

- [7] C. Duschl, M. Liley, G. Corradin, H. Vogel, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 1229.  
 [8] P. A. Ohlsson, P.-A. Gustafson, G. Puu, G. Olofsson, A. Sellström in *Progress in Membrane Biotechnology* (Hrsg.: J. C. Gomez-Fernandez, D. Chapman, L. Packer), Birkhäuser, Basel, **1991**, S. 279.  
 [9] R. Naumann, A. Jonczyk, R. Kopp, J. van Esch, H. Ringsdorf, W. Knoll, P. Gräber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2056.  
 [10] H. M. McConnell, T. H. Watts, R. M. Weis, A. A. Brian, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, *864*, 95.  
 [11] L. K. Tamm, *Biochemistry* **1988**, *27*, 1450.  
 [12] R. Merkel, E. Sackmann, E. Evans, *J. Phys. (Paris)* **1989**, *50*, 1535.  
 [13] M. Kühner, R. Tampé, E. Sackmann, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 217.  
 [14] N. Thompson, C. Poglitsch, M. Timbs, M. Pisarchick, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 567.  
 [15] E. Sackmann, *Science* **1996**, *271*, 43; C. Erdelen, L. Häussling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, *Langmuir* **1994**, *10*, 1246.  
 [16] W. Mormann, K. Schmalz, *Macromolecules* **1994**, *147*, 103.  
 [17] FT-IR-Spektren wurden in streifendem Einfall bei einem Einfallswinkel von 80° auf einem Nicolet-5DXC-Spektrometer aufgenommen. Als reflektierende Schicht diente eine Schicht von 80 nm Silber und 14 nm SiO<sub>2</sub> für die Silanisierung.  
 [18] G. Elender, E. Sackmann, *J. Phys. II* **1994**, *4*, 455.  
 [19] Diese Schichtdicke wurde ellipsometrisch im trockenen Zustand gegen Luft nach der in Lit. [18] beschriebenen Methode mit einem Brechungsindex von  $n = 1.506$  ermittelt.  
 [20] Die Messungen der Kontaktwinkel wurden nach der dynamischen Methode mit einem Krüss-G-1-Kontaktwinkelmikroskop durchgeführt.  
 [21] O. Axelrod, D. E. Kappel, J. Schlessinger, E. Elson, W. W. Webb, *Biophys. J.* **1976**, *16*, 1055.  
 [22] Die Diffusionsmessungen mit FRAP wurden mit einer in Lit. [12, 13] beschriebenen Apparatur bei  $T = 25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Werte für die Fluoreszenzerholung betragen zwischen 0.95 und 0.98. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens findet sich in Lit. [21].

## Ein kubisches, (3,4)-verknüpftes Netz mit großen Hohlräumen in solvatisiertem $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ (tpt = 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin)\*\*

Brendan F. Abrahams, Stuart R. Batten, Hasan Hamit, Bernard F. Hoskins und Richard Robson\*

Frühe Forschungsarbeiten ergaben, daß der einfache, trigonale Ligand 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) Koordinationspolymere mit vielfältigen Strukturen bilden kann; die heute bekannten Beispiele weisen hohe Symmetrien, ungewöhnliche Topologien und wegen der Größe und der Steifheit des Liganden große Zwischenräume im Gerüst auf. Der Quecksilber(II)-Komplex  $[\text{Hg}(\text{tpt})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  hat eine hochsymmetrische kubische Struktur aus einem neuartigen, (6,3)-verknüpften Netz mit geräumigen, miteinander verknüpften Hohlräumen, die große Mengen ungewöhnlich wohlgeordneter Lösungsmittelmoleküle und Anionen einschließen<sup>[1]</sup>.

