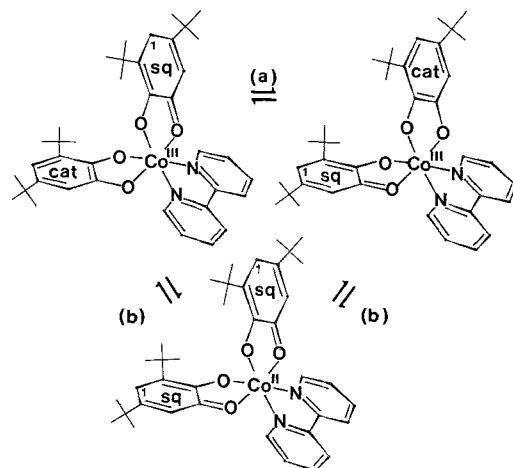


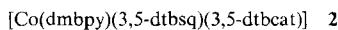
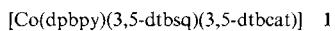
- [11] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284.
- [12] a) J. C. Jeffery, P. Thornton, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3612; b) Y. Gultneh, A. Farooq, S. Liu, K. D. Karlin, J. Zubietta, *ibid.* **1992**, *31*, 3607; c) R. A. Bartlett, J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *ibid.* **1991**, *30*, 2888; d) M. Mikuriya, K. Nakadera, T. Tokii, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *194*, 129; e) H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4565; f) D. Luneau, J.-M. Savariault, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1225; g) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.
- [13] M. Wesolek, D. Meyer, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fischer, A. Derory, P. Legoll, M. Dillon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1592.
- [14] a) J. M. Moreno, J. Ruiz, J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 111; b) E. Colacio, J. P. Costes, R. Kivekäs, J. P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1475; c) P. A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson, K. Michelsen, U. Rychlewská, *ibid.* **1994**, *33*, 359; d) M. C. Morón, F. Palacio, J. Pons, J. Casabó, X. Solans, K. E. Merabet, D. Huang, X. Shi, B. K. Teo, R. L. Carlin, *ibid.* **1994**, *33*, 746.
- [15] Neuere Übersichten: a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; c) C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 259; d) O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 59.
- [16] Einige neuere Beispiele mit Mangan: a) P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537; b) D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, *115*, 9299; c) H.-L. Tsai, H. J. Eppley, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1745.
- [17] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, L. Rees, M. D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.



Schema 1. Mögliche intramolekulare Elektronentransferprozesse in einem Cobaltkomplex mit Semichinon-Anion-Liganden.

Temperaturbereich von etwa 100 K statt^[1, 3, 4], während die Umwandlung im festen Zustand abrupt in einem Temperaturintervall von etwa 10 K ablaufen kann^[1, 2]. Begleitet wird die Valenztautomerisierung von Strukturänderungen (Bindungsängen zwischen dem Cobalt-Ion und den Liganden) sowie von deutlichen Auswirkungen auf die optischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe. In zweifacher Hinsicht ist die Untersuchung dieser Komplexe lohnend. Diese Verbindungen sind exzellente Modellsysteme zur Aufklärung der Faktoren, die einen intramolekularen Elektronentransfer kontrollieren. Vor allem kann damit der Einfluß des Spinwechsels (Low-spin/High-spin-Co) auf den Elektronentransfer (Schema 1, Weg b) erforscht werden. Außerdem diskutiert man den Einsatz dieser valenztautomeren Komplexe als schnelle optische Schalter^[5, 6].

Wir berichten über die Ergebnisse der ersten im Pikosekunden-Bereich zeitaufgelösten spektroskopischen Studien an valenztautomeren Cobaltkomplexen. Untersucht wurden die Co^{III}-Komplexe **1** und **2**.



(dpbpy = 4,4'-Diphenyl-2,2'-bipyridin, dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 3,5-dtbsq⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylbenzosemichinon-Anion, 3,5-dtbcat²⁺ = 3,5-Di-*tert*-butylcatecholat). Valenztautomere Komplexe sind ebenso wie Spin-crossover-Komplexe^[7] besonders geeignet für photophysikalische Untersuchungen, da die Elektronenabsorptionspektren des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands durch Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden können. Das Elektronenspektrum für den dpbpy-Komplex **1** in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 298 und 348 K ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Ligand → Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Elektronenabsorptionsbande bei 600 nm ist typisch für die Low-spin-Co^{III}-Form. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Intensität dieser Bande ab. Stattdessen beobachtet man zwei neue Banden bei 540 und 770 nm, die der High-spin-Co^{II}-Form des Komplexes zuzuordnen sind. Die „Pump-Probe“-Apparatur für Pikosekunden-Transientenspektren ist in Lit.^[8] beschrieben. Ein Photolysepuls im sichtbaren Wellenlängenbereich (532 nm, ≈ 70 ps Pulsdauer, Pulsennergie 0.2 mJ) in die LMCT-Bande des Co^{III}-Tautomers löst eine Transientenabsorption aus, die bei 720 nm zeitlich verfolgt wird. Damit einher geht ein transientes Löschen der Bande bei 600 nm. Abbildung 2

