifa.au.dk/ hpg/vinda.htm.

[58] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, J. A.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Lyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, C., R. Pomelli; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[59] Biegler-König, F.; Schönbohm, J., An update to the aim2000 - program for atoms in molecules, J. Comp. Chem., 2002., Webpage: http://www.aim2000.de, **2002**.

[60] Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D., *J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 545–559.

[61] Gopenmole 2.32, a tool for the visualization and analysis of molecular structures and their chemical properties, Webpage: http://www.csc.fi/gopenmol, **2003**.

[62] Mercury viewer - crystal structure visualisation and exploration., http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/.

[63] Chemoffice: A chemical biological publishing, modeling, and database workstation., http://www.cambridgesoft.com/.

[64] Avnir, D.; Katzenelson, O.; Keinan, S.; Pinsky, M.; Pinto, Y.; Salomon, Y.; Zabrodsky Hel-Or, H., *Concepts in Chemistry* **1997**, 283–324.

[65] Salerno, J.; McGill, C.; W., J.; Gerstle, G. C., *FEBS Lett.* **1983**, 162, 257.

[66] Walker, F. A.; Reis, D.; Balke, V. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6888–6898.

[67] Salerno, J. C., *J. Biol. Chem.* **1984**, 259, 2331–2336.

[68] Walker, F. A.; Huynh, B. H.; Scheidt, W. R.; Osvath, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5288–5297.

[69] Lang, G.; Dale, B. W., *Nucl. Instrum. Methods* **1974**, 116, 567–571.

[70] Lang, G., *Q. Rev. Biophys.* **1970**, 3, 1–60.

[71] Debrunner, P. G., A. B. P. Lever; H. B. Gray, , *Iron Porphyrins*, Vol. 3, 139–234, Weinheim: VCH, **1989**.

[72] Safo, M. K.; Gupta, G. P.; Walker, F. A.; Scheidt, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5497–5510.

[73] De Vries, S.; Albrecht, S. P. J., *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, 546, 334.

[74] Bezkorovainty, A., *Biochemistry of Nonheme Iron*, New York: Plenum Press, **1980**.

[75] Kochan, I., Washington DC: Raymond, K. N., **1977**.

[76] Llinás, M., *Struct. Bonding* **1973**, 17, 135–220.

[77] Raymond, K. N.; Müller, G.; Matzanke, B. F. **1984**, 123, 49–102.

[78] Moss, G. P., *The Porphyrins*, 1-7, Academic Press: New York, **1978**.

[79] Fuhrhop, J. H., *Angew. Chem.* **1974**, 86, 363.

[80] Kräutler, B., *Chimia* **1987**, 41, 277–292.

[81] Moss, G. P., *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 779–832.

[82] Bayer, H., *Lehrbuch der organischen Chemie*, Stuttgart, Leipzig: Hirzel Verlag, 23. erw. und verb. , **1998**.

[83] Brennan, L.; Turner, D. L.; Fareleira, P.; Santos, H., *J. Mol. Biol.* **2001**, 308, 353–365.

[84] Hamada, K.; Bethge, P. H.; Mathews, F. S., *J. Mol. Biol.* **1995**, 247, 947–962.

[85] Higuchi, Y.; Kusunoki, M.; Matsuura, Y.; Yasuoka, N.; Kakudo, M., *J. Mol. Biol.* **1984**, 172, 109–139.

[86] Lederer, F.; Ghrir, R.; Guiard, B.; Cortial, S.; Ito, A., *Eur. J. Biochem.* **1983**, 132, 95–102.

[87] Mathews, F. S.; Czerwinski, E. W.; Argos, P., *The Porphyrins*, Vol. 7, pp. 108–147, Academic Press: New York, **1979**.

[88] Nørager, S.; Legrand, P.; Pieulle, L.; Hatchikian, C.; Roth, M., *J. Mol. Biol.* **1999**, 290, 881–902.

[89] Pierrot, M.; Haser, R.; Frey, M.; Payan, F.; Astier, J.-P., *J. Biol. Chem.* **1982**, 257, 14341–14348.

[90] Simões, P.; Matias, P. M.; Morais, J.; Wilson, K.; Dauter, Z.; Carrondo, M. A., *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 213–224.

[91] Timkovich, R., *The Porphyrins*, Vol. 12, pp. 241–294, Academic Press: New York, **1979**.

[92] Iverson, T. M.; Luna-Chavez, C.; Cecchini, G.; Rees, D. C., *Science* **1999**, 284, 1961–1966.

[93] Lancaster, C. R. D., *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, 1553, 1–6.

[94] Lancaster, C. R. D.; Kröger, A.; Auer, M.; Michel, H., *Nature* **1999**, 402, 377–385.

[95] Yankovskaya, V.; Horsefield, R.; Törnroth, S.; Luna-Chavez, C.; Miyoshi, H.; Léger, C.; Byrne, B.; Cecchini, G.; Iwata, S., *Science* **2003**, 299, 700–704.

[96] Hunte, C.; Koepke, J.; Lange, C.; Rossmanith, T.; Michel, H., *Structure* **2000**, 8, 669–684.

[97] Iwata, S.; Lee, J. W.; Okada, K.; Lee, J. K.; Iwata, M.; Rasmussen, B.; Link, T. A.; Ramaswamy, S.; Jap, B. K., *Science* **1998**, 281, 64–71.

[98] Xia, D.; Yu, C. A.; Kim, H.; Xia, J. Z.; Kachurin, A. M.; Zhang, L.; Yu, L.; Deisenhofer, J., *Science* **1997**, 277, 60–66.

