

Charge-Transfer-Komplexe von Metalldithiolenen, XVIII^[1]

Ionenpaare von Dithiolencobaltaten mit Bipyridinium-Akzeptoren

Georg Schmauch, Falk Knoch und Horst Kisch*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 29. Juli 1994

Key Words: Cobalt dithiolenes / Charge-transfer complexes / Electrical conductivity**Charge-Transfer Complexes of Metal Dithiolenes, XVIII^[1]. – Ion Pairs of Dithiolene Cobaltates with Bipyridinium Acceptors**

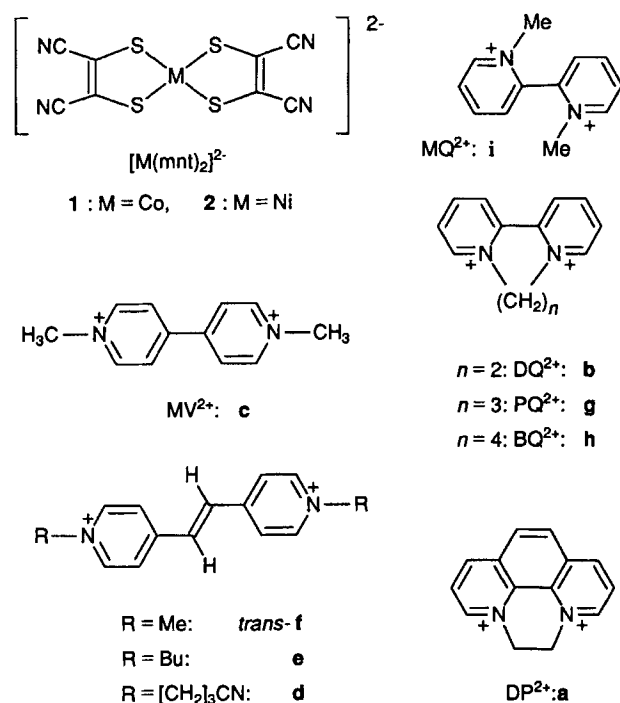
Ion pair charge-transfer (IPCT) complexes of the type $\{A^{2+}[Co(mnt)_2]^{2-}\}$, $mnt^{2-} = cis\text{-}1,2\text{-dicyano-}1,2\text{-ethenedithiolate}$, $A^{2+} =$ a bipyridinium derivative, posses IPCT bands in the range from 590 to 950 nm. An X-ray structure analysis of $\{BQ^{2+}[Co(mnt)_2]^{2-}\}$, $BQ^{2+} = 6,7,8,9\text{-tetrahydrodipyrido}[1,2\text{-}a:2,1\text{-}c][1,4]\text{diazocinium}$, reveals that the strongly twisted acceptor and planar donor do not form mixed stacks,

as usually observed in less twisted systems. Electrical conductivities of pressed powder pellets are in the range of 10^{-15} to $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and do not exhibit a simple correlation with the driving force of electron transfer between the ion pair components. The *cis-trans* isomerization of an ethene-bridged methyl viologen acceptor leaves the conductivity almost unchanged.

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit (σ) von redoxaktiven Ionenpaar-Charge-Transfer (IPCT)-Komplexen des Typs $\{A^{2+}[ML_2]^{2-}\}$ [$A^{2+} =$ ein 2,2'- oder 4,4'-Bipyridiniumderivat, $[ML_2]^{2-}$: $M = Ni, Pt, Pd$; $L = cis\text{-}1,2\text{-Dicyan-}1,2\text{-ethendithiolat}$ (mnt^{2-}), 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat ($dmit^{2-}$)] von der Triebkraft ΔG_{12} des Elektronentransfers $[ML_2]^{2-} + A^{2+} \rightarrow [ML_2]^- + A^+$ abhängt. Für Komplexe mit einem d^8 -Zentralmetall und einem Bipyridinium-Akzeptor, der eine planare Geometrie einnehmen kann, steigt $\lg(\sigma)$ linear sowohl mit negativerem ΔG_{12} als auch mit abnehmender Freier Aktivierungsenthalpie ΔG_2^* , welche nach Hush-Marcus aus der Energie des IPCT-Übergangs und ΔG_{12} berechnet wurde. Liegt der Akzeptor dagegen stark verdrillt vor, wird dieser lineare Zusammenhang nicht mehr erfüllt^[2,3,4]. Im folgenden berichten wir über IPCT-Komplexe, welche das d^7 -Zentralatom Co(II) enthalten, sowie über die erste Röntgenstrukturanalyse eines IPCT-Komplexes mit einem stark verdrillten 2,2'-Bipyridinium-Derivat. Das Formelschema enthält die Komponenten der dargestellten Ionenpaare.