Photoinduzierte Valenztautomerie bei Cobaltkomplexen mit Semichinon-Anion-Liganden: Dynamik der High-spin/Low-spin-Komplex-Umwandlung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{3,5-dtbsq})_2] \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(\text{3,5-dtbsq})(\text{3,5-dtbcat})]^{**}$

David M. Adams, Bulang Li, John D. Simon* und David N. Hendrickson*

Bei Cobaltkomplexen mit Semichinon-Anion- und Brenz-catechinato(Catecholato)-Liganden tritt Valenztautomerie auf^[1–3]. Die High-spin-Form, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_\text{N})(\text{sq})_2]$, enthält Co^{II} mit zwei Semichinon-Anion(sq⁻)-Liganden, und die Low-spin-Form, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}_\text{N})(\text{sq})(\text{cat})]$, enthält Co^{III} mit einem sq⁻-Liganden und einem Catecholato(cat²⁻)-Liganden (N_N ist ein Ligand mit Diimin-Teilstruktur wie 2,2'-Bipyridin (bpy)). Durch einen intramolekularen Elektronentransfer wandelt sich das High-spin-Co^{II}-Ion in ein Low-spin-Co^{III}-Ion um, während ein Semichinon-Anion-Ligand durch ein Elektron zu einem Catecholato-Liganden reduziert wird. Der Co^{III}-Komplex liegt, bedingt durch die gegenseitige Umwandlung der sq⁻- und cat²⁻-Liganden, in zwei isomeren Formen vor. Die möglichen dynamischen Prozesse für einen solchen valenztautomeren Komplex sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Die Valenztautomerisierung (Weg b) kann thermisch induziert werden. In Lösung findet dieser Prozeß über einen großen

[*] Prof. J. D. Simon, Prof. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, B. Li

Department of Chemistry
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-5383

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9306485, CHE-9115286 und CHE-9420322) gefördert. 3,5-dtbsq⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylbenzosemichinon-Anion; 3,5-dtbcat²⁺ = 3,5-Di-*tert*-butylcatecholat.

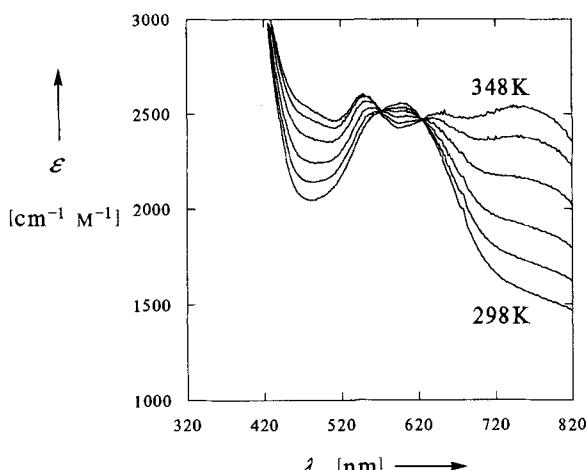


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Elektronenabsorptionsspektrums einer Lösung von **1** in Tetrahydrofuran; Meßtemperaturen 298, 308, 318, 328, 338 und 348 K. Der molare Extinktionskoeffizient ε ist gegen die Wellenlänge λ aufgetragen.