Das ebenfalls kubische Cyano-Zink-Derivat  $[\text{Zn}_3(\text{tpt})_2(\text{CN})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{L}$  (L = Lösungsmittel) besteht aus zwei unendlichen Netzen mit bisher unbekannter Topographie, die sich gegenseitig so durchdringen, daß sich außergewöhnlich große, aber völlig abgeschlossene Kammern ergeben, die jeweils etwa zwanzig Lösungsmittelmoleküle (z.B.  $18\text{CHCl}_3 + 4\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $9\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 + 9\text{CH}_3\text{OH}$ ) aufnehmen können. Es handelt

sich also im wesentlichen um winzige Flüssigkeitströpfchen, die in mikroskopische Zellen eingesperrt sind<sup>[2]</sup>. Ein ebenfalls kubisches Zink-Hexafluorosilicat-Derivat besteht aus sich mehrfach durchdringenden, enantiomorphen (10,3)a-Netzen<sup>[3]</sup>. Kürzlich berichteten Moore et al. über einen anderen Typ eines (10,3)-Netzes, Wells (10,3)b-Netz, in einem Koordinationspolymer aus  $\text{Ag}^+$  und dem verwandten trigonalen Baustein 1,3,5-Tris(4-ethynylbenzonitril)benzol<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über ein weiteres hochsymmetrisches Koordinationspolymer des tpt-Liganden, das aus zwei unabhängigen und sich gegenseitig durchdringenden kubischen Netzen besteht und große, lösungsmittelgefüllte Hohlräume aufweist.

Die Diffusion einer Acetonitrillösung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  in eine tpt-Lösung in Chloroform/1,1,2,2-Tetrachlorethan lieferte dunkelrote, fast schwarze Kristalle des solvatisierten  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ , dessen Struktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 110 K bestimmt wurde. Alle tpt-Einheiten sind äquivalent und koordinieren je drei Kupferatome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit der Kantenlänge  $12.898(3)\text{Å}$ . Auch alle Kupferzentren sind äquivalent und durch vier tpt-Pyridindonoren verzerrt tetraedrisch koordiniert (N-Cu-N  $111.0(3)$  und  $106.4(5)^\circ$ ). Dadurch entsteht ein unendliches, (3,4)-verknüpftes dreidimensionales Netz mit  $(6^3)_4(6^28^4)_3$ -Topologie<sup>[5]</sup>. Ein auffälliges, sich wiederholendes Strukturmotiv ist der aus sechs Kupferzentren bestehende regelmäßige Oktaeder mit tpt-Einheiten auf jeder zweiten Dreiecksfläche. Diese oktaedrischen Kammern sind sehr groß: Die diametral gegenüberliegenden Kupferatome sind  $18.241(4)\text{Å}$  (eine Elementarzellenlänge) voneinander getrennt. Jedes Kupferatom gehört zu zwei solchen Einheiten (Abb. 1). Die tpt-Einheiten

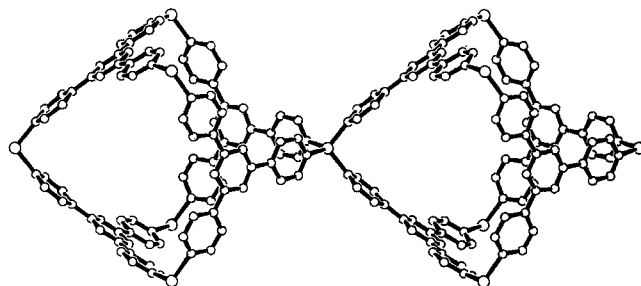


Abb. 1. Zwei benachbarte Kammern in der Struktur von  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}$ . Jede Kammer besteht aus sechs  $\text{Cu}^I$ -Zentren (größere Kreise) an den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders und tpt-Einheiten, die jede zweite Dreiecksfläche besetzen. Kleinere Kreise symbolisieren C und N. Cu-N  $2.014(9)\text{Å}$ .

sind deutlich vom Zentrum des Hohlraums weggebogen, wodurch die Koordinationsgeometrie der Kupferatome dem Tetraeder näher kommt. Diese Kammern kann man sich als von Adamantankäfigen eines Diamantnetzes abgeleitet vorstellen, in dem die vier 3-verknüpfenden Zentren der Adamantaneinheit durch vier trigonale Knoten ersetzt sind.

Jede Kammer ist über ihre sechs Kupferecken mit sechs anderen verknüpft, deren Zentren oktaedrisch um die erste Kammer angeordnet sind. Dadurch entsteht eine unendliche kubische Anordnung von Kammern (Abb. 2). Im Zentrum jedes Kubus aus acht Kammern ist ein Hohlraum, der hinsichtlich Größe, Form und chemischen Eigenschaften geeignet ist, eine Kammer aufzunehmen, die zu einem zweiten, völlig unabhängigen, aber gleichen, unendlichen Netz gehört. Eine schematische Darstellung der beiden unabhängigen, sich gegenseitig durchdringenden Netze ist in Abbildung 3 gezeigt.