Ergebnisse und Diskussion

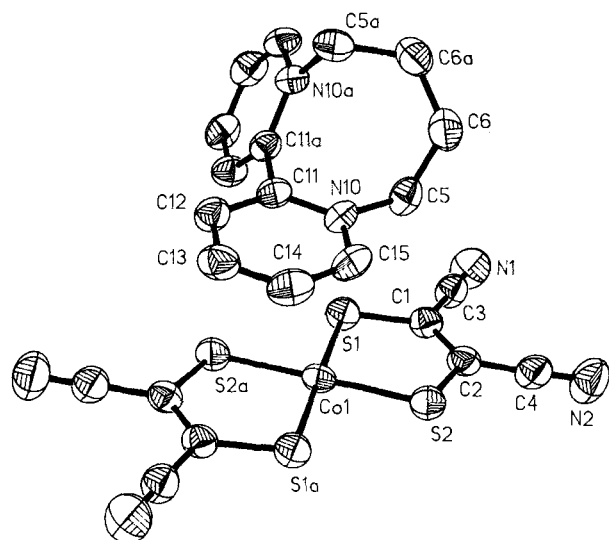
Die neuen Kobaltkomplexe **1a**, **1c**, *cis-1f*, *trans-1f*, **1h** und **1i** entstehen durch metathetische Umsetzung von $(NBu_4)_2[Co(mnt)_2]$ mit den Akzeptorsalzen als dunkelbraune bis schwarze Pulver. **1b**, **d**, **e** und **g** wurden nur in Lösung erzeugt und durch UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Alle Nickelkomplexe (**2a–h**) waren bereits beschrieben^[2b,5–9]. Röntgenstrukturanalysen sind bisher von IPCT-Komplexen des Typs $\{A^{2+}[M(mnt)_2]^{2-}\}$ bekannt, die sich entweder aus einem tetraedrischen Donor und verdrilltem Akzeptor, wie in $\{MV^{2+}[Zn(mnt)_2]^{2-}\}$ ^[10] ($MV^{2+} = 1,1'$ -



Dimethyl-4,4'-bipyridinium), oder einem planaren Donor und planaren Akzeptor, wie in $\{MV^{2+}[M(mnt)_2]^{2-}\}$ ($M = Ni, Pd$)^[11], zusammensetzen. Im letzteren Fall bilden sich eindimensionale Stapelstrukturen aus, in denen Donor und Akzeptor alternierend angeordnet sind. Wird MV^{2+} durch den 2,2'-Bipyridinium-Akzeptor BQ^{2+} (**h**) und das Zentralatom Nickel gegen Cobalt ersetzt, so ergibt sich die Kombination verdrillter Bipyridinium-Akzeptor/planarer Donor,

für welche $\{BQ^{2+}[Co(mnt)_2]^{2-}\}$ (**1h**) das erste Beispiel darstellt (Abb. 1).

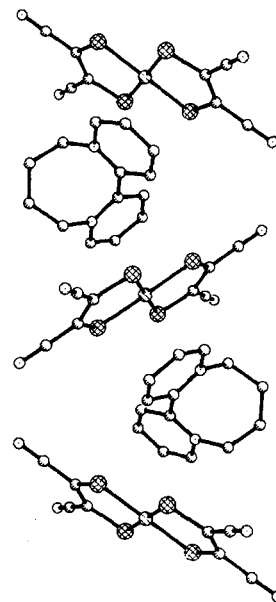
Abb. 1. Molekülstruktur von **1h** · 2 DMSO im Kristall (ORTEP, 40% Wahrscheinlichkeit, ohne DMSO und H-Atome); Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Co(1)–S(1) 216.7(2), Co(1)–S(2) 215.8(2), Co(1)–S(1A) 216.7(2), Co(1)–S(2A) 215.8(2), S(1)–C(1) 171.7(6), S(2)–C(2) 172.4(5), C(1)–C(2) 137.0(9), C(1)–C(3) 144.6(8), C(2)–C(4) 142.9(8), C(3)–N(1) 113.0(7), C(4)–N(2) 113.2(9), C(15)–C(14) 135.4(8), C(15)–N(10) 134.9(8), C(14)–C(13) 137.6(9), C(13)–C(12) 139.7(9), C(12)–C(11) 137.3(7), C(11)–N(10) 135.9(7), C(11)–C(11A) 152.1(11), N(10)–C(5) 149.1(7); S(1)–Co(1)–S(2) 91.2(1), S(1)–Co(1)–S(1A) 180.0(1), S(2)–Co(1)–S(1A) 88.8(1), Co(1)–S(1)–C(1) 104.0(2), Co(1)–S(2)–C(2) 104.6(2), S(1)–C(1)–C(2) 120.7(4), S(1)–C(1)–C(3) 117.2(5), C(2)–C(1)–C(3) 122.1(5), S(2)–C(2)–C(1) 119.2(4), S(2)–C(2)–C(4) 117.8(5), C(1)–C(3)–N(1) 178.5(6), C(2)–C(4)–N(2) 178.1(6)



