

Charge-Transfer-Komplexe von Tetrathiafulvalen (TTF) mit 1,2,5-Thiadiazolchinonen¹⁾

Alfred Gieren^{*a}, Viktor Lamm^a, Thomas Hübner^a, Michael Rabben^a, Richard Neidlein^b und Dao Droste^b

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I^a,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, und

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 17. August 1983

Es wird über die Synthese und die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Charge-Transfer-Komplexe von Tetrathiafulvalen mit Naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (1:2) (**2**) und Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion (1:1) (**4**) berichtet. Beide Verbindungen weisen in ihrer Kristallstruktur aus Donoren und Acceptoren gemischte kolumnare Stapel auf, ein charakteristisches Packungsmotiv organischer D-A-Komplexe mit elektrischen Isolatoreigenschaften.

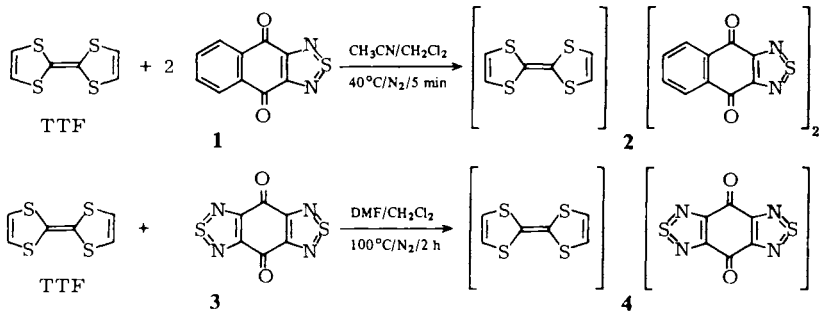
Charge-Transfer Complexes of Tetrathiafulvalene (TTF) with 1,2,5-Thiadiazolequinones¹⁾

The syntheses and the X-ray structure analyses of the charge-transfer complexes of tetrathiafulvalene (TTF) with naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole-4,9-dione (1:2) (**2**) and benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole-4,8-dione (1:1) (**4**) are reported. In their crystal structures both compounds are built up by mixed columnar stacks of donors and acceptors, forming a characteristic packing motive for organic D-A complexes with properties of an electrical insulator.

Charge-Transfer-Komplexe mit eindimensionaler (1D) metallischer elektrischer Leitfähigkeit von Tetrathiafulvalen (TTF) und seinen Derivaten bzw. selenhomologen Verbindungen als Elektronendonator und Tetracyanquinodimethan (TCNQ) als Elektronenacceptor sind seit Anfang der siebziger Jahre bekannt²⁾. Es hat auch nicht an erfolgreichen Versuchen gefehlt, statt des Elektronendonors TTF und/oder des Acceptors TCNQ andere Verbindungsklassen einzusetzen³⁻⁷⁾. Wir sind der Frage nachgegangen, ob die TTF- oder die TCNQ-Komponente gegen Chalkogendiimidverbindungen austauschbar ist. Kürzlich haben wir über die Synthese der tricyclischen 1,2,5-Thiadiazolchinone Naphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (**1**) und Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion (**3**) berichtet⁸⁾.

Beide Verbindungen bilden mit TTF Donor-Acceptor(D-A)-Komplexe, wobei die Schwefeldiimidchinone die Rolle des Acceptors übernehmen. **1** bildet einen 1:2-Komplex TTF · (C₁₀H₄N₂O₂S)₂ (**2**) und **3** einen 1:1-Komplex TTF · C₆N₄O₂S₂ (**4**). Obwohl **2** und **4** die formalen Bedingungen für einen eindimensionalen elektrischen Leiter erfüllen und **2** sogar von einem 1:1-D/A-Verhältnis abweicht, konnte bei Leitfähigkeitsmessungen keine metallische elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nach-