[99] Zhang, Z.; Huang, L.; Shulmeister, V. M.; Chi, Y. I.; Kim, K. K.; Hung, L.-W.; Crofts, A. R.; Berry, E. A.; Kim, S. H., *Nature* **1998**, 392, 677–684.

[100] Durisu, G.; Zhang, H.; Smith, J. L.; Cramer, W. A., *Science* **2003**, 302, 1009–1014.

[101] Stroebel, D.; Choquet, Y.; Popot, J. L.; Picot, D., *Nature* **2003**, 426, 413–418.

[102] Michel, H.; Behr, J.; Harrenga, A.; Kannt, A., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **27**, 1998, 329–356.

[103] Einsle, O.; Messerschmidt, A.; Stach, P.; Bourenkov, G. P.; Bartunik, H. D.; Huber, R.; Kroneck, P. M. H., *Nature* **1999**, 400, 476–480.

[104] Einsle, O.; Stach, P.; Messerschmidt, A.; Simon, J.; Kröger, A.; Huber, R.; Kroneck, P. M. H., *J. Biol. Chem.* **2000**, 275, 39608–39616.

[105] Jafferji, A.; Allen, J. W. A.; Ferguson, J. J.; Fülöp, V. J., *J. Biol. Chem.* **2000**, 275, 25089–25094.

[106] Jormakka, M.; Törnroth, S.; Byrne, B.; Iwata, S., *Science* **2002**, 295, 1863–1868.

[107] Crane, B. R.; Siegel, L. M.; Getzoff, E. D., *Science* **1995**, 270, 59–67.

[108] Smith, J. L.; Zhang, H.; Yan, J.; Kurisu, G.; Cramer, W. A., *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, 14, 432–439.

[109] Breyton, C., *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, 1459, 467–474.

[110] Orme-Johnson, N. R.; Hansen, R. E.; Beinert, H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1974**, 45, 871–878.

[111] Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Illerhaus, J.; Haehnel, W., *Biochemistry* **1999**, 38, 8981–8991.

[112] T'sai, A. L.; Palmer, G., *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, 681, 484–495.

[113] Innis, D.; Soltis, S. M.; Strouse, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5644–5650.

[114] Walker, F. A., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 589–615.

[115] Carter, K. R.; T'sai, A.-L.; Palmer, G., *FEBS Lett.* **1981**, 132, 243–246.

[116] Migita, C. T.; Iwaizumi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 4378–4381.

[117] Ikeue, T.; Ohgo, T., Y. Saitoh; Yamaguchi, T.; Nakamura, M., *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3423–3434.

[118] Walker, F. A., *The Porphyrin Handbook*, Vol. 5, Chapter 36, pp. 81–183, Academic Press: San Diego, CA, **2000**.

[119] Munro, O. Q.; Serth-Guzzo, J. A.; Turowska-Tyrk, I.; Mohanrao, K.; Shokhireva, T. K.; Walker, F. A.; Debrunner, P. G.; Scheidt, W. R., *J. Am. Chem. Soc* **199**, 121, 11144–11155.

[120] Scheidt, W. R.; Kirner, J. F.; Hoard, J. L.; Reed, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1963–1968.

[121] Safo, M. K.; Gupta, G. P.; Walker, F. A.; Watson, C. T.; Simonis, U.; Scheidt, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7066–7075.

[122] Ogura, H.; Yatsunyk, L.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Barkigia, K. M.; Renner, M. W.; Melamed, D.; Walker, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6564–6578.

[123] Yatsunyk, L.; Carducci, M. D.; Walker, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15986–16005.

[124] Iwata, S., Persöhnliche miteilung.

[125] Schütz, M.; Schoepp-Cothenet, B.; Lojou, E.; Woodstra, M.; Lexa, D.; Tron, P.; Dolla, A.; Durand, M.-C.; Stetter, K. O.; Baymann, F., *Biochemistry* **2003**, 42, 10800–10808.

[126] Howell, N.; Robertson, D. E., *Biochemistry* **1993**, 32, 11162–11172.

[127] Costa, C.; Moura, J. J. G.; Moura, I.; Liu, M. Y.; Peck, H. D.; LeGall, J.; Wang, Y.; Huynh, B. H., *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 14382–14387.

[128] Huynh, B. H.; Emptage, M. H.; Münck, E., *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 534, 295–306.

[129] Benda, R.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Cai, S.; Polam, J. R.; Watson, C. T.; Shokhireva, T. K.; Walker, F. A., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, 42, 787–801.

[130] Benda, R.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Walker, F. A., *Israel J. Chem.* **2000**, 40, 9–14.

[131] Walker, F. A.; Huynh, B. H.; Scheidt, W. R.; Osvath, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5288–5297.

[132] Clauser, M. J.; Blume, M., *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 583–591.

[133] Winkler, H.; Schulz, C.; Debrunner, P., *Phys. Lett* **1978**, 69 A, 360.

[134] Boyle, A. J. F.; Gabriel, J. R., *Phys. Lett.* **1965**, 19, 451.

[135] Yatsunyk, L.; Dawson, A.; Carducci, M. D.; Walker, F. A., *Models of the Cytochromes: Crystal Structures and EPR Spectrum Characterization of Low-Spin Bis-Imidazole Complexes of (OETPP) Fe III Having Intermediate Ligand Plane Dihedral Angles*, (in Vorbreitung).

[136] Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Illerhaus, J.; Haehnel, W., *Biochemistry* **1999**, 38, 8981–8991.