Bindungslängen und Bindungswinkel der einzelnen Komponenten zeigen keine Besonderheiten im Vergleich zu den Werten von $(NBu_4)_2[Co(mnt)_2]$ ^[12] und $DQBr_2$ ^[13] ($DQ^{2+} = 6,7$ -Dihydrodipyridol[1,2-*a*:2',1'-*c*]pyrazinium). Da für BQ^{2+} keine Röntgenstrukturdaten bekannt sind, werden die Bindungsparameter mit denen des Ethendiyl-verbrückten 2,2'-Bipyridiniumderivats DQ^{2+} (**b**) verglichen. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Dikationen besteht in der Verdrillung um die zentrale C–C-Bindung, welche für DQ^{2+} 20°^[13], für BQ^{2+} dagegen 64° beträgt. Der größere Verdrillungswinkel von BQ^{2+} verhindert eine Stapelstruktur wie in $\{MV^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$, da sich im Gegensatz dazu nur je eine Hälfte des Donors und Akzeptors coplanar anordnen können (Abb. 2). Es ergibt sich eine kettenförmige Struktur, in der die beiden Pyridiniumringe nahezu parallel (Interplanarwinkel 4°) zu je einer Hälfte zweier Dianionen liegen. Der durchschnittliche Abstand zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 360 pm und ist damit um 20 pm größer als in $\{MV^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$. Ein kurzer interionischer Kontakt von 324 pm findet sich zwischen einem C3-Pyridinium-Atom und dem Stickstoff-Atom der Cyan-Gruppe. Diesen kurzen Abstand findet man auch für den isostrukturellen Nickelkomplex **2h** $\{BQ^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$ ^[14].

In den Elektronenspektren der Festkörper ist die IPCT-Bande als längstwellige Absorption nur eindeutig erkenn-

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1h**



bar, wenn ein Bipyridinium-Derivat mit ausreichend guten Akzeptoreigenschaften vorliegt. Beispielsweise liegt das Maximum der IPCT-Bande von $MV[Co(mnt)_2]$ (**1c**) bei 924 nm (Tab. 1), während $(NBu_4)_2[Co(mnt)_2]$ in diesem Bereich nur eine wenig intensive Schulter bei 820 nm aufweist (Abb. 3). Die kurzwelligen Absorptionen des NBu_4^+ -Salzes bei 412, 460, 544 und 600 (sh) nm treten im IPCT-Komplex bis auf ein Maximum bei 484 nm nur als Schultern auf (Abb. 3). Dasselbe gilt für **1a**, *cis*-**1f**, *trans*-**1f**, deren IPCT-Maxima bei 903, 845 (sh), und 910 zu finden sind (Tab. 1). Im Falle der weniger guten, verdrillten Akzeptoren, wie in den PQ^{2+} - und MQ^{2+} -Komplexen **1h** und **1i**, werden im Vergleich zum NBu_4^+ -Salz nur Bandenverbreiterungen beobachtet, die sich als Schultern bei jeweils 600 nm bemerkbar machen. Wegen der großen Absorbanz-Unterschiede sind die Differenzspektren mit zu großen Fehlern behaftet, um eine genaue Lokalisierung der IPCT-Absorption zu ermöglichen.

IPCT-Komplexe von *cis*-**f** können in Lösung UV-spektroskopisch nicht untersucht werden, da eine schnelle Isomerisierung des *cis*-Akzeptors erfolgt^[5]. Im Festkörper ist das nicht der Fall. Da *cis*-**f** nur zu 90% angereichert erhalten werden konnte, sind im Komplex *cis*-**1f** etwa 10% *trans*-**1f** vorhanden. Für *cis*-**1f** findet man die IPCT-Bande als Schulter bei 845 nm (1.47 eV), welche gegenüber dem *trans*-Isomer (910 nm, 1.36 eV) um 65 nm blauverschoben ist. Dies entspricht der Differenz in den ΔG_{12} -Werten (0.09 eV)^[5]. Aus dem Fehlen der für das Monoanion $[Co(mnt)_2]^-$ typischen NIR-Absorption bei 1370 nm^[15] folgt, daß die IPCT-Komplexe frei von monoanionischen Verunreinigungen sind. Diese treten nur auf, wenn $(NBu_4)_2[Co(mnt)_2]$ auf Korund verrieben wird (siehe Experimenteller Teil).