Dabei dringt kein Gerüst in die oktaedrischen Kammern des anderen ein, so daß die Struktur insgesamt sehr geräumig bleibt.

[\*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, Dr. B. F. Hoskins School of Chemistry, University of Melbourne Parkville, Victoria 3052 (Australien) Telefax: Int. + 347/5180 E-mail: richard\_robson@muwayf.unimelb.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council unterstützt. Wir danken Dr. K. Nugent, School of Physics, University of Melbourne, für die Messung des UV/Vis-Spektrums.

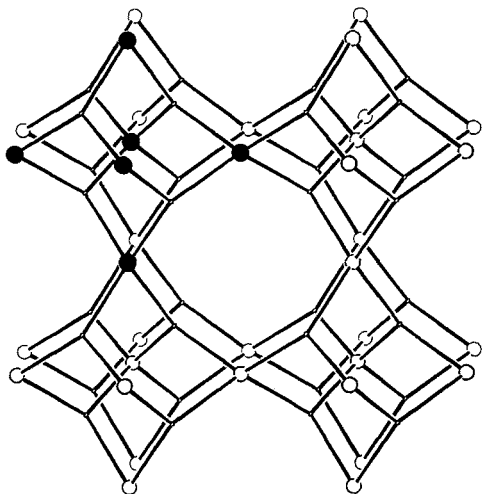


Abb. 2. Ein kubisches tpt/Cu-Gerüst. Die tpt-Einheiten sind schematisch durch drei von einem Punkt ausgehende Speichen und die Cu-Zentren durch Kreise dargestellt. Ein Oktaeder aus Cu-Atomen ist durch schwarze Kreise hervorgehoben.

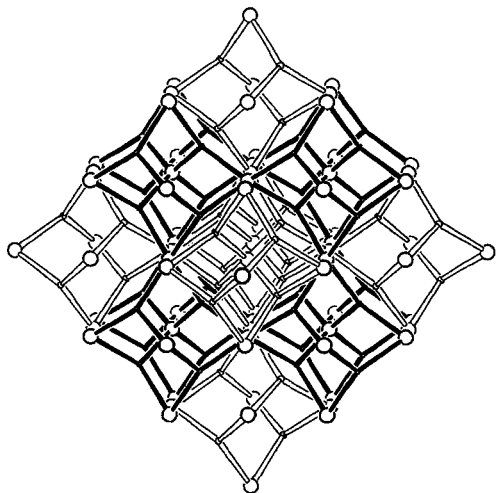


Abb. 3. Schematische Darstellung zweier sich gegenseitig durchdringender, identischer Gerüste. Acht Kammern eines Gerüsts (schwarz gefüllte Verbindungslinien) sind an den Ecken eines Würfels angeordnet, in dessen zentralem Hohlraum sich eine Kammer des zweiten Gerüsts (unausgefüllte Verbindungslinien) befindet, welche – ebenfalls oktaedrisch – von sechs weiteren Kammern des zweiten Gerüsts umgeben ist.

Nur vier der acht dreieckigen „Fenster“ jeder oktaedrischen Kammer sind durch tpt-Einheiten versperrt, die anderen vier bleiben „offen“. Die beiden unabhängigen Netze sind so angeordnet, daß die besetzte Fläche einer Kammer jeweils an die besetzte Fläche einer benachbarten Kammer des anderen Gerüsts angrenzt, so daß diskrete, zueinander zentrosymmetrisch angeordnete tpt-Paare resultieren. Ebenso liegen die vier offenen Fenster einer Kammer den offenen Fenstern vier benachbarter Kammern des anderen Gerüsts unmittelbar gegenüber. Anders als bei  $[\text{Zn}_3(\text{tpt})_2](\text{CN})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{L}$ , bei dem die großen Kammern durch eine undurchdringliche Schale aus tpt-Paaren völlig voneinander getrennt und versiegelt sind<sup>[2]</sup>, ist bei  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{L}$  ein leichter Zugang von jeder Kammer zu den vier Nachbarkammern möglich. Das erwähnte Wegbiegen der tpt-Liganden vom Inneren des Hohlraumes bedeutet, daß die beiden Triazinringe eines diskreten tpt-Paares viel näher zusammen sind ( $3.29(2) \text{ \AA}$ ) als die beiden entsprechenden  $\text{Cu}_3$ -Dreiecke ( $5.27 \text{ \AA}$ ).