[137] Teschner, T.; Yatsunyk, L.; Schünemann, V.; Paulsen, H.; Hu, C.; Scheidt, W. R.; Walker, F. A.; Trautwein, A. X., *Models of the Membrane-Bound Cytochromes: Mössbauer Spectra of Crystalline Low-Spin Ferriheme Complexes Having Axial Ligand Plane Dihedral Angles Ranging from 0° to 90°*, (zur Veröffentlichung eingereicht).

[138] Shokhireva, T. K.; Smith, K. M.; Andersen, J. F.; Weichsel, A.; Balfour, C.; Montfort, W. R.; Walker, F. A., (in Vorbereitung).

[139] Wegner, P.; Benda, R.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Berry, R. E.; Balfour, C. A.; Wert, D.; Walker, F. A., *Hyperfine Interact. C*, 5, **2002** 253–256.

[140] Roberts, S. A.; Weichsel, A.; Qin, Y.; Shelnutt, J. A.; Walker, F. A.; Montfort, W. R., *Biochemistry* **2001**, 40, 11327–11337.

[141] Nach dem Oosterhuis- und Lang-Modell in der Taylorformulierung wird für Cytochrom b_6 ein von η = -1.8 erwartet. Der veröffentlichte Wert von $\eta = 0$ geht von einem axialen EFG-Tensor aus, was wahrscheinlich nicht richtig ist. Die Qualität der experimentellen Daten in Ref. [111] und die Anwesenheit von mindestens fünf verschiedenen Eisen-Spezies erlaubte keine bessere Bestimmung von η mit Mößbauer-Spektroskopie.

[142] Herber, R. H., *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, New York: Plenum Press, **1984**.

[143] Teschner, T., *Charakterisierung von Cytochrom c_{552} von Nitrosomonas europaea mit EPR- und Mössbauer-Spektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2001**.

[144] Franke, M., *Konformationszustände in Myoglobin: Eine Mößbauer-Spektrokopische Untersuchung und modellmäßige Deutung der Reaktionskinetik mit CO*, Dissertation, Universität zu Lübeck, **1992**.

[145] Sharrock, M.; Debrunner, P. G.; Schulz, C.; Lipscomb, J. D.; Marshall, V.; Gunsalus, I. C., *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, 420, 8–26.

[146] Wegner, P., *Spektroskopische Charakterisierung von Häm- und Eisen-Schwefel-Proteinen*, Dissertation, Universität zu Lübeck, **2004**.

[147] Simonneaux, G.; Schünemann, V.; Morice, C.; Carel, L.; Toupet, L.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Walker, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 12, 4366–4377.

[148] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939–947.

[149] Schäfer, H., A.and Horn; Ahlrichs, R. J., *Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.

[150] Schäfer, H., A.and Horn; Ahlrichs, R. J., *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.

[151] Beinert, H.; Palmer, G., *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1965**, 27, 105–198.

[152] Cammack, R., *Adv. Inorg. Chem.* **1992b**, 38, 281–322.

[153] Johnson, M. K., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 173–181.

[154] Rees, D., *Annu. Rev. Biochem.* **2002**, 71, 221–246.

[155] Beinert, H.; Kiley, P. J., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 152–157.

[156] Sticht, H.; Rösch, P., *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1998**, 70, 95–136.

[157] Beinert, H., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 2–15.

[158] Carter Jr., C. W., *High potential iron sulfur proteins*, 1, 602–609, Chichester, UK: John Wiley and Sons, ltd , **2001**.

[159] Breiter, D. R.; Meyer, T. E.; Rayment, I.; Holden, H. M., *J. Biol. Chem.* **191**, 266, 18660–18667.

[160] Carter Jr., C. W.; Kraut, J.; Freer, S. T.; Alden, R. A.; Sieker, L. C.; Adman, E.; Jensen, L. H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1972**, 69, 3526–3529.

[161] Ambler, R. P.; E., M. T.; Kamen, M. D., *Arch. Biochem. Biophys.* **1993**, 306, 215–222.

[162] Benda, R., *Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an Hämmodellkomplexen und Eisen-Schwefel-Proteinen*, Dissertation, Universität zu Lübeck, Shaker Verlag, 3-8322-0472-5., **2002**.

[163] Kiley, P. J.; Beinert, H., *Curr. Opin. Microbiol.* **2003**, 6, 181–185.

[164] Dailey, H. A., *Biochem. Soc.* **2002**, 30, 590–595.

[165] Frankenberg, N.; Moser, J.; Jahn, D., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, 63, 115–127.

[166] Chadwick, D. J., *The Biosynthesis of the Tetrapyrrole Pigments*, pp. 131–155, Wiley and Sons: Chichester, UK, **1994**.

[167] Friedmann, H. C.; Thauer, R. T., 3 *1*, 1–19, New York: Academic Press, **1992**.

[168] Jordan, P. M., *New Comprehensive Biochemistry*, Vol. 19, pp. 1 – 66, Elsevier: Amsterdam, **1981**.

[169] Hewitson, K. S.; Ollagnier-de Choudens, S.; Sanakis, Y.; Shaw, N. M.; Baldwin, J. E.; Münck, E.; Roach, P. L.; Fontecave, M., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 83–93.

[170] Hinckley, G. T.; Ruzicka, F. J.; Thompson, M. J.; Blackburn, G. M.; Frey, P. A., *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 414, 34–39.

[171] Lieder, K. W.; Booker, S.; Ruzicka, F. J.; Beinert, H.; Reed, G. H.; Frey, P. A., *Biochemistry* **1998**, 37, 2578–2585.

[172] Tamarit, J.; Gerez, C.; Meier, C.; Mulliez, E.; Trautwein, A.; Fontecave, M., *J. Biol. Chem.* **2000**, 275, 15669–15675.

