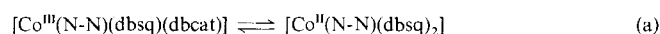


- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge (Großbritannien), 1976.
 [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
 [9] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure 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^[1]. Daher tritt intramolekularer Ladungsaustausch zwischen dem Metall und dem Liganden bei niedriger Energiezufuhr und in manchen Fällen unter den Bedingungen des thermischen Gleichgewichts auf^[2,3]. 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^[4,5]. 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^[2]. 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- Co^{III} -Ion zum Highspin- Co^{II} -Ion beobachtet werden^[6]. Die $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ -Übergangstemperatur (T_c) ist abhängig von der Natur des Stickstoff-Coliganden^[7]. 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^[6]. 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- Co^{II} -Ion begleiten, liefern den größten Beitrag für ΔS . 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^[8]. 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)^[2]. Der in diesem Komplex vorliegende harte Donorligand stabilisiert das Co^{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 Co^{III} -Redoxisomer hat ein einzelnes, am Liganden sq lokalisiertes, ungepaartes Elektron.

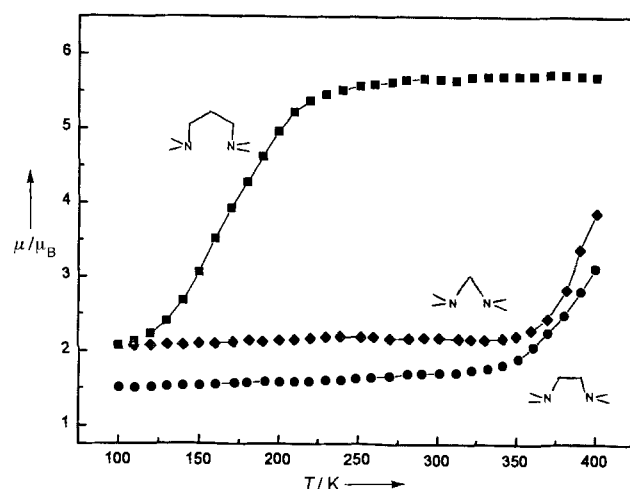


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von Komplexen des Typs $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-dbsq})_2]$, $n = 1-3$.

Magnetische Momente zwischen 4.5 und 5.5 μ_B sind auf den am Co^{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^[2]. 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^[9]. 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.

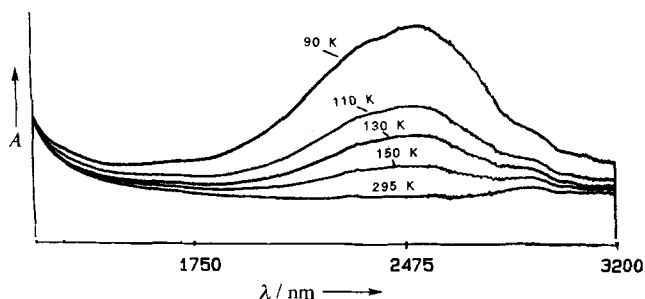


Abb. 2. Intensitätsänderungen des Übergangs bei 2500 nm von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcac})]$ im Festkörper mit der Verschiebung des Gleichgewichts nach $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$ bei höherer Temperatur. Probenbereitung mit KBr-Preßling. A = Absorption.