Die äußerst dunkelrote Farbe der Kristalle ist für Cu<sup>I</sup>-Komplexe ungewöhnlich ( $\lambda_{\text{max}}$  420–550 nm, sehr breit). Absorptionen im sichtbaren Bereich werden bei Cu<sup>I</sup>-Komplexen Charge-Transfer-Übergängen vom Metallatom zum Liganden zugeschrieben<sup>[6]</sup>.

Ein dunkelroter, fast schwarzer kristalliner Feststoff mit im wesentlichen gleich großer kubischer Elementarzelle ( $18.236(5) \text{ \AA}$ ) wie die des Perchlorats wird mit  $\text{CuBF}_4$  statt  $\text{CuClO}_4$  nach sonst gleichem Verfahren erhalten. Das IR-Spektrum (KBr) des Tetrafluoroborats zeigt eine Anionen-Bande bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , das des Perchlorats Banden bei  $1100$  und  $625 \text{ cm}^{-1}$ .

Wir untersuchen gegenwärtig den selektiven Einschluß von unterschiedlichen Spezies in die großen Hohlräume von  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$ .

### Experimentelles

Chloroform (10 mL) wurde als Pufferzone sorgfältig auf eine Lösung von tpt (25 mg) in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (10 mL) gegeben und dann mit einer Lösung von  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  (45 mg) in Acetonitril (5 mL) vorsichtig überschichtet. In mehreren Tagen wuchsen dunkelrote, fast schwarze Kristalle des solvatisierten  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3$  an den Gefäßwänden unterhalb der Chloroform-Pufferzone. Die Kristalle, die an der Luft leicht Lösungsmittel verlieren, wurden direkt aus der Lösung in Öl gebracht und auf einem Enraf-Nonius-CAD-4MachS-Diffraktometer auf  $110 \text{ K}$  gekühlt. Das so erhaltene Produkt enthielt eine kleine Menge an einem orangefarbenen Material und war daher für die Elementaranalyse ungeeignet. Die Bildung des orangefarbenen Feststoffes konnte durch Ersetzen eines großen Teils des als Lösungsmittel verwendeten Acetonitrils durch Methanol und durch Verringerung der Kupfermenge vermieden werden. Die Probe für die Elementaranalyse wurde

wie oben beschrieben erhalten, wobei die oberste Schicht allerdings aus  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$  (22 mg) in Acetonitril/Methanol (1/9, 10 mL) bestand. Sogar nachdem die Probe bis zur Gewichtskonstanz bei  $160^\circ \text{C}$  im Vakuum getrocknet worden war und dabei 30.7% ihres Gewichts verloren hatte, enthielt sie eindeutig noch beträchtliche Mengen an Lösungsmittel. Elementaranalyse: ber. für  $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{OH} \cdot 1.17 \text{ C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  ( $\text{C}_{75.84}\text{H}_{56.34}\text{Cl}_{17.68}\text{Cu}_3\text{N}_{24}\text{O}_{13.5}$ ): C 45.9, H 2.9, Cu 9.6, Cl 13.7, N 17.0; gef.: C 45.4, H 2.6, Cu 9.6, Cl 13.2, N 17.1; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1100$  (ClO),  $625$  (ClO),  $1580$  (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . Kristallabmessungen:  $0.4 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ ; kubisch, Raumgruppe  $Pn\bar{3}m$  (Nr. 224),  $a = 18.241(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 6069(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.572 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 150^\circ$ ,  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan, 1457 gesammelte Reflexe, davon 1194 unabhängig, alle Reflexe wurden in die Verfeinerung einbezogen. Korrekturen wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte durchgeführt. Absorptionskorrekturen wurden numerisch durch Gauß-Integration berechnet (SHELX-76 [7]),  $\mu = 75.18 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min.}/\text{max.}$  Transmission  $0.2205/0.1069$ . Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXS-86 [8]) gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-93 [9]) verfeinert, 62 Parameter. Die vier Pyridylwasserstoffatome wurden in Differenzelektronendichte-Diagrammen gefunden und berechneten Positionen zugeordnet.  $R_1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.1473,  $wR_2$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.3938 [10]. Restelektronendichte  $0.634 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-38“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Januar,  
veränderte Fassung am 26. März 1996 [Z 8704]