[173] Walsby, C. J.; Hong, W.; Broderick, W. E.; Cheek, J.; Ortillo, D.; Broderick, J. B.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3143–3151.

[174] Walsby, C. J.; Ortillo, D.; Broderick, W. E.; Broderick, J. B.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2002, 11270–11271.

[175] Fontecave, M.; Mulliez, E.; Ollagnier, S., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, 5, 506–511.

[176] Frey, P. A.; Magnusson, O. T., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2129–2148.

[177] Jarrett, J. T., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7, 174–182.

[178] Birch, O. M.; Fuhrmann, M.; Shaw, N. M., *J. Biol. Chem.* **270**, 1995, 19158–19165.

[179] Mulliez, E.; Padovani, D.; Atta, M.; Alcouffe, C.; Fontecave, M., *Biochemistry* **2001**, 40, 3730–3736.

[180] Henshaw, T. F.; Cheek, J.; Broderick, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8331–8332.

[181] Magnusson, O. T.; Reed, G. H.; Frey, P. A., *Biochemistry* **2001**, 40, 7773–7782.

[182] Ollagnier-de Choudens, S.; Sanakis, Y.; Hewitson, K. S.; Roach, P.; Münck, E.; Fontecave, M., *J. Biol. Chem.* **2002**, 277, 13449–13454.

[183] Padovani, D.; Thomas, F.; Trautwein, A. X.; Mulliez, E.; M., F., *Biochemistry* **2001**, 40, 6713–6719.

[184] Cheek, J.; Broderick, J. B., *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, 6, 209–226.

[185] Escalettes, F.; Florentin, B., D. snd Tse Sum Bui; Lesage, D.; Marquet, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3571–3578.

[186] Wu, W.; Booker, S.; Lieder, K. W.; Bandarian, V.; Reed, G. H.; Frey, P. A., *Biochemistry* **2000**, 39, 9561–9570.

[187] Frey, M.; Rothe, M.; Wagner, A. F. V.; Knappe, J., *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 12432–12437.

[188] Layer, G.; Grage, K.; Teschner, T.; Schünemann, V.; Breckau, D.; Masoumi, A.; Jahn, M.; Heathcote, P.; Trautwein, A. X.; Jahn, D., *J. Biol. Chem.* **2005**.

[189] Layer, G.; Moser, J.; Heinz, D. W.; Jahn, W. D., D.and Schubert, *EMBO J.* **2003**, 22, 6214–6224.

[190] Schulz, C. E.; Debrunner, P. G., *J. Physique Colloq.* **1976**, 37, 153.

[191] Berkovitch, Y., F.and Nicolet; Wan, J. T.; Jarrett, J. T.; Drennan, C. L., *Science* **2004**, 303, 76–79.

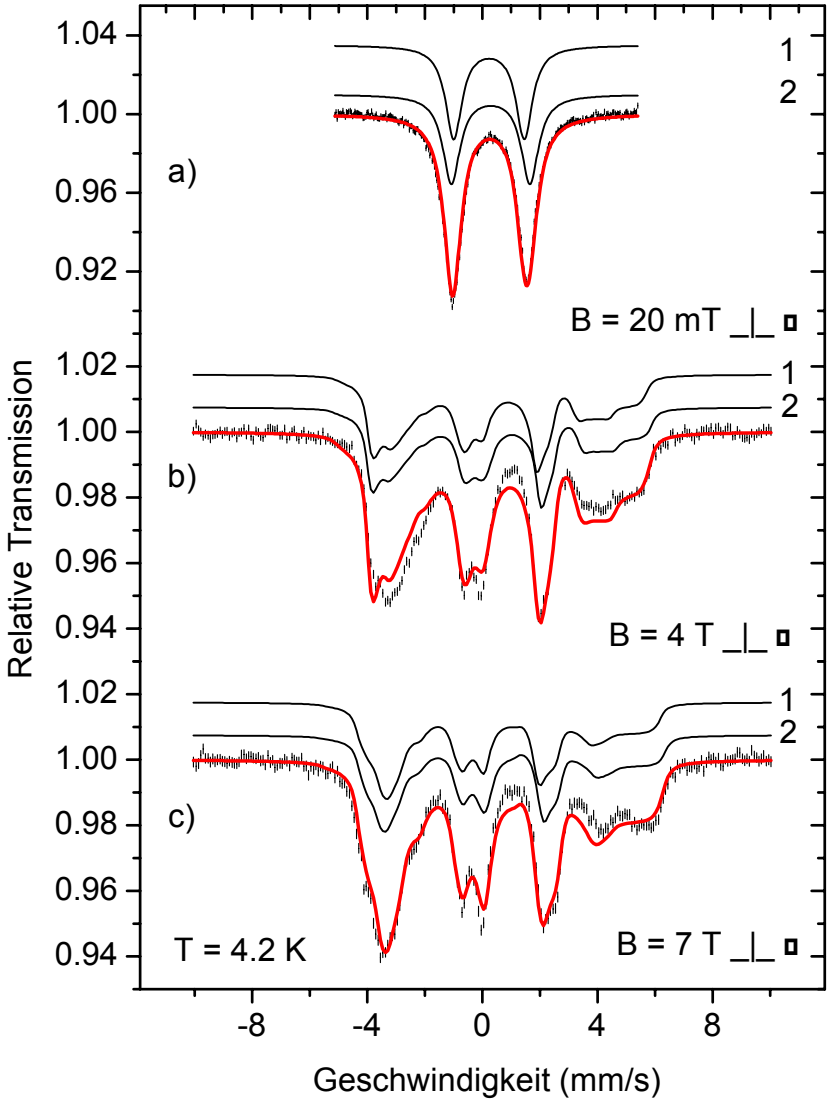
[192] Haenzelmann, P.; Schindelin, H., *P. N. A. S.* **2004**, 110, 12870–12875.

