

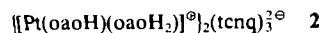
# Eine neuartige Doppelstapelstruktur in Bis[(oxamidoximato)(oxamidoxim)platin(II)]-[[tris(tetracyanchinodimethan)]]diid, einem molekularen Elektronenleiter\*\*

Von Helmut Endres\*

„Organische Metalle“ enthalten Stapel planarer Radikalionen mit im Mittel gebrochener Ladung pro Molekül<sup>[1]</sup>. Bei einigen Festkörpern mit organischen Radikalkationen und einfachen anorganischen Gegenionen wird sogar Supraleitung beobachtet<sup>[2]</sup>. Das Radikalanion von Tetracyanchinodimethan [„tcnq“, 2,2’-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diylidene)bispropandinitril] ist eine häufig verwendete Komponente elektrisch leitender molekulärer Festkörper<sup>[1]</sup>. Wir haben kürzlich das Salz **1** als ersten Festkörper beschrieben, der aus getrennten, parallelen, regelmäßigen Stapeln planarer Komplexkationen und organischer Radikalionen besteht<sup>[3]</sup>. Während er erwartungsgemäß ein Halbleiter ist, erwies sich die analoge Ni-Verbindung bei Raumtemperatur als metallisch, so daß wir hier gebrochene mittlere Ladungen pro Molekül annehmen<sup>[4]</sup>.



oaoH<sub>2</sub> = Oxamidoxim,  $\text{HON}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$



Die Titelverbindung **2**, die als Nebenprodukt bei der Kristallzucht von **1** entsteht<sup>[5]</sup>, enthält eindeutig tcnq-Spezies unterschiedlicher Ladungen. Wie bei **1** ist das Wachstum der Kristalle mit der Verschiebung des Protonengleichgewichts



nach rechts verbunden. Außerdem oxidiert sich ein Teil von tcnq<sup>⊖</sup> zu neutralem tcnq, das teilweise auskristallisiert und teilweise zur Bildung von **2** verbraucht wird. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> zeigt das Vorliegen einer ungewöhnlichen Doppelstapelstruktur (Abb. 1): Die Kristalle enthalten reine tcnq-Stapel, wobei sich aus den Bindungslängen (Abb. 2) abschätzen läßt<sup>[7]</sup>, daß die (kristallographisch äquivalenten) tcnq-Einheiten des Stapels im Mittel

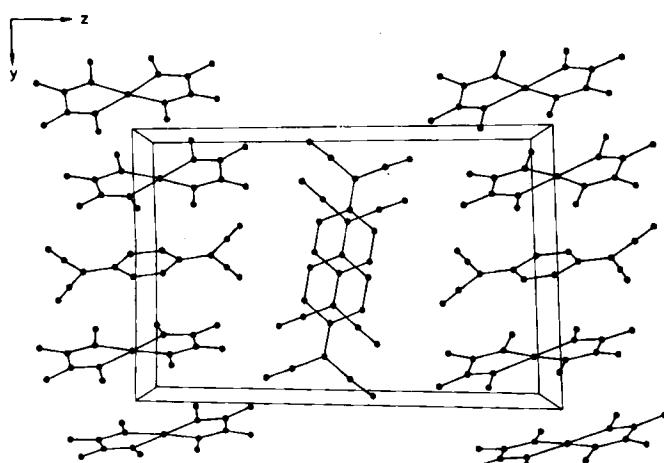


Abb. 1. Projektion der Struktur von **2** längs der tcnq<sup>½⁻</sup>-Stapel.

[\*] Prof. Dr. H. Endres

Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, vom Fonds der  
Chemischen Industrie und von der Degussa, Hanau, unterstützt.

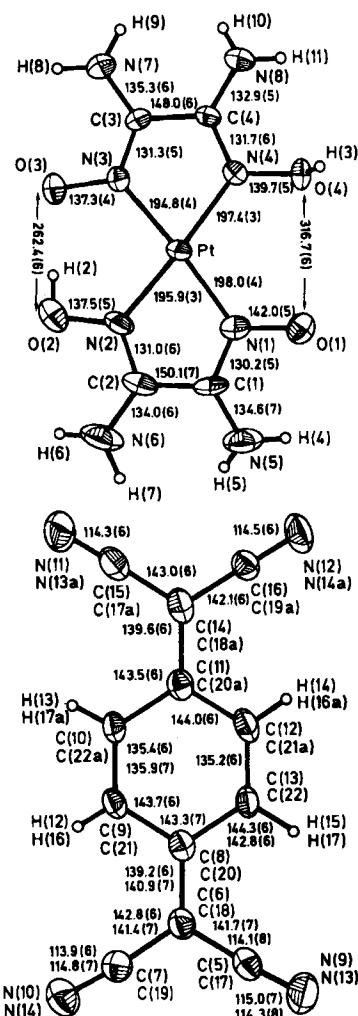


Abb. 2. Bindungslängen [pm] im Komplexkation (oben) und in den tcnq-Anionen (unten). Bei den Anionen gilt der obere Wert für das tcnq<sup>½⁻</sup>-Ion des reinen Stapels, der untere für das tcnq<sup>½⁻</sup>-Ion des gemischten Stapels.