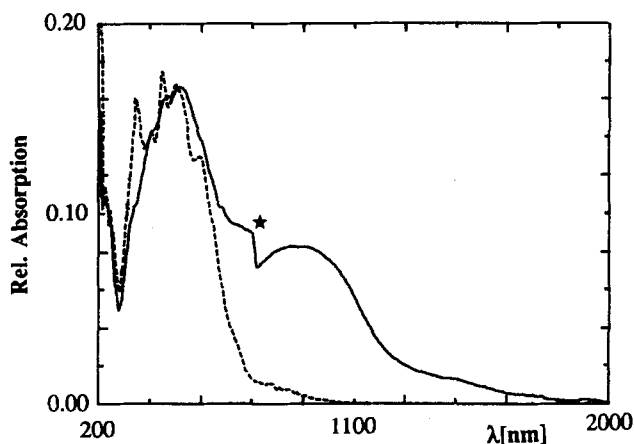
Die Lösungsspektren wurden durch Zugabe eines zehnfachen Überschusses an Akzeptor zu einer Lösung von $(NBu_4)_2[Co(mnt)_2]$ in DMSO/Aceton (1:4, v/v) erhalten. Da die d,d-Banden von $[Co(mnt)_2]^{2-}$ ^[16] bei 800 und 670

Tab. 1. Maxima der IPCT-Banden [nm] von **1a–2i** im Festkörper (oberer) und in Lösung (unterer Wert). Werte in Klammern wurden aus Differenzspektren ermittelt. – nd: nicht detektierbar, ni: nicht isoliert, sh: Schulter

Nr.	1a	1b	1c	1d	1e	<i>trans-1f</i>
$\lambda_{\text{max}}[\text{a}]$	903 (930)	ni	924 (946)	ni	ni	910 (916)
$\lambda_{\text{max}}[\text{b}]$	950 (947)	nd (906)	820 (894)	835 (921)	nd (880)	nd (847)
Nr.	<i>cis-1f</i>	1g	1h	1i		
$\lambda_{\text{max}}[\text{a}]$	845sh (915)	ni	[d]	[d]		
$\lambda_{\text{max}}[\text{b}]$	nd	nd (811)	[d]	[d]		
Nr.	2a	2b	2c	2d	2e	<i>trans-2f</i>
$\lambda_{\text{max}}[\text{a}]$	913 ^[c]	860 (900)	925 (933)	949 (966)	890 (937)	
$\lambda_{\text{max}}[\text{b}]$	942 (954)	855 (890)	851 (860)	958 (976)	855 (855)	850 (820)
Nr.	<i>cis-2f</i>	2g	2h	2i		
$\lambda_{\text{max}}[\text{a}]$	890sh (812)	692 (694)	[d]	[d]		
$\lambda_{\text{max}}[\text{b}]$	nd	722 (727)	[d]	[d]		

[a] Diffuse Reflexionsspektroskopie. – [b] In DMSO/Aceton (1:4, v/v). – [c] Lit.^[9]. – [d] Bandenverbreiterung der längstwelligen Bande.

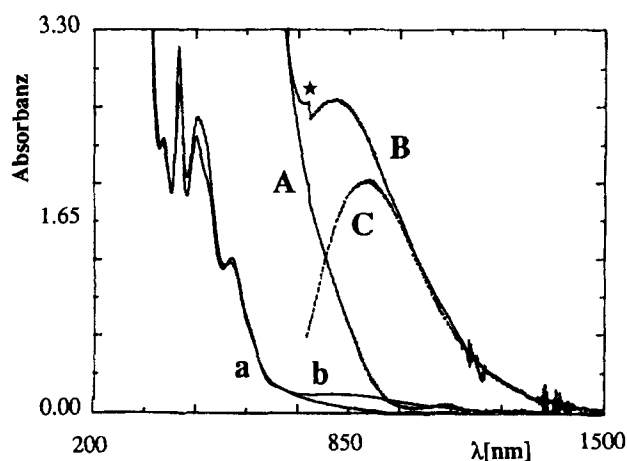
Abb. 3. Diffuse Reflexionsspektren von $\text{MV}[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ (**1c**) (–) im Vergleich zu $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ (---); das NBu_4^+ -Salz wurde aus einer NEt_3 -haltigen Acetonlösung auf den Probenträger aufgebracht; * gerätespezifischer Artefakt



(sh) nm die genaue Lokalisierung des Maximums der IPCT-Bande erschweren, wurden Differenzspektren angefertigt, wie am Beispiel **1c** in Abb. 4 gezeigt wird. Nach Zugabe des Akzeptors findet man eine zusätzliche Absorption bei 820 nm, im Differenzspektrum liegt das Maximum bei 894 nm. Dagegen liegen die IPCT-Maxima der Differenzspektren von **1a** und *trans-1f* bei 947 bzw. 847 nm (Tab. 1), was den Gang in der Akzeptorstärke gut wiedergibt. Wie in den Feststoffspektren beobachtet man im Falle der sehr schwachen Akzeptoren **h** und **i** nur eine Verbreiterung der längstwelligen Absorptionsbande.