[193] Guianvarc'h, D.; Florentin, D.; Tse Sum Bui, B.; Nunzi, F.; Marquet, A., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1997**, 236, 402–406.

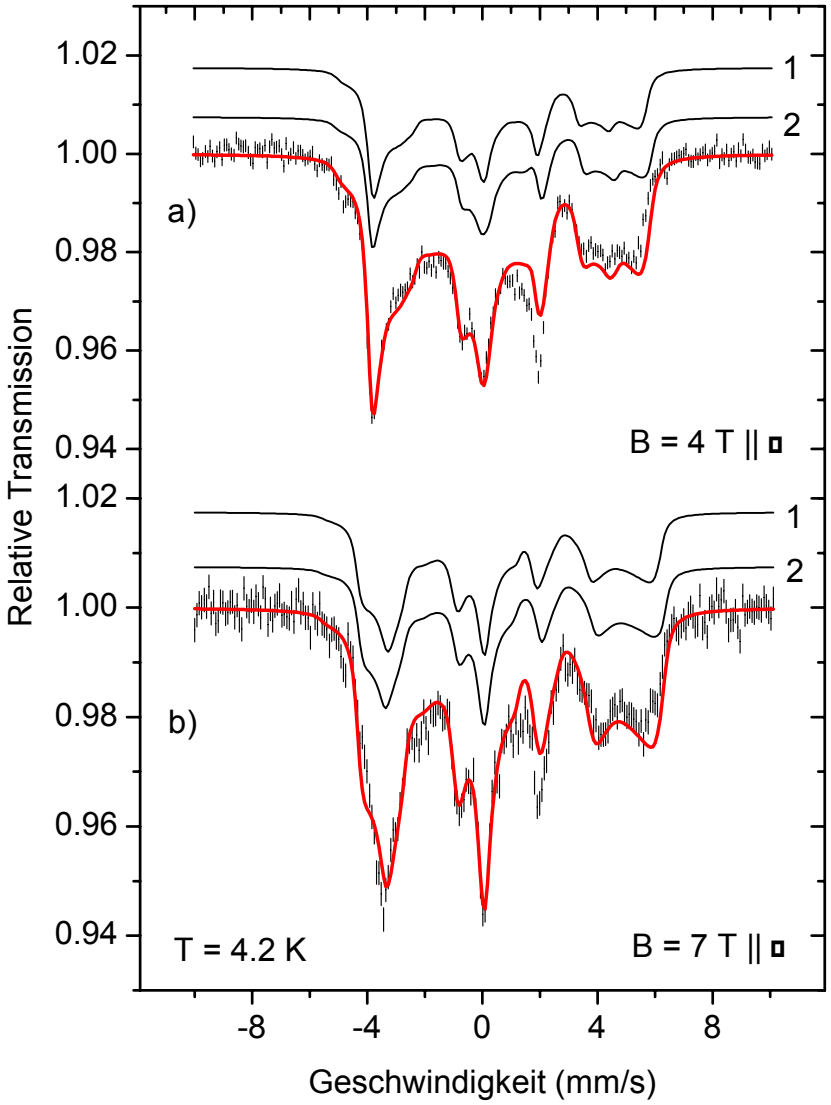
[194] Moss, M. L.; Frey, P. A., *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 18112–18115.

[195] Rebeil, R.; Naicholson, W. L. ., *P. N. A. S.* **2001**, 98, 9038–9043.

A Alternative Anpassung einiger Mößbauer-Spektren



Alternative Anpassung der Mößbauer-Spektren von *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und $30°$) bei 4.2 K in den angegebenen Magnetfeldern.



Alternative Anpassung der Mößbauer-Spektren von *paral*-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ ($\Delta\varphi = 26°$ und $30°$) bei 4.2 K in den angegebenen Magnetfeldern.

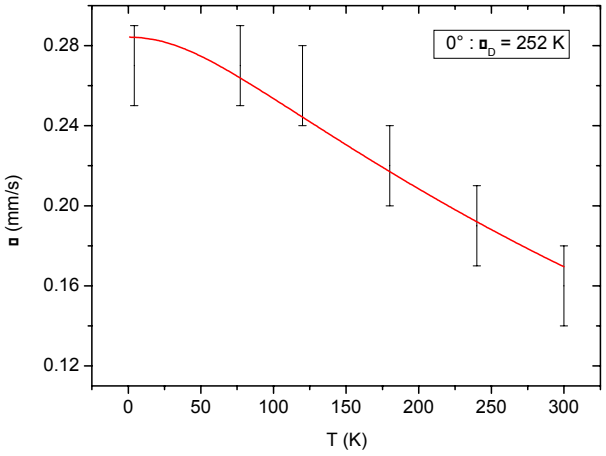
δ_1(mm/s)	ΔE_{Q1} (mm/s)	δ_2(mm/s)	ΔE_{Q1} (mm/s)	η	$\overleftrightarrow{A}/\mu_N g_N$ (T)
					$A_{xx} = -42.6$
0.29	2.73	0.32	2.45	-2.22	$A_{yy} = 19.8$
					$A_{zz} = 48.7$

Tabelle 26: Aus dem alternativen Fit mit zwei Subspektren erhaltene Parameter von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°).