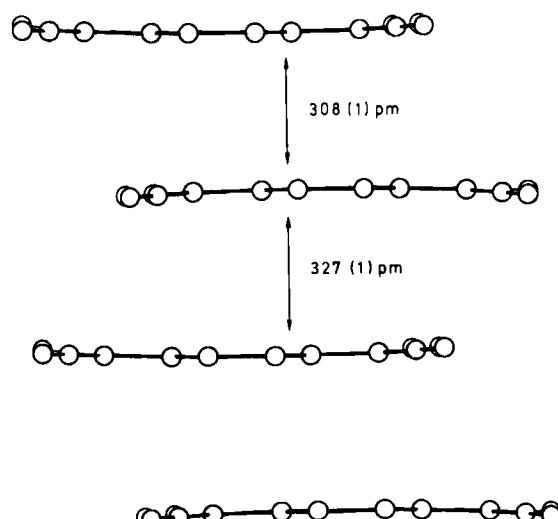


Abb. 3. Ansicht des tcnq<sup>½⁻</sup>-Stapels senkrecht zur Stapelrichtung.

eine halbe negative Ladung tragen. Damit sind beide Kriterien für metallisches Verhalten – reine Stapel und gebrochene Ladung – erfüllt. Die Gleichstromleitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur  $12 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>; nähere Untersuchungen der Transporteigenschaften sind im Gange. Es fällt auf, daß die tcnq-Moleküle längs des Stapels eine für tcnq-Salze seltene Zickzack-Anordnung bilden (Abb. 3), wie sie für die Radikalkationenstapel einiger organischer Supraleiter typisch ist<sup>[2b]</sup>.

Senkrecht zu den tcnq-Stapeln gibt es einen zweiten Stapeltyp (Abb. 1): gemischte Stapel aus jeweils zwei Komplexationen und einem Anion tcnq<sup>⊖</sup> mit voller negativer Ladung. Solche gemischte Stapel treten bei Charge-Transfer-Komplexen wesentlich häufiger auf als getrennte Stapel<sup>[11]</sup>, wenn auch die beobachtete Reihenfolge (ein Acceptor nach jeweils zwei Donoren) selten ist. Diese Stapel führen nicht zu hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Titelverbindung 2 repräsentiert durch das Vorliegen sowohl reiner als auch gemischter Stapel, die senkrecht zueinander angeordnet sind, einen neuen Strukturtyp für molekulare Elektronenleiter.

Eingegangen am 8. August 1984 [Z 953]

- [1] a) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; b) P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96 (1983) 229.  
 [2] a) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, im Druck. b) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2440.  
 [3] H. Endres, *Angew. Chem.* 94 (1982) 548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 524; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1309.  
 [4] H. Endres, A. Bongart, D. Nöthe, I. Hennig, D. Schweitzer, H. Schäfer, H. W. Helberg, S. Flandrois, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.  
 [5] Kristallzucht: In einem Reagensglas wird eine Lösung von Li(tcnq) in 1-Butanol mit einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{OAcH}_2)_2]\text{Cl}_2$  in Methanol überschichtet. Neben einer großen Menge nadelförmiger Kristalle von 1 erhält man nach einigen Tagen einzelne Kristalle von 2, die sich durch ihr tafelförmiges Aussehen gut erkennen lassen.  
 [6] Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 636.04(7)$ ,  $b = 1117.3(2)$ ,  $c = 1743.3(2)$  pm,  $\alpha = 87.98(1)$ ,  $\beta = 80.21(1)$ ,  $\gamma = 87.14(1)$ °,  $V = 1219 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.01$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{ber.}} = 58.8$  cm<sup>-1</sup>; monochromatisierte Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, 7300 beobachtete ( $I > 3\sigma(I)$ ), unabhängige, empirisch absorptionskorrigierte Reflexe,  $R_w(R) = 0.036(0.040)$  unter Berücksichtigung von 16 der 17 symmetriuneabhängige H-Atome. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51090, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [7] S. Flandrois, D. Chasseau, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 2744.  
 [8] I. Hennig, D. Schweitzer, persönliche Mitteilung.

