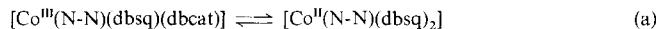


- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge (Großbritannien), 1976.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1993.
- [10] Solche hohen *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 Catecholat-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-Co<sup>III</sup>-Ion zum Highspin-Co<sup>II</sup>-Ion beobachtet werden<sup>[6]</sup>. Die Co<sup>III</sup>/Co<sup>II</sup>-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-Co<sup>II</sup>-Ion begleiten, liefern den größten Beitrag für  $\Delta S$ . Beide Effekte sind mit einer Änderung in der Popu-

lation der  $d_{\sigma}(e_g)$ -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 in der Struktur des Coliganden.

Wir beschrieben die Eigenschaften von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  (tmmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin)<sup>[2]</sup>. Der in diesem Komplex vorliegende harte Donorligand stabilisiert das Co<sup>III</sup>-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 tmmeda 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'*-Tetramethylmethylenediamin (tmmda), tmmeda und *N,N,N',N'*-Tetramethylpropylenediamin (tmpda) dargestellt. Das Co<sup>III</sup>-Redoxisomer hat ein einzelnes, am Liganden sq lokalisiertes, ungepaartes Elektron.

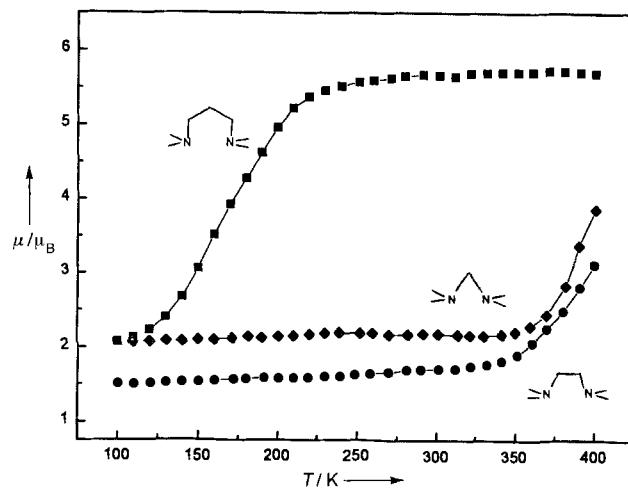


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von Komplexen des Typs  $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-dbq})_2]$ ,  $n = 1-3$ .

Magnetische Momente zwischen 4.5 und 5.5  $\mu_B$  sind auf den am Co<sup>II</sup>-Isomer auftretenden magnetischen Austausch zwischen Metallzentren mit ungepaarten Elektronen zurückzuführen.  $T_c$  im Festkörper für  $[\text{Co}(\text{tmmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  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 tmmeda-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  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmmeda})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  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.

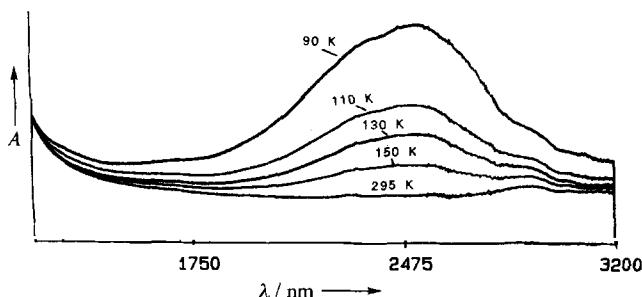


Abb. 2. Intensitätsänderungen des Übergangs bei 2500 nm von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  im Festkörper mit der Verschiebung des Gleichgewichts nach  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  bei höherer Temperatur. Probenbereitung mit KBr-Preßling. A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

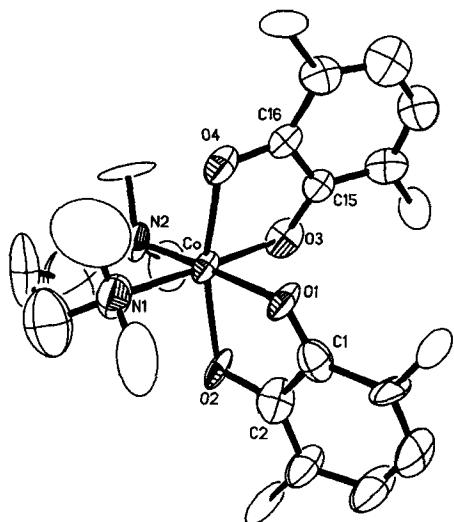


Abb. 3. Struktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  im Kristall. An N2 gebundene Kohlenstoffatome werden in einer von zwei fehlgeordneten Plätzen gezeigt. Mittlere Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] Co-O 2.019(6), Co-N 2.181(10) und C-O (Chinonliganden) 1.29(1).

High-spin-Co<sup>II</sup>-Ionen, und die Strukturparameter der Chinonliganden entsprechen denen von Semichinon. Der Ligand tmpda ist durch Rotation um die Co-N2-Bindung fehlgeordnet. Mit den bei Raumtemperatur gesammelten Kristalldaten ließen sich die fehlgeordneten Kohlenstoffatome nicht eindeutig lokalisieren; die bei 150 K gesammelten Daten ergaben eine Lokalisierung zweier Sätze von an N2 gebundenen Kohlenstoffatomen. Weiterhin ergaben bei 110 K gesammelte Daten eine eindeutige Auflösung der Fehlordnung und lieferten einen strukturellen Beleg für den Übergang zum Co<sup>III</sup>-Isomer bei tiefer Temperatur<sup>[10]</sup>. Die Ergebnisse dieser Strukturuntersuchungen werden an anderer Stelle beschrieben werden; sie geben aber keinerlei Hinweis auf eine axial verlängerte Low-spin-Co<sup>II</sup>-Zwischenstufe, die beim High-spin-Co<sup>II</sup>/Low-spin-Co<sup>III</sup>-Übergang auftreten könnte.