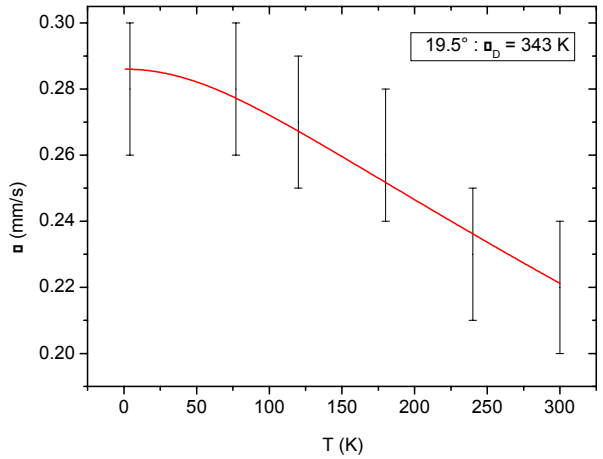
T (K)	δ_1(mm/s)	ΔE_{Q1} (mm/s)	δ_2(mm/s)	ΔE_{Q1} (mm/s)
300	0.17	2.52	0.13	2.25
270	0.19	2.56	0.15	2.27
240	0.21	2.32	0.17	1.93
210	0.23	2.59	0.15	2.33
180	0.25	2.62	0.16	2.36
150	0.29	2.65	0.15	2.38
120	0.28	2.71	0.15	2.38
77	0.34	2.54	0.14	2.67
4.2	0.23	2.45	0.29	2.73

Tabelle 27: Aus den alternativen Fits bei Temperaturen zwischen 300 K und 4.2 K mit zwei Subspektren erhaltene Parameter von paral-[(TMP)Fe(5-MeHIm)$_2$]$^+$ (26° und 30°).

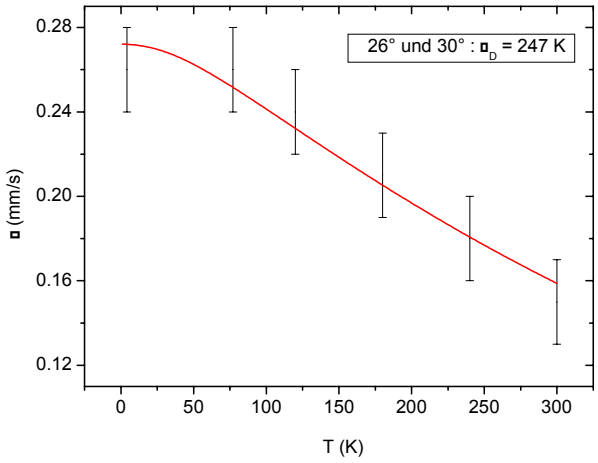
B Temperaturabhängiger Verlauf der Isomerieverschiebung



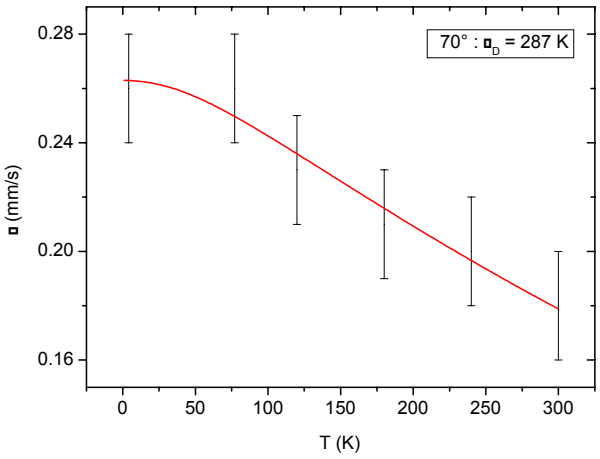
Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von $[(TMP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 252 K.



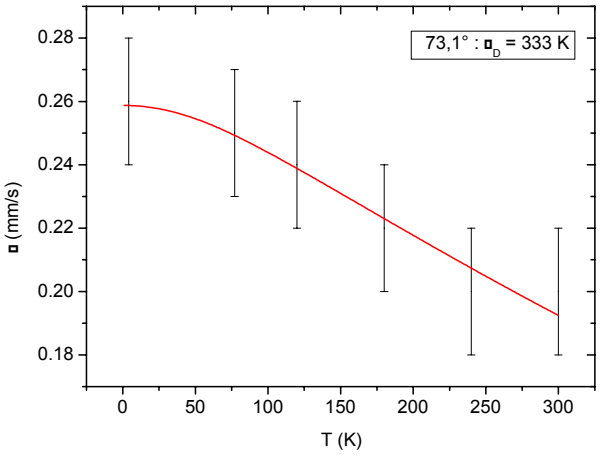
Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von paral-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 343 K.



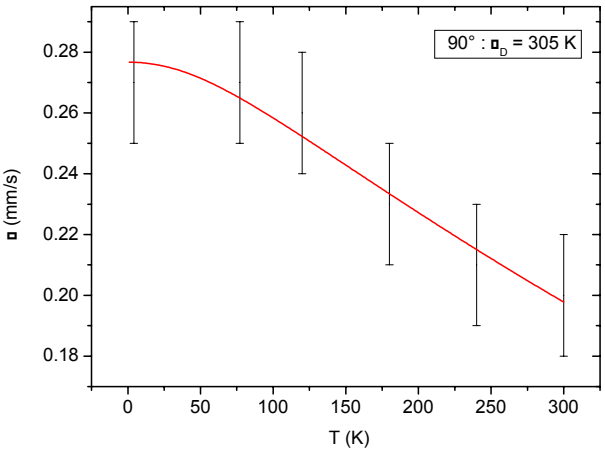
Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von paral-$[(TMP)Fe(5\text{-}MeHIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 247 K.



Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von $[(OETPP)Fe(4\text{-}MeHIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 287 K.



Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von perp-$[(OETPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 333 K.