Schema 1



gewiesen werden. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Komplexe **2** und **4** ergeben zwar ein etwas besseres Resultat als im Fall der unkomplexierten Schwefel-diimidchinone **1** und **3**, jedoch liegen die Werte noch an der Grenze zwischen Halbleitern und Isolatoren⁹⁾. Über die UV-Spektren von **2** und **4** konnte keine Bildung von TTF-Radikalkationen festgestellt werden. In Übereinstimmung hiermit sind die beiden Charge-Transfer(CT)-Komplexe nicht paramagnetisch. Dennoch treten merkbare intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Donor und Acceptor auf, was durch Verschiebung der Absorptionsbanden in den IR-Spektren der unkomplexierten Komponenten gegenüber den entsprechenden Banden in den CT-Komplexen nachweisbar ist. So ist in **4** die olefinische C–H-Schwingung des TTF bei 3080 cm^{-1} gegenüber dem freien TTF um 10 cm^{-1} zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Neben anderen Banden der freien Ausgangssubstanzen, die im Komplex eine Verschiebung erfahren, findet man TTF-Banden in **4** bei $800, 690$ und 680 cm^{-1} gegenüber $795, 780, 730$ und 640 cm^{-1} im freien TTF. Die Carbonylbande von **3** ist mit 1687 cm^{-1} im Komplex **4** um 18 cm^{-1} langwellig verschoben. Daß **2** und **4** nur schwache D-A-Komplexe sind, zeigen auch die Halbstufenpotentiale der Komponenten: $E_{1/2}^1 = 0.47 \text{ V}$ (TTF)¹⁰⁾, -0.66 V (**1**), -0.54 V (**3**); die Messungen von **1** sowie **3** wurden in DMF/0.05 M Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat an Pt bzw. C gegen Ag/AgCl/CH₃CN bei 298 K durchgeführt.

Da die elektrischen Eigenschaften von CT-Komplexen entscheidend von der Kristallstruktur abhängen, haben wir von **2** und **4** eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Beide Komplexe sind aus gemischten D-A-Stapeln aufgebaut, was wie bei vielen vergleichbaren CT-Komplexen zu einer Isolatoreigenschaft führt¹¹⁾.

In der Abb. 1 sind die im 1:2-Charge-Transfer-Komplex **2** gefundenen Molekülstrukturen von TTF und **1** dargestellt. Ein Vergleich der über die Molekülsymmetrie gemittelten Bindungslängen und -winkel (Tab. 1) der TTF-Komponente mit den entsprechenden Werten in der Kristallstruktur des TTF¹²⁾ liefert keine signifikanten Unterschiede. Das gleiche trifft für die Elektronenacceptorkomponente **1** zu, wenn man mit den entsprechenden Größen in der α - und β -Modifikation^{1,14)} von **1** vergleicht. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung des Charge-Transfer-Komplexes die über die Symmetrie gemittelte Molekülstruktur sowohl des Donors wie diejenige des Acceptors nicht merklich ändert.

Das TTF-Molekül besitzt in guter Näherung *mmm*-Symmetrie, $1\ mm2$ -Symmetrie. Die zwischenmolekulare Wechselwirkung macht sich aber dadurch bemerkbar, daß jeweils geringfügige, im Rahmen der Standardabweichungen aber bereits signifikante, Abweichungen von der höchstmöglichen Symmetrie auftreten. Die in Tab. 2 entsprechend der höheren Symmetrie gegenübergestellten Bindungslängen und -winkel in 2 zeigen einen Trend, der sich als systematische Moleküldeformation interpretieren läßt. Die Nichtwasserstoffatome in 1 weichen um bis zu 0.06 Å von einer streng ebenen Molekülkonformation ab, was sich auch darin ausdrückt, daß die maximale Differenz der Torsionswinkel zu den für eine planare Atomanordnung idealen Werten (0° bzw. 180°) 6.1° beträgt.

Tab. 1. Über die Molekülsymmetrie gemittelte Bindungslängen und -winkel im TTF-Molekül von 2, 4, TTF · TCNQ¹³) und TTF¹²)

	<u>2</u>	<u>4</u>	TTF · TCNQ	TTF
S(11)-C(11)	1.728(7)	1.737(2)	1.737(2)	1.731(1)
S(11)-C(13)	1.763(5)	1.753(2)	1.743(2)	1.757(1)
C(11)-C(12)	1.301(15)	1.315(4)	1.323(4)	1.314(3)
C(13)-C(13')	1.315(10)	1.342(3)	1.369(4)	1.349(3)
C(11)-S(11)-C(13)	94.5(3)	94.7(1)	95.0(2)	94.4(1)
S(11)-C(11)-C(12)	118.6(6)	118.1(1)	117.4(1)	118.3(1)
S(11)-C(13)-C(13')	123.1(4)	122.7(1)	122.7(2)	122.7(1)
S(11)-C(13)-S(12)	113.9(4)	114.6(4)	114.7(3)	114.5(2)