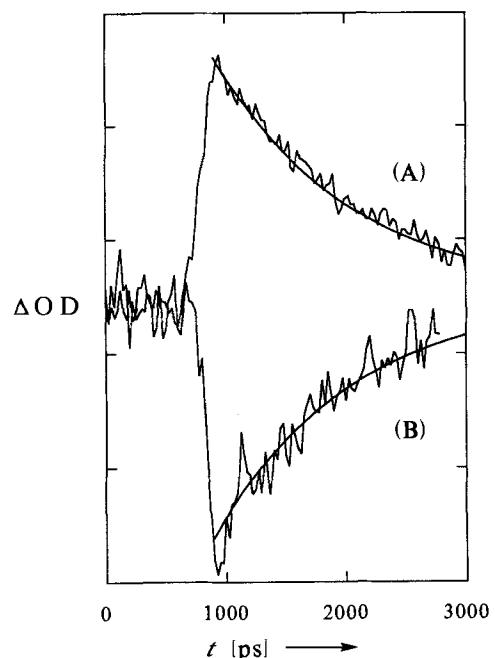
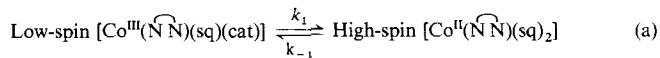


Abb. 2. A) Zeitliche Änderung der Transientenabsorption (ΔOD = Absorptionsdifferenz) von **1** in Toluol bei 298 K ($\lambda_{\text{exit}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 720 \text{ nm}$). B) Zeitliche Änderung des transitorischen Löschens ($\lambda_{\text{exit}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 600 \text{ nm}$). Die durchgezogene Linie entspricht einer Ausgleichskurve für eine einfache Exponentialfunktion und ergibt $\tau_{\text{obs}} = 1.1 \text{ ns}$ für beide Datensätze.

gibt die Transientenkurven für eine $1.63 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von Komplex **1** in Toluol bei 298 K wieder. Die Ausgleichskurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (durchgezogene Linien) zeigen, daß sich diese Übergänge gut mit einer einfachen Exponentialfunktion mit derselben Zeitkonstante $\tau_{\text{obs}} = 1.15 \text{ ns}$ beschreiben lassen. Die Tatsache, daß das Löschen und die Absorption demselben Geschwindigkeitsgesetz um einen isosbestischen Punkt gehorchen, spricht für eine lichtinduzierte Besetzung des High-spin-[Co^{II}(N₃)(sq)₂]-Zustands, gefolgt von einer Relaxation in den Gleichgewichtszustand. Die Valenztautomere befinden sich nach Gleichung (a) im thermischen Gleichgewicht. Die Tautomerisierung läßt sich daher durch eine

reversible Reaktion erster Ordnung beschreiben mit $K_{\text{eq}} = k_1/k_{-1}$ und $\tau_{\text{obs}} = 1/k_1 + 1/k_{-1}$. Da das Spektrum keine Anstiegszeit zeigt, bildet sich der High-spin-Co^{II}-Zustand innerhalb der experimentellen Auflösung von 70 ps.



Die Relaxation der Valenztautomere hängt vom Lösungsmittel ab. Für den dpbpy-Komplex findet man Lebensdauern des angeregten Zustands von 1.1 ns (Toluol), $\approx 2.0 \text{ ns}$ (Tetrahydrofuran) und $\approx 10 \text{ ns}$ (Dichlormethan). Abbildung 3 zeigt

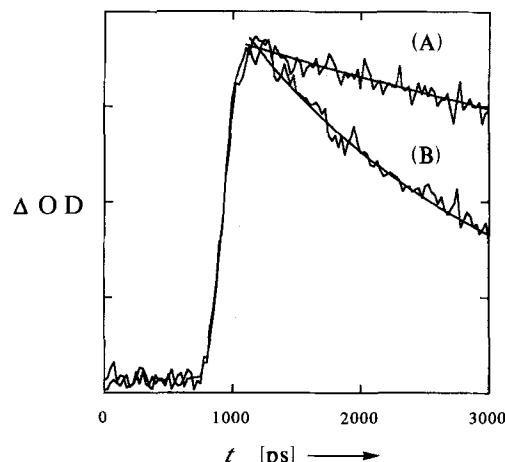


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Transientenabsorption von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 298 K ($\lambda_{\text{exit}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 720 \text{ nm}$). A) CH_2Cl_2 . B) Tetrahydrofuran. Die durchgezogene Linie entspricht einer Ausgleichskurve für eine einfache Exponentialexpansion und ergibt $\tau_{\text{obs}} = 2.0 \text{ ns}$.