## Carbaboranylnickel-Komplexe mit dem neuen $\eta^5$ -2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden\*\*

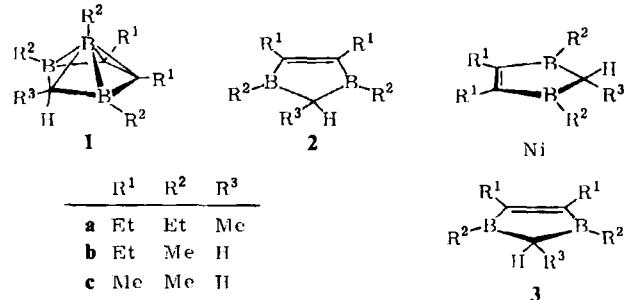
Von Thomas Kuhlmann, Hans Pritzkow, Ulrich Zenneck und Walter Siebert\*

In memoriam Earl M. Muetterties

Polyedrische *nido*-Dicarbaborate  $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n^{2+}$  reagieren an den pentagonalen Öffnungen mit Metallionen und Metallkomplexfragmenten zu *clos*-Carbametallaboranen<sup>[11]</sup>. Vom *nido*-Tricarbahexaborat-Ion  $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^{\ominus}$  sind Alkylderivate des 2,3,4-Isomers<sup>[21]</sup> und Tricarbonylmangan-Komplexe ( $\eta^5\text{-C}_3\text{B}_3\text{H}_4\text{R}_2\text{Mn}(\text{CO})_3$ , ( $\text{R} = \text{H}$ , Me) bekannt. Versuche zur Herstellung des 2,3,5-Tricarbahexaborans 1 aus dem 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol 2 und potentiellen Borandiyli-Generatoren verliefen bisher erfolglos<sup>[3]</sup>.

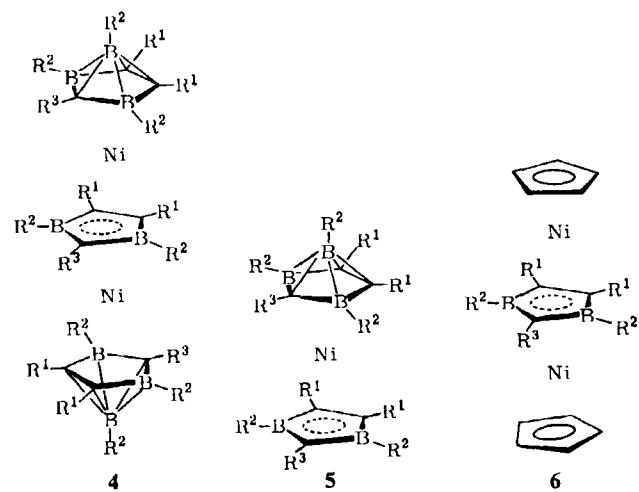
[\*] Prof. Dr. W. Siebert, T. Kuhlmann, Dr. H. Pritzkow, Dr. U. Zenneck  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.



Scheme 1.

Wir berichten über die unerwartete Bildung der ( $\eta^5$ -2,3,5-Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexe 4, 5 und  $\text{Ni}(5)_2$  bei Umsetzungen von Bis(allyl)nickel mit 2 im Molverhältnis 1:2. Erstmals ist der grüne, paramagnetische Bis(carbaboranyl)tripeldecker-Sandwich 4b in Spuren bei der Synthese von Bis[ $\eta^3$ -allyl]( $\mu,\eta^5$ -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborol)nickelnickel-Komplexen erhalten worden<sup>[4]</sup>. Aus dem Primärprodukt 3b entstehen 4b<sup>[5]</sup> sowie wenig diamagnetisches 5b<sup>[5]</sup> und  $\text{Ni}(5b)_2$  durch Methylborandiyl-Übertragung und Aufstockung in einem noch zu klärenden Reaktionsablauf. Den Beweis der Carbaboranbildung aus 3 lieferte die Umsetzung von  $\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$  mit 2c unter milden Reaktionsbedingungen. Der goldgelbe Sandwich-Komplex 3c<sup>[6]</sup> wandelt sich langsam bei 20°C in 4c, den türkisfarbenen Tetradecker-Sandwich-Komplex  $\text{Ni}(5c)_2$  sowie in dunkle Oligomere<sup>[7]</sup> um. Im Gegensatz dazu wird bei dem sterisch gut abgeschirmten 3a keine (Tricarbahexaboranyl)nickel-Komplexbildung beobachtet<sup>[8]</sup>.



Scheme 2. a, b, c: siehe Scheme 1.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von 4b und den NMR-Daten des diamagnetischen Anions 4b<sup>0[5]</sup> folgt eine Tripeldecker-Sandwich-Anordnung, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen wird<sup>[9]</sup>. Im Molekül (Abb. 1) nehmen die benachbarten Liganden angenähert *trans*-Konformation ein. Die Ebenen durch den zentralen Ring und die Basis der Carbaboranyl-Liganden (Abweichungen  $< 0.04$  Å) sind parallel, die Ni-Atome befinden sich näher am Carbaboranyl-Ring als am  $\mu$ -Liganden (1.69, 1.70 bzw. 1.73, 1.74 Å). Im Carbaboranyl-Sandwich 5b sind Bindungslängen und -winkel ähnlich wie in 4b<sup>[10]</sup>. Da die isolobalen  $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^{\ominus}$ - und  $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$ -Liganden jeweils fünf Elektronen zur Komplexbindung beisteuern, sind die 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Verbindungen 4, 5 und  $\text{Ni}(5)_2$