Die IPCT-Banden zeichnen sich durch einen kleinen Extinktionskoeffizienten (ϵ) aus. Für **1e** wurde er zu 219 ± 13

Abb. 4. Absorptionsspektren von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ vor (a) und nach Zugabe von (b) von $\text{MV}[\text{PF}_6]_2$ sowie Differenzspektrum (C); A, B, C: 10fache Vergrößerung, DMSO/Aceton (1:4, v/v); * siehe Abb. 3



$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 880 \text{ nm}$) ermittelt. Dies entspricht dem Wert von $246 \pm 16 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{max}} = 855 \text{ nm}$) des analogen Nickel-Komplexes **2e**. Ähnliche Werte wurden für andere CT-Komplexe gefunden^[17].

Das Hush-Marcus-Modell^[18] läßt sich auch auf IPCT-Komplexe des Typs $\{\text{A}^{2+}[\text{ML}_2]^{2-}\}$ anwenden^[5,7]. Unter der Annahme, daß die Triebkraft (ΔG_{IP}) für den thermischen Elektronentransfer im gelösten Kontaktpaar, $\{\text{A}^{2+}[\text{ML}_2]^{2-}\} \rightarrow \{\text{A}^+[\text{ML}_2]^{-}\}$, durch ΔG_{12} , der Triebkraft für den Elektronentransfer zwischen den freien solvatisierten Ionen, näherungsweise ersetzt werden kann, ergibt sich die modifizierte Hush-Gleichung: $E_{\text{op}} = \chi + \Delta G_{12}$. Eine Auftragung von E_{op} , erhalten aus dem Maximum des Differenzspektrums der IPCT-Bande (Tab. 1), gegen ΔG_{12} , berechnet aus der Redoxpotentialdifferenz $E_1^{-/2-} - E^{2+/+}$ (siehe Experimenteller Teil und Tab. 2), führt für die sieben Komplexe **1a – trans-1f**, **1g** zu einer Geraden der Steigung 0,76 (Korrelationskoeffizient = 0,88) und einem Ordinatenabschnitt von 100 kJ/mol. Die Abweichung vom idealen Wert 1,0 und der dürftige Korrelationskoeffizient bedeuten, daß die intrinsischen Elektronentransferparameter in der Reihe dieser d^7 -Komplexe nicht konstant bleiben. Von oktaedrischen Ionenpaarkomplexen mit d^6 -Zentralatom sind Abweichungen, allerdings in entgegengesetzter Richtung, ermittelt worden^[20]. Die d^8 -Komplexe $\{\{\text{A}^{2+}[\text{M}(\text{mnt})_2]^{2-}\}$, $\text{A}^{2+} = \text{PQ}^{2+}$ (**g**), BQ^{2+} (**h**), MO^{2+} (**i**); $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$] besitzen dagegen mit einem Wert von 0,99 etwa die ideale Steigung^[7].

Im Gegensatz zu zahlreichen d^8 -Komplexen^[21] befolgen auch die aus den Feststoffspektren gewonnenen „Onset“-Energien E_{IPCT} nicht die Hush-Beziehung. Für die vier Cobaltkomplexe **1a**, **1c**, *trans-1f* und *cis-1f* ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 0,29 und einem Achsenabschnitt von 90 kJ/mol.

Elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit aller Komplexe zeigt die für Halbleiter typische Temperaturabhängigkeit, aus welcher die Aktivierungsenergie E_a erhalten wurde. Wie bei den d^8 -

Komplexen^[5] führt auch bei diesen d⁷-Systemen (Tab. 2) der Austausch von NBu₄⁺-Ionen gegen Bipyridinium-Dikationen zu einer Zunahme von σ und Abnahme von E_a . So ändern sich die Werte von $\sigma = 3 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $E_a = 2.34 \text{ eV}$ für (NBu₄)₂[Co(mnt)₂] auf $\sigma = 2 \cdot 10^{-7}$ bis $9 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und E_a von 0.23 bis 0.59 eV für **1a**, **1c**, *trans-1f*, *cis-1f* und **1i** (Tab. 2). Eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit negativerem ΔG_{12} wird nur für Komplexe mit planaren Akzeptoren erwartet^[2-4]. Dies ist für **1a**, **1c** und *trans-1f* der Fall. Doch weder σ noch E_a ändern sich mit ΔG_{12} oder ΔG_{12}^* in gleicher Richtung. So variieren ΔG_{12} und ΔG_{12}^* in derselben Reihe von 0.36 über 0.47 auf 0.56 eV bzw. von 0.40 über 0.48 auf 0.56 eV.