die zeitliche Entwicklung der transienten Spezies, nachdem das Gleichgewicht in Lösungen des dpbpy-Komplexes ($1.09 \times 10^{-3} \text{ M}$ in THF, $1.64 \times 10^{-3} \text{ M}$ in CH_2Cl_2) durch Photoanregung ($\lambda_{\text{exit}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 720 \text{ nm}$) gestört wurde. UV/VIS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln legen eine Absenkung der für die Valenztautomerisierung kritischen Temperatur T_c in polaren Lösungsmitteln nahe^[9], was gleichbedeutend mit einer Annäherung der Nullpunktsenergien der Tautomeren in polareren Lösungsmitteln ist. In THF liegt T_c um etwa 25 K niedriger als in Toluol. Da gleichzeitig τ_{obs} von 1.1 (Toluol) auf $\approx 2 \text{ ns}$ (THF) zunimmt, scheint die Triebkraft parallel zur Geschwindigkeit abzunehmen. Man muß jedoch beachten, daß τ_{obs} als Summe von $1/k_1$ und $1/k_{-1}$ definiert ist. Für quantitative Verknüpfungen zwischen der Triebkraft und der Geschwindigkeit der Rücktautomerisierung (k_{-1}) müßte K_{eq} bestimmt werden^[10]. Wir bestimmen gerade K_{eq} durch Messung der magnetischen Suszeptibilität in Lösung.

Die Unterschiede in der Nullpunktsenergie von Valenztautomeren lassen sich durch die Wahl des Gegenliganden steuern^[1, 3]. Wir untersuchten daher auch die Geschwindigkeit der Valenztautomerisierung des dmbpy-Komplexes **2**. In diesem Komplex ist der Energieunterschied zwischen den Tautomeren geringer als im dpbpy-Komplex **1**^[1]. Nach der Photoanregung ($\lambda_{\text{exit}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 720 \text{ nm}$) in eine $1.10 \times 10^{-3} \text{ M}$ Toluollösung des dmbpy-Komplexes **2** bei 298 K, beträgt die Lebensdauer des angeregten Zustands $\approx 8 \text{ ns}$. Außerdem haben wir die Kinetik des dmbpy-Komplexes nach Dotierung in einen Polystyrolfilm ($M_w = 250\,000 \text{ g mol}^{-1}$) untersucht^[11]. Im Ver-

gleich zu Toluol bietet das Polymer eine weniger polare Umgebung für den Komplex und erhöht so den Energieabstand zwischen den Tautomeren. In Einklang damit geht die Lebensdauer des angeregten Zustands auf ≈ 2 ns zurück. Da wir im dotierten Polymerfilm und in Lösung ein ähnliches Relaxationsverhalten beobachten, handelt es sich vermutlich um einen Prozeß, an dem nur ein Molekül beteiligt ist.

Eine Relaxationszeit von 1 bis 10 ns für die Valenztautomerisierung (Weg b in Schema 1) ist insofern bemerkenswert, als hier zwei Prozesse, der Elektronentransfer vom Metall zum Liganden sowie der Spinwechsel am Cobalt-Ion, getrennt voneinander oder gleichzeitig, stattfinden. $\Delta S = 2$ -Spin-crossover-Relaxationszeiten bei Raumtemperatur und in Lösung liegen in der Größenordnung von 30 bis 150 ns für Fe^{II} -Komplexe und bei 2 bis 10 ns für Fe^{III} -Komplexe^[1,2]. Beim Spin-crossover in einem Co^{II} -Komplex handelt es sich um einen Übergang mit $\Delta S = 1$ und einer Spin-Bahn-Wechselwirkung erster Ordnung zwischen dem High-spin- und dem Low-spin-Zustand, für den man kurze Relaxationszeiten erwartet. So liegen die Spin-crossover-Relaxationszeiten für $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Ionen (terpy = 2,2':6,2''-Terpyridin) bei 0.1 ns^[1,3]. Bei den hier untersuchten Komplexen wandelt sich ein High-spin- $\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2$ -Komplex in den valenztautomeren Low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}(\text{sq})(\text{cat})$ -Komplex um. Der Co^{III} -Komplex hat einen $S = 1/2$ -Grundzustand, der durch das einzelne ungepaarte Elektron am sq^- -Liganden hervorgerufen wird. Zwischen den sq^- -Liganden und dem $S = 3/2$ -High-spin- Co^{II} -Ion kommt es zu einer sehr schwachen magnetischen Austauschwechselwirkung^[1,4]. Dadurch findet man für die $\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})_2$ -Komplexe einen $S = 1/2$ -, zwei $S = 3/2$ - und einen $S = 5/2$ -Zustand, die sich in ihrer Energie nur wenig unterscheiden. Da die Valenztautomerisierung (Weg b in Schema 1) langsam im Vergleich zum Spin-crossover in einfachen Co^{II} -Komplexen abläuft, beeinflußt der intramolekulare Elektronentransfer ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir untersuchen nun, auf welche Weise Faktoren wie Triebkraft, Liganden, Temperatur und Lösungsmittel die Dynamik des angeregten Zustands der valenztautomeren Komplexe beeinflussen.