**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden • Koordinationspolymere • Kupferverbindungen • Triazine

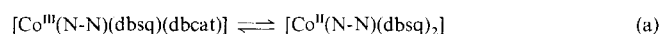
- [1] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 820.
- [2] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5385.
- [3] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, im Druck.
- [4] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [5] A. F. Wells, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1986**, *42*, 133. Wir sind einem der Gutachter, der unsere Aufmerksamkeit auf diese Literaturstelle lenkte, zu Dank verpflichtet.
- [6] M. Melnik, L. Macaskova, C. E. Holloway, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 92.

- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge (Großbritannien), 1976.  
 [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.  
 [9] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1993.  
 [10] Solche hohe  $R$ -Werte sind bei Komplexen dieses Typs, bei denen stark fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle einen erheblichen Teil des Kristallvolumens besetzen, nicht ungewöhnlich. In zahlreichen anderen, bekannten Kristallstrukturanalysen traten ähnliche Probleme auf, weshalb auch hier die Verfeinerungen hohe  $R$ -Werte lieferten.

## Vom Hilfsliganden abhängige Verschiebungen der Ladungsverteilung in Chinon-Cobalt-Komplexen\*\*

Ok-Sang Jung\*, Du Hwan Jo, Young-A. Lee, Youn Soo Sohn und Cortlandt G. Pierpont\*

Übergangsmetallkomplexe mit *o*-Chinon-Chelatliganden haben am Metallzentrum und am Chinonliganden lokalisierte Energieniveaus, die energetisch ungewöhnlich eng beieinander liegen<sup>[1]</sup>. Daher tritt intramolekularer Ladungsaustausch zwischen dem Metall und dem Liganden bei niedriger Energiezufuhr und in manchen Fällen unter den Bedingungen des thermischen Gleichgewichts auf<sup>[2,3]</sup>. Strukturänderungen, die von Veränderungen der Oxidationsstufe des Metalls und der Spinzustände begleitet werden, sind für Materialien genutzt worden, die photomechanische Eigenschaften und optische Schalteffekte aufweisen<sup>[4,5]</sup>. Das am ausführlichsten untersuchte Gleichgewicht dieses Typs liegt bei Cobaltkomplexen der allgemeinen Formel  $[\text{Co}(\text{N-N})(\text{dbq})_2]$  vor, wobei dbq die Semichinon-Anion- (dbsq) oder Catechol-Form (dbcat) von 3,5- oder 3,6-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon und N-N ein zweizähniger Stickstoff-Donor-Hilfsligand ist<sup>[2]</sup>. Temperaturabhängige Gleichgewichte [Gl. (a)] können sowohl im Festkörper als auch in Lö-



sung anhand der Änderungen im optischen Spektrum oder im Magnetismus beim Übergang vom Low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ion zum Highspin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion beobachtet werden<sup>[6]</sup>. Die  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Übergangstemperatur ( $T_c$ ) ist abhängig von der Natur des Stickstoff-Coliganden<sup>[7]</sup>. Durch Definition der Übergangstemperatur als Temperatur, bei der die Konzentration der Redoxisomere gleich ist, entspricht  $T_c$  dem Verhältnis der Enthalpie- und Entropieänderungen, die mit dem Gleichgewicht verknüpft sind<sup>[6]</sup>. Enthalpieänderungen sind hauptsächlich mit den Änderungen der Bindungsenergie verknüpft, die mit der Verschiebung der Ladung und des Spinzustandes des Metalls auftreten.

Niederfrequente Schwingungsverschiebungen, die den Übergang zum High-spin- $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion begleiten, liefern den größten Beitrag für  $\Delta S$ . Beide Effekte sind mit einer Änderung in der Popu-

lation der  $d_{\sigma}(\epsilon_g)$ -Metallorbitale verbunden. Donoreffekte der Coliganden sind durch deren Beiträge zur Enthalpie und Entropie für die Festlegung von  $T_c$  sicher wichtig, und die Eigenschaften der Hilfsliganden können für eine sehr empfindliche Abstimmung der Übergangstemperatur eingesetzt werden<sup>[8]</sup>. Wir berichten hier über eine unerwartet starke Änderung von  $T_c$  durch eine geringfügige Änderung in der Struktur des Coliganden.