Energieänderungen, die das in Gleichung (a) formulierte Gleichgewicht beeinflussen, liefern grundlegende Einblicke in den intramolekularen Elektronentransfer zwischen Metall und Ligand; eine Information, die bei Komplexen, die häufig unter von Lösungsmittelleffekten dominierten Bedingungen untersucht werden<sup>[11, 12]</sup>, schwer direkt zugänglich ist. Gleichgewichte im Festkörper sind von besonderem Interesse, da die Molekülgewinnung genau bestimmt werden kann. Strukturbe-

stimmungen an  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tmida})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  haben gezeigt, daß keine nahen intermolekularen Kontakte im Festkörper vorliegen. Temperaturabhängige Änderungen im Magnetismus und in der Bandenintensität bei 2500 nm im Spektrum wurden verwendet, um relative Konzentrationen der im Festkörper vorliegenden Co<sup>II</sup>- und Co<sup>III</sup>-Isomere zu berechnen, und aus diesen Daten wurden die thermodynamischen Parameter für das Gleichgewicht erhalten<sup>[6]</sup>. Die Enthalpieänderung wurde zu 14.2  $\text{kJ mol}^{-1}$  bestimmt, die Entropieänderung beträgt 80  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Der Wert für  $\Delta S$  ist hoch, er steht aber in Einklang mit Werten, die für Redoxprozesse am Metall erhalten wurden, bei denen Ladung auf antibindende M-L-d<sub>6</sub>-Orbitale übertragen wird<sup>[11]</sup>. Für  $[\text{Co}(\text{bpy})(3,5\text{-dbq})_2]$  (bpy = 2,2'-Bipyridin) wurde bei einer ähnlichen Analyse im Festkörper 98  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  bestimmt. Die Enthalpieänderung für  $[\text{Co}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbq})_2]$  beträgt etwa die Hälfte des für den entsprechenden Komplex mit bpy erhaltenen Wertes von 32  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Er liegt aber im Bereich der bei Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>-Elektronentransferreaktionen gefundenen Werte<sup>[12]</sup>. Wegen der hohen Übergangstemperatur  $T_c$  wurde für  $[\text{Co}(\text{tmida})(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})]$  keine detaillierte thermodynamische Analyse durchgeführt, aber der Unterschied zwischen Komplexen, die die Hilfsliganden tmida oder tmpda enthalten, scheint eindeutig in der unterschiedlichen Größe des Chelatrings begründet zu sein. Der sechsgliedrige Chelatring mit tmpda ermöglicht eine größere Flexibilität und einen für High-spin-Co<sup>III</sup>-Ionen günstigen Bindungswinkel N-Co-N.

### Experimentelles

$[\text{Co}(\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)(3,6\text{-dbq})_2]$ ,  $n=1-3$ : Das Verfahren zur Synthese der Komplexe mit den Coliganden tmida ( $n=1$ ) und tmpda ( $n=3$ ) gleicht der Synthese des entsprechenden, früher beschriebenen Komplexes mit tmida ( $n=2$ ) [2].

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z 8719]

**Stichworte:** Cobaltverbindungen · Elektronentransfer · Isomerie · Komplexe mit Chinonliganden · Redoxsysteme

- [1] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1993**, *41*, 381.
- [2] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2227.
- [3] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1172.
- [4] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2229.
- [5] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [6] C. G. Pierpont, O.-S. Jung, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4281.
- [7] Die Übergangstemperatur ( $T_c$ ) für das in Gleichung (a) beschriebene Gleichgewicht ist definiert als die Temperatur, bei der die Konzentration der Co<sup>III</sup>- und Co<sup>II</sup>-Redoxisomere gleich ist.
- [8] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1127.
- [9] Dunkle, blaugrüne, prismatische Kristalle von  $[\text{Co}(\text{tmpda})(3,6\text{-dbsq})_2]$  wurden durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung in Toluol erhalten. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 16.987(2)$ ,  $b = 11.771(2)$ ,  $c = 19.723(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 111.82(1)$ ,  $V = 3661.1(9)$   $\text{\AA}^3$  mit  $Z = 4$  bei  $T = 24^\circ\text{C}$ .  $T = -125^\circ\text{C}$ ;  $a = 16.804(2)$ ,  $b = 11.691(2)$ ,  $c = 19.415(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 111.52(1)$ ,  $V = 3548.3(9)$   $\text{\AA}^3$ . Daten wurden für beide Temperaturen auf einem Siemens-P3F-Diffraktometer gesammelt. Rechnungen wurden mit dem Computerprogramm SHELXTL durchgeführt. Die Struktur wurde mit geschärftem Patterson-Map gelöst. Die Verfeinerung konvergierte mit den bei  $24^\circ\text{C}$  gesammelten Daten gegen  $R = 0.080$  und  $Rw = 0.100$  für 2242 beobachtete ( $J > 2\sigma(J)$ ) Reflexe. Die bei  $-125^\circ\text{C}$  gesammelten Daten konvergierten gegen  $R = 0.074$  und  $Rw = 0.105$  für 2753 beobachtete Reflexe. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-40“ 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. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [11] a) D. E. Richardson, P. Sharpe, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1412; b) *ibid.* **1993**, *32*, 1809.
- [12] a) P. W. Crawford, F. A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4344; b) Y.-D. Gao, K. B. Lipkowitz, F. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11932.