Tab. 2. Spezifische elektrische Leitfähigkeit σ , deren Aktivierungsenergie E_a , Triebkraft ΔG_{12} und Freie Aktivierungsenergie ΔG_{12}^* der Reaktion $[\text{ML}_2]^{2-} + \text{A}^{2+} \rightarrow [\text{ML}_2]^- + \text{A}^+$ sowie die „Onset“-Energie E_{IPCT}

Verbindung	σ (25°C) [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	E_a [eV]	ΔG_{12}^* [eV]	E_{IPCT} [eV]	ΔG_{12} [eV]
(NBu ₄) ₂ [Co(mnt) ₂] ^[a]	3·10 ⁻¹⁵	2.34	-	-	-
(NBu ₄) ₂ [Ni(mnt) ₂] ^[b]	5·10 ⁻¹³	1.40	-	-	-
(NBu ₄) ₂ [Co(mnt) ₂] ^[c]	< 10 ⁻¹⁵	-	-	-	-
(NBu ₄) ₂ [Ni(mnt) ₂] ^[b]	7·10 ⁻¹³	0.57	-	-	-
1a	9·10 ⁻¹⁰	0.50	0.40	1.04	0.36
1c	2·10 ⁻⁷	0.23	0.48	1.06	0.47
2a ^[d]	5·10 ⁻⁹	0.57	0.54	1.18	0.54
<i>trans-1f</i>	2·10 ⁻⁹	0.59	0.56	1.10	0.56
<i>cis-1f</i> ^[e]	1·10 ⁻⁹	0.53	0.67	1.12	0.65
<i>trans-2f</i>	2·10 ⁻⁸	0.48	0.81	1.15	0.74
1i	2·10 ⁻⁹	0.33	0.79	1.67	0.79
<i>cis-2f</i>	1·10 ⁻⁸	0.45	0.95	1.22	0.83

^[a] Auf Raumtemp. extrapolierter Wert aus Messungen bei 100–140°C. – ^[b] Lit.^[31]. – ^[c] Meßwert lag außerhalb des Meßbereichs. – ^[d] Lit.^[2a,9]. – ^[e] Nur zwei Meßwerte von zwei verschiedenen Proben vorhanden.

Auch Komplexe mit einem verdrillten Akzeptor verhalten sich ähnlich. Obwohl *cis-1f* im Vergleich zu **1i** einen um 0.14 eV kleineren ΔG_{12} -Wert besitzt, ist seine Leitfähigkeit mit $1 \cdot 10^{-9}$ im Vergleich zu $2 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ etwa gleich, und die Aktivierungsenergie ist nicht kleiner, sondern um 0.20 eV größer. Im Gegensatz zu den d⁸-Systemen besteht also im Falle des d⁷-Zentralatoms Co(II) kein einfacher Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und ΔG_{12} .

Aus dem Vergleich der Isomerenpaare *cis/trans-1f* und *cis/trans-2f* folgt, daß sich die elektrischen Parameter sowohl des Cobalt- als auch Nickelkomplexes nur unwesentlich ändern, wenn der *cis*-Akzeptor (*cis-1f*: $1 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $E_a = 0.53 \text{ eV}$) durch das *trans*-Isomer ($\sigma = 2 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $E_a = 0.59 \text{ eV}$) ersetzt wird. Dies steht im Gegensatz zu den analogen [Ni(dmit)₂]²⁻-Komplexen, in denen das *cis*-Isomer eine zehnmal höhere Leitfähigkeit besitzt^[5].

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung sowie Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die freundliche Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Physikalische Messungen: Die elektrischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien wurden im Bereich von 20–140°C an kontaktierten Pulverpreßlingen nach der Zweipunktmethode gemessen^[5]. Für mehrmals synthetisierte Komplexe schwankte σ um $\pm 50\%$, E_a um $\pm 20\%$. **1h** konnte aufgrund von Lösungsmiteleinlagerungen nicht analysenrein erhalten werden. Dem entspricht, daß die für verschiedene Proben dieser Substanz im Bereich von 100–140°C durch Extrapolation ermittelten σ -Werte von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und die zugehörigen Aktivierungsenergien von 0.74 bis 0.89 stark schwanken und deshalb nicht aussagekräftig sind. – Absorptions- und Diffuse Reflexionsspektren^[5]: Beim Verreiben von (NBu₄)₂[Co(mnt)₂] auf Korundplättchen entsteht das Monoanion, das durch seine intensive Absorption bei 1370 nm identifiziert wurde; IPCT-Komplexe werden dagegen nicht oxidiert. Die Oxidation kann umgangen werden, wenn die Substanz aus einer NEt₃-haltigen Acetonlösung auf Korund aufgetragen wird. Lösungen von [Co(mnt)₂]²⁻ werden zwar von Luftsauerstoff nicht oxidiert, jedoch findet, im Gegensatz zu [Ni(mnt)₂]²⁻, in THF eine Zersetzung statt, weshalb DMSO/Aceton-Gemische verwendet wurden. – Der molare Extinktionskoeffizient der IPCT-Bande wurde durch Auswertung einer Verdünnungsreihe bei gleichbleibender Ionenstärke in DMSO/Aceton (1:4; v/v) ermittelt^[7]. Der „Onset“ der IPCT-Bande im Feststoff, E_{IPCT} (Tab. 2), wird nach der Methode von Karvaly und Hevesi erhalten^[22]. Die ΔG_{12}^* -Werte wurden gemäß $\Delta G_{12}^* = (E_{\text{IPCT}})^2/4(E_{\text{IPCT}} - \Delta G_{12})$ berechnet^[17b,18].