Eingegangen am 3. Januar 1995 [Z 7603]

Stichworte: Cobaltkomplexe mit Semichinon-Liganden · Cobaltverbindungen · Elektronentransfer · Spin-crossover · Tautomerie

- [8] Die Sub-Nanosekunden-„Pump-Probe“-Experimente wurden mit einem modengekoppelten („mode-locked“), gütegeschalteten („Q-switched, cavity-dumped“) Nd-YAG-Laser und einem synchron gepumpten Farbstofflaser durchgeführt. Siehe: X. Xie, J. D. Simon, *Opt. Commun.* **1989**, 69, 303.
- [9] T_c ist die Temperatur, für die gilt: $K_{eq} = 1$. Die Dielektrizitätskonstanten ϵ bei 20°C betragen: 2.57 (Toluol), 7.58 (Tetrahydrofuran), 9.08 (Dichlormethan).
- [10] Abschätzungen aus UV/VIS-Spektren ergeben für den dpbpy-Komplex **I** einen Wert von ≈ 0 für K_{eq} in Toluol bei 298 K. Daraus ergibt sich $\tau_{obs} \approx 1/k_{-1}$. Für den dmbpy-Komplex **2** kann der Wert für K_{eq} möglicherweise bis 1.0 betragen.
- [11] Herstellung des Polystyrolfilms: Der Komplex und Polystyrol wurden in CH_2Cl_2 gelöst und diese Lösung auf eine Glasplatte aufgebracht.
- [12] J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 1.
- [13] J. K. Beattie, N. Sutin, D. H. Turner, G. W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 75, 2052.
- [14] M. W. Lynch, R. B. Buchanan, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1038.

Organisation der Struktur von Alumosilicat-Polyanionen mit Hilfe von Tensiden: Optimierung des Al-Einbaus in Alumosilicate mit Mesostruktur

Guoyi Fu, Colin A. Fyfe*, Wilhelm Schwieger und George T. Kokotailo

In letzter Zeit hat eine neue Klasse von Silicat-Tensid-Materialien mit Mesostruktur, die von Wissenschaftlern der Firma Mobil entdeckt worden ist, aufgrund ihrer potentiellen Anwendungsmöglichkeiten als hochgeordnete mesoporöse Molekulsiebe, als organisch-anorganische Nanokomposite oder als Materialien mit biomimetischer Bedeutung große Aufmerksamkeit erregt^[1–5]. Eine dieser Verbindungen, MCM-41, weist hochgeordnete mesoskopische Kanäle in hexagonaler Anordnung auf, deren Porenweite auf mehr als 100 Å eingestellt werden kann. Damit dieser Typ von mesoporösem Material als Katalysator eingesetzt werden kann, muß eine gewisse Menge eines metallischen Elements in das Silicatgerüst eingefügt werden. Der Einbau von Vanadium- oder Titanoxiden in das Silicatgerüst von MCM-41 ist beschrieben worden, und die resultierenden Materialien zeigen offenbar eine vielversprechende Aktivität in bestimmten Oxidationen^[6]. Bei MCM-41-Alumosilicaten hat man sich bemüht, den Aluminiumgehalt zu erhöhen, indem Pseudo-Boehmit-Aluminiumoxid, das gewöhnlich in diesen Synthesen verwendet wird, durch alternative Aluminiumquellen wie Natriumaluminat oder Aluminiumalkoxide ersetzt wurde^[7].

In einer kürzlich erschienenen Arbeit^[8] haben wir eine neue zweistufige Synthesemethode beschrieben, bei der als Ausgangsverbindungen gut charakterisierte Silicat-Polyanionen eingesetzt werden, insbesondere das bekannte Doppelpierzerring(D4R)-Silicat $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ (Si_8). Die sich gegenseitig beein-

[*] Prof. Dr. C. A. Fyfe, Dr. G. Fu, Dr. G. T. Kokotailo
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, B. C., V6T 1Z1 (Kanada)
Telefax: Int. + 604/822-2847

Dr. W. Schwieger
Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität
Halle-Wittenberg
Schloßberg 2, D-06108 Halle

[**] G. F. dankt dem NSERC, Kanada, für ein Postdoktoranden-Stipendium, C. A. F. für finanzielle Unterstützung in Form von Betriebs- und Gerätemitteln. W. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.