Verlauf der Isomerieverschiebung mit der Temperatur von perp-$[(OMTPP)Fe(1\text{-}MeIm)_2]^+$. Der Fit mittels dem Debye-Modell ergibt eine Debye-Temperatur von 305 K.

C Abkürzungen und Symbole

$\overleftrightarrow{A}$	Hyperfeinkopplungstensor ($\overleftrightarrow{A}$-Tensor)
$\overrightarrow{B}_{ext}$	externes Magnetfeld
c	Lichtgeschwindigkeit in Vakuum
D	Nullfeldaufspaltung
E	Energie
E/D	Rhombizität
e	Elementarladung des Elektrons
f	Lamb-Mößbauerfaktor (Debye-Wallerfaktor)
$\overleftrightarrow{g}$	elektronischer $\overleftrightarrow{g}$-Tensor
g_N	nuklearer g-Faktor
$\hbar$	Planck'sches Wirkungsquantum geteilt durch 2π
$\widehat{H}_N$	nuklearer Hamilton-Operator
I	Spinzustand des Kerns
$\widehat{I}_{x,y,z}$	Komponenten des Kernspin-Operators
k_B	Boltzmann-Konstante
$\overrightarrow{L}$	Bahndrehimpuls
m_I	magnetische Quantenzahl
M	Masse
N	Besetzungszahl
Q	nukleares Quadrupolmoment
R	Radius
$S_{x,y,z}$	Komponenten des Spinoperators
S	Spinquantenzahl
T	Temperatur
V_{ii}	Diagonalelemente des EFG-Tensors
$\varphi(\overrightarrow{r})$	Elektrostatisches Potential
Z	Kernladungszahl
Ψ	Wellenfunktion
δ	Isomerieverschiebung
η	Asymmetrieparameter
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
$w(E)$	Energieverteilung
$\psi(\overrightarrow{r})$	Wellenfunktion
$\rho(\overrightarrow{r})$	Ladungsdichte
ε_0	Dielektrizitätskonstante

θ_D	Debyetemperatur
Γ	Linienbreite
$\overrightarrow{\mu}$	magnetisches Dipolmoment
EFG	elektrischer Feldgradient
EPR	electron paramagnetic resonance
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_N	nukleares Magneton
λ	Spin-Bahn Kopplungskonstante
ζ	Einelektron Spin-Bahn Kopplungskonstante
$\Delta\varphi$	Diederwinkel der axialen Liganden
DFT	Density Functional Theorie, Dichte-Funktional-Theorie
BLYP	Austausch-Korrelations-Funktional mit Beckes CGA Funktional für Austausch und LYP GGA für Korrelation
BP86	Austausch-Korrelations-Funktional mit Beckes CGA Funktional für Austausch und P86 GGA für Korrelation
B3	Beckes drei Parameter Hybrid-Funktional für Austausch
B3LYP	Austausch-Korrelations-Funktionalmit B3 Funktional für Austausch und LYP GGA für Korrelation
GGA	generalized gradient approximation
GTO	Gaussian type orbital
HF	Hartree-Fock (theory)
HOMO	highest occupied MO
KS	Kohn-Sham (theory)
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LYP	Lee-Yang-Parr (correlation functional)
MO	molecular orbital
P86	Perdew 1986 (correlation functional)
PW91	Perdew-Wang (correlation functional)
SCF	self consistent field
STO	Slater type orbital
TZ	triple-ζ (basis)
L(S)DA	local (spin) density approximation
MO	molecular orbital
CGTO	contracted Gaussian type orbital
PBE	PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof 1996)
CGA	contracted gradient approximation
UKS	unrestricted Kohn-Sham
ROKS	restricted open-shell Kohn-Sham

D Publikationen

1. Teschner, T., *Charakterisierung von Cytochrom c_{552} von Nitrosomonas europaea mit EPR- und Mössbauer-Spektroskopie*, Diplomarbeit, UniversitätHamburg, **2001**.

2. Harbitz, E.; Zoppellaro, G.; Teschner, T.; Fauchald, S.; Katterle, B.; Schunemann, V.; Trautwein, A. X.; Arciero, D.; Hooper, A. B.; Ciurli, S.; Andersson, K. K., *Journal of Inorganic Biochemistry* **2001**, 86, 1, 249.

3. Hersleth, H. P.; Uchida, T.; Teschner, T.; Schünemann, V.; Görbitz, C. H.; Kitagawa, T.; Trautwein, A. X., *Proceedings of the 6 th European Biological Inorganic Chemistry*, **2002** p. 256.

4. Teschner, T.; Benda, R.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Arciero, D.; Hooper, A.; Andersson, K. K., *Hyperfine Interactions (c)* **2002**, 5, 249-252.

5. Teschner, T.; Trautwein, A. X.; Schünemann, V.; Yatsunyk, L. A.;Walker, F. A., *Hyperfine Interactions* **2004**, 156/157, 285-291.

6. Schünemann, V.; Jung, C.; Lendzian, F.; Barra, A. L.; Teschner, T.; Trautwein, A. X., *Hyperfine Interactions* **2004**, 156/157, 247-256

7. Teschner, T.; Yatsunyk, L.; Schunemann, V.; Paulsen, H.; Winkler, H.; Hu, C.; Scheidt, W. R.; Walker, F. A.; Trautwein, A. X.*J. Am. Chem. Soc.* **2006**; 128(4); 1379-1389.

8. Zoppellaro, G.; Teschner; T.; Benda, R.; Harbtiz, E.; Karlsen, S.; Schunemann, V.; Arciero, D. M.; Ciurli, S.; Trautwein, A. X.; Hooper, A. B.; Andersson, K. K. * "Low temperature EPR and Mossbauer spectroscopic analysis of two cytochromes with His-Met axial coordination exhibiting HALS signals"**2005**, zur Veröffentlichung eingereicht.