Kristallstrukturanalyse von 1h · 2 DMSO^[23]: Schwarz glänzende Kristalle wurden durch Kombination von 0.3 mmol (NBu₄)₂[Co(mnt)₂] in 20 ml Aceton und 0.3 mmol BQ(PF₆)₂ in 10 ml Aceton und 2 ml DMSO nach 1 Woche bei 4°C erhalten. C₂₆H₂₈N₆S₆O₂Co (707.8 g mol⁻¹), Kristallgröße 0.9 × 0.6 × 0.5 mm, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C2/c, Z = 4, a = 1681.1(3), b = 1269.4(5), c = 1636.3(4) pm, $\beta = 109.85(2)^\circ$, V = 3278(2) · 10⁻⁶ pm³, $d_{\text{ber}} = 1.434 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, F(000) = 1460, $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 6436 Reflexe (ohne Berücksichtigung der C-Zentrierung) gemessen ($-20 < h < 19$, $-15 < k < 0$, $-1 < l < 19$), 2909 unabhängige Reflexe, 2318 beobachtete Reflexe [$F > 4\sigma(F)$], 187 verfeinerte Parameter, Absorptionskoeff. = 0.940 mm⁻¹, R = 0.048, R_w ($\omega = 1/\sigma^2$) = 0.044. Reflex-Parameter Verhältnis = 12.4:1. Automatisiertes Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Meßtemperatur 293 K, Mo-K α -Strahlung (71.073 pm, Graphitmonochromator), Elementarzelle mit 18 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit 3.0–29.30°/min. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenyl- und Vinylwasserstoffatome wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten, Wasserstoffatome mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor.

Synthesen und Redoxpotentiale: Alle Ausgangsstoffe waren käuflich, außer den Diiodiden von *trans-f*^[19] ($E^{2+/+}$, [V]) = -0.52) und *cis-f*^[24] (-0.61), DQ(PF₆)₂^[25] (-0.36), PQ(PF₆)₂^[25] (-0.56), BQ(PF₆)₂^[25] (-0.66), MQ(BF₄)₂^[26] (-0.75), DP(PF₆)₂^[27] (-0.32); (NBu₄)₂[Ni(mnt)₂]^[28] ($E^{-/2-} = 0.22 \text{ V}$), (NBu₄)₂[Co(mnt)₂]^[29,30] ($E^{-/2-} = 0.04 \text{ V}$), die nach Literaturangaben synthetisiert wurden. Alle Redoxpotentiale beziehen sich auf SCE in CH₃CN. Die Nickelkomplexe **2a**^[2b,9], **2b**^[8], **2c**^[6], **2d-f**^[5], **2g-i**^[7] sind ebenfalls in der Literatur beschrieben.

Allgemeine Synthesevorschrift: Zu einer Lösung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ in Aceton wird eine Lösung des Akzeptors AX_2 , $\text{X}^- = \text{Br}^-$, I^- in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1, v/v), $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1, v/v) oder $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ in Aceton getropft. Man läßt die Reaktionslösung einige Zeit im Dunkeln stehen, filtriert ab und wäscht abwechselnd mit Aceton und $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ nach.

Cobaltkomplex 1a: Ausb. 165 mg (86%). – $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (547.55): ber. C 48.26, H 2.21, N 15.35, S 23.42; gef. C 48.27, H 2.16, N 15.09, S 23.22.

Cobaltkomplex 1c: Zu 350 mg (0.425 mmol) $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ in 10 ml Aceton wird eine Lösung von 135 mg (0.436 mmol) $\text{MVCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 13 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1, v/v) getropft. Der braune Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton und $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1, v/v) gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Ausb. 200 mg (89%). – $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (525.5): ber. C 45.71, H 2.68, N 15.99, S 24.40; gef. C 44.82, H 2.52, N 15.96, S 24.66.