Wir beschrieben die Eigenschaften von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)<sup>[2]</sup>. Der in diesem Komplex vorliegende harte Donorligand stabilisiert das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Isomer und ist für die relativ hohe Übergangstemperatur von 310 K in Lösung (Toluol) verantwortlich.  $T_c$  für diesen Komplex liegt um 35 K höher als für den entsprechenden Bipyridin-Komplex, obwohl die Co-N-Bindung mit dem Liganden tmeda sogar um 0.1 Å länger ist. Temperaturabhängige Änderungen im magnetischen Moment, die die Verschiebungen des Gleichgewichts begleiten, sind in Abbildung 1 für Komplexe mit  $N,N,N',N'$ -Tetramethylmethyldiamin (tmmda), tmeda und  $N,N,N',N'$ -Tetramethylpropyldiamin (tmpda) dargestellt. Das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Redoxisomer hat ein einzelnes, am Liganden sq lokalisiertes, ungepaartes Elektron.

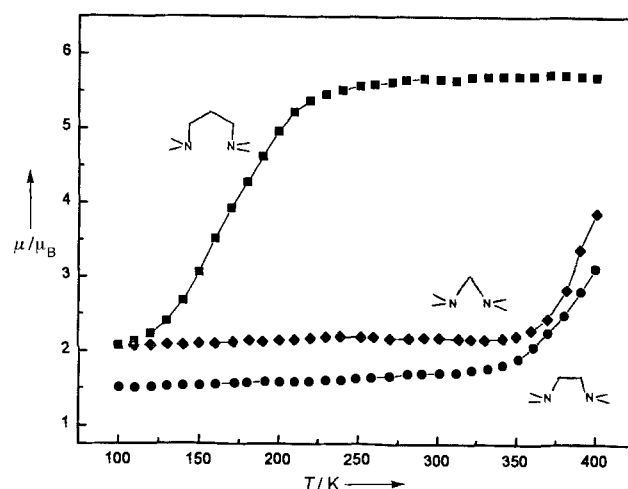


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-dbsq})_2]$ ,  $n = 1-3$ .

Magnetische Momente zwischen 4.5 und 5.5  $\mu_B$  sind auf den am  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Isomer auftretenden magnetischen Austausch zwischen Metallzentren mit ungepaarten Elektronen zurückzuführen.  $T_c$  im Festkörper für  $[\text{Co}(\text{tmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  liegt über 400 K, und magnetische Messungen an  $[\text{Co}(\text{tmmda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  zeigen an, daß dieser sich ähnlich verhält. Im auffälligen Gegensatz dazu beträgt  $T_c$  des verwandten Komplexen mit einer Propylenbrücke zwischen den Stickstoff-Donoratomen im Festkörper 178 K, ist also um mehr als 200 K niedriger als der Wert für den entsprechenden Komplex mit tmeda-Liganden. Gleichgewichte im Festkörper wurden durch Ermittlung der Intensitätsänderungen eines Charge-transfer-Übergangs niedriger Energie spektroskopisch bestimmt<sup>[2]</sup>. Diese Bande liegt für  $[\text{Co}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  bei 2500 nm; die temperaturabhängigen Intensitätsänderungen sind in Abbildung 2 gezeigt. Abbildung 3 zeigt die Struktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  im Kristall<sup>[9]</sup>. Im Gegensatz zu den entsprechenden Bindungslängen in  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  sind die Co-N- und Co-O-Bindungslängen typisch für

[\*] Prof. O.-S. Jung, Dr. D. H. Jo, Dr. Y.-A. Lee, Prof. Y. S. Sohn  
 Inorganic Chemistry Laboratory  
 Korea Institute of Science and Technology  
 Cheongryang, Seoul 136-791 (Korea)  
 Prof. C. G. Pierpont  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 University of Colorado, Boulder, CO 80309 (USA)  
 Telefax: Int. + 303/492-5894

[\*\*] Die am KIST durchgeführten Arbeiten wurden als Teil des E-Project (Grant 2N13694) gefördert, die Arbeiten an der University of Colorado wurden von der National Science Foundation (Grant CHE 9023636) unterstützt.