9. Teschner, T.; Paulsen, H.; Schünemann, V.; Yatsunyk, L.; Hu, C.; Scheidt, W. R.; Walker, F. A.; Trautwein, A. X., DFT Calculations on Low-Spin Ferriheme Modells of the Membrane-Bound Cytochromes with different axial Ligands and Orientations Ranging from 0° to 90°, (in Vorbreitung).

10. Averseng, F.; Giefers, H.; Kochel, A.; Paulsen, H.; Rupprecht, K.; Teschner, T.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X.; P., W.; Winkler, H.; Wolny, J.; Wortmann, G., Pressure-induced change of the vibrational entropy of spin-crossover complexes studied by nuclear resonant scattering of syncotron radiation, (in Vorbreitung).

E Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein, der mir ermöglicht hat, meine Arbeit in seinem Institut anzufertigen. Seine ständige Gesprächsbereitschaft und seine konstruktive Kritik haben entscheidend zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen. Sehr positiv ist mir unsere gemeinsame Teilnahme an der IX International Conference of Mößbauer Spectroscopy and Its Applications in Ekaterinburg in Erinnerung geblieben

Herrn Priv. Doz. Dr. H. Paulsen danke ich sehr für sein fortwährendes Interesse, seine stetige Unterstützung und die vielen Diskussionen mit ihm. Erst mit seinen zahlreichen Anregungen sind die quantenmechanischen Rechnungen ermöglicht worden.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. V. Schünemann, der mir mit vielen Tipps und Anregungen zur Mößbauer- und EPR-Spektroskopie zur Seite gestanden hat, von den vielen Diskussionen ganz zu schweigen, die mich im Vorankommen meiner Arbeit sehr motiviert haben.

Ich danke Herrn Dr. habil. H. Winkler für das Korrekturlesen und die vielen kleinen Gespräche, die mein physikalisches Verständnis über die Mößbauer-Spektroskopie und andere Methoden sehr erweitert haben.

Meinem Kollegen Dipl. Phys. Lars Böttger sei für die feine Zusammenarbeit gedankt, die sehr viel Spaß gemacht hat und dem ich viel Erfolg bei seiner Promotion wünsche. Ich erinnere mich gerne an den Hercules-Workshop in Grenoble, nicht zuletzt wegen der munteren Hin- und Rückfahrt.

Frau Prof. Dr. F. A. Walker, Frau Dr. L. Yatsunyk und Herrn Dr. R. W. Scheidt danke ich für das Bereitstellen der low-spin Modellkomplexe. Mein Dank gilt ferner Frau Prof. Dr. F. A. Walker für die vielen anregenden Gespräche und Auskünfte über so manche speziellen chemischen wie biochemischen Fragestellungen. Ich empfand ihre Erläuterungen über die Modellkomplexe aus dem (bio-)chemischen Verständnis heraus als sehr hilfreich.

Ich danke Frau Dr. G. Layer für das Bereitstellen der Radikal-SAM-Enzymproben und den schönen Spaziergang zur Bastille in Grenoble, bei dem anfangs noch schönem Wetter. Ich wünsche ihr viel Glück und Erfolg mit ihrer Postdok-Position in Grenoble.

Herrn Dr. A. Sawaryn danke ich für das Lösen computertechnischer Probleme jeder Art. Herr M. Mischok sicherte die Versorgung und Wartung der Mößbauer- und EPR-Anlage(n) mit flüssigem Stickstoff und Helium. Unsere sportlichen Ertüchtigungen nach der Arbeit haben mir auch sehr viel Spaß gemacht. Auch ihm sei an dieser Stelle gedankt.

Die freundliche Atmosphäre und das hilfsbereite Verhalten aller Mitarbeiter des Instituts für Physik hat mir die Durchführung und das Schreiben meiner Arbeit sehr erleichtert.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir meine Ausbildung zum Physiker ermöglicht hat und ebenso meinen Freunden für die allgemeine Unterstützung und Anteilnahme.

F Lebenslauf

Angaben zur Person

Thomas Teschner	geboren am 16. September 1973 in Lübeck, ledig
Konfession	evangelisch
Vater	Klaus Teschner (technischer Angestellter)
Mutter	Karin Teschner (Chefarztsekretärin)
Geschwister	Nils Teschner

Ausbildung

1980-1984	Grundschule in Travemünde
1984-1991	Realschule in Travemünde
1991-1994	Allgemeine Hochschulreife am Fachgymnasium Lübeck (Technischer-Zweig)
1997-2001	Studium der Physik an der Universität zu Hamburg
Thema der Diplomarbeit	*Charakterisierung von Cytochrom c_{552} von Nitrosomonas europaea mit EPR- und Mößbauer-Spektroskopie*
Nov. 2001 - Jan. 2002	Werkstudent an der Universität zu Lübeck im Institut für Physik
seit Jan. 2002	Promotionsstudium und wissenschaftliche Anstellung am Institut für Physik der Universität zu Lübeck
Mitgliedschaften	Deutsche Physikalische Gesellschaft

Konferenzen

2001	ICAME[36] in Oxford
2004	ICMSA[37] in Ekaterinburg

Externe Fortbildungen

21. Feb. bis 25. März 2005	HERCULES[38] in Grenoble und Trieste

[36] Interanational Conference on the Applications of Mössbauer Effect
[37] International Conference of Mössbauer Spectroscopy And Its Applications
[38] High European Resarch Course For Users Of Large Experimental Systems