Cobaltkomplex cis-1f: Zu 338 mg (0.41 mmol) $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ in 10 ml Aceton wird unter Eiskühlung im Dunkeln eine Lösung aus 191 mg (0.41 mmol) des Diiodids von cis-f in 5 ml $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (10:2, v/v) getropft. Der Niederschlag wird sofort abfiltriert und abwechselnd mit Aceton und $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ gewaschen. Ausb. 170 mg (68%). – $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (551.6): ber. C 47.91, H 2.92, N 15.24, S 23.25; gef. C 48.11, H 2.93, N 15.34, S 23.29.

Cobaltkomplex trans-1f: Ausb. 270 mg (70%). – $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (551.6): ber. C 47.91, H 2.92, N 15.24, S 23.25; gef. C 47.98, H 2.90, N 15.20, S 23.40.

Cobaltkomplex 1h: Zu 247 mg (0.30 mmol) $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}(\text{mnt})_2]$ in 20 ml Aceton wird eine Lösung von 150 mg (0.30 mmol) $\text{BQ}(\text{PF}_6)_2$ in 10 ml Aceton und 2 ml DMSO getropft. Nach 4 d bei 4°C bilden sich schwarzglänzende Kristalle, die mit Aceton gewaschen wurden. Aufgrund von DMSO-Einlagerungen (siehe Röntgenstrukturanalyse) stimmt die Elementaranalyse nicht mit den berechneten Werten überein. Ausb. 160 mg (98%). – $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (551.6): ber. C 47.91, H 2.92, N 15.24, S 23.25; gef. C 48.89, H 3.95, N 13.84, S 21.11.

Cobaltkomplex 1i: Schwarze Mikrokristalle; Ausb. 198 mg (86%). – $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CoN}_6\text{S}_4$ (525.55): ber. C 45.71, H 2.68, N 15.99, S 24.40; gef. C 45.52, H 2.43, N 15.85, S 24.96.

[1] XVII. Mitteilung, siehe Lit. [4].

[2] [2a] H. Kisch, F. Nüßlein, I. Zenn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 67–71. – [2b] H. Kisch, W. Dümler, F. Nüßlein, I. Zenn, C. Chiorboli, F. Scandola, W. Albrecht, H. Meier, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *170*, 117–127.

[3] H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 155–172.

[4] H. Kisch, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 113–131.

- [5] G. Schmauch, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 287–294.
- [6] H. Kisch, A. Fernández, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, *40*, 292–297.
- [7] W. Dümler, H. Kisch, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 649–656.
- [8] F. Nüßlein, R. Peter, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1023–1030.
- [9] I. Nunn, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [10] S. Lahner, Y. Wakatsuki, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1011–1016.
- [11] M. Lemke, F. Knoch, H. Kisch, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1993**, *49*, 1630–1632.
- [12] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1500–1506.
- [13] P. D. Sullivan, M. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1711–1716.
- [14] G. Schmauch, F. Knoch, H. Kisch, Manuskript zur Publikation in *Z. Kristallogr.* in Vorbereitung.
- [15] [15a] J. A. McCleverty, N. M. Atherton, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2242–2257. – [15b] I. G. Dance, P. J. Solstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7256–7261.
- [16] H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3596–3597.
- [17] [17a] E. G. Megehee, C. E. Johnson, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2423–2431. – [17b] J. L. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3833–3839. – [17c] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 501.
- [18] [18a] N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444. – [18b] R. A. Marcus, N. Sutin, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 119–133.
- [19] H. E. Toma, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2079–2084.
- [20] H. E. Toma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 471–475.
- [21] I. Nunn, B. Eisen, R. Benedix, H. Kisch, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5079–5085.
- [22] [22a] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, *12*, 593–598. – [22b] B. Karvaly, I. Hevesi, *Z. Naturforsch., A: Astrophys., Phys. Phys. Chem.* **1971**, *26*, 245–250. – [22c] G. Kortüm, *Reflexionspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400295, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [24] [24a] T. W. Ebbesen, R. Akaba, K. Tokumaru, M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2147–2151. – [24b] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1–44. – [24c] E. D. Bergmann, F. E. Crane, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5979–5982.
- [25] R. F. Homer, T. E. Tomlinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2498–2503.
- [26] S. Hünig, J. Groß, E. F. Liehr, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358.
- [27] S. Hünig, J. Groß, W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 324–338.
- [28] E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 663–666.
- [29] J. Locke, J. A. McCleverty, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 187–195.
- [30] R. H. Holm, A. Davison, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 8–26.
- [31] D. R. Rosseinsky, R. E. Malpas, *J. Chem. Soc.* **1997**, 749–752. [305/94]