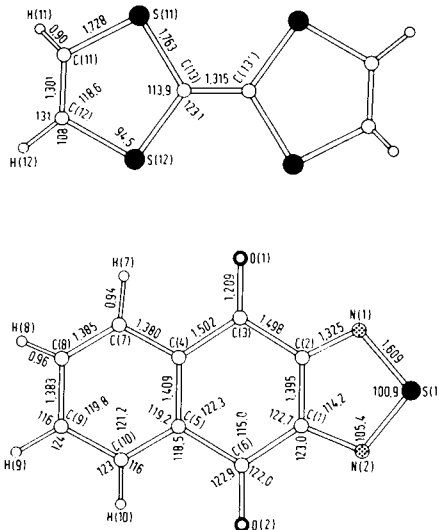


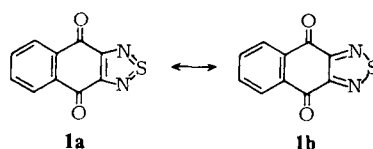
Abb. 1. Molekülstruktur des TTF und des Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dions (1) im 1 : 2-Komplex 2. Die angegebenen Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) sind über die Molekülsymmetrie gemittelt

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in **2**, definiert durch Nichtwasserstoffatome

a) Bindungsabstände (Å)			
S (1) - N (1)	1.622 (8)	S (1) - N (2)	1.595 (7)
O (1) - C (3)	1.205 (10)	O (2) - C (6)	1.213 (10)
N (1) - C (2)	1.296 (11)	N (2) - C (1')	1.354 (11)
C (2) - C (3)	1.516 (13)	C (1) - C (6)	1.479 (11)
C (3) - C (4)	1.481 (11)	C (5) - C (6)	1.523 (13)
C (4) - C (7)	1.394 (12)	C (5) - C (10)	1.365 (12)
C (7) - C (8)	1.360 (14)	C (9) - C (10)	1.409 (14)
C (1) - C (2)	1.395 (11)		
C (4) - C (5)	1.409 (11)		
C (8) - C (9)	1.383 (13)		
S (11) - C (11)	1.726 (11)	S (12) - C (12)	1.730 (10)
S (11) - C (13)	1.782 (8)	S (12) - C (13)	1.743 (7)
C (11) - C (12)	1.301 (15)		
C (13) - C (13')	1.315 (10)		
b) Bindungswinkel (°)			
N (1)-S (1)-N (2)	100.9(4)	S (1)-N (2)-C (1)	105.6(5)
S (1)-N (1)-C (2)	105.1(6)	N (2)-C (1)-C (2)	112.2(7)
N (1)-C (2)-C (1)	116.2(8)	N (2)-C (1)-C (6)	123.4(7)
N (1)-C (2)-C (3)	122.6(7)	O (2)-C (6)-C (1)	123.3(8)
O (1)-C (3)-C (2)	120.7(7)	O (2)-C (6)-C (5)	121.9(7)
O (1)-C (3)-C (4)	123.8(8)	C (2)-C (1)-C (6)	124.3(8)
C (1)-C (2)-C (3)	121.0(7)	C (1)-C (6)-C (5)	114.6(7)
C (2)-C (3)-C (4)	115.4(7)	C (4)-C (5)-C (6)	121.4(7)
C (3)-C (4)-C (5)	123.2(7)	C (6)-C (5)-C (10)	117.9(8)
C (3)-C (4)-C (7)	119.1(7)	C (4)-C (5)-C (10)	120.7(8)
C (5)-C (4)-C (7)	117.7(8)	C (5)-C (10)-C (9)	120.5(8)
C (4)-C (7)-C (8)	121.6(8)	C (8)-C (9)-C (10)	118.6(9)
C (7)-C (8)-C (9)	120.9(9)		
C(11)-S(11)-C(13)	93.8(5)	C(12)-S(12)-C(13)	95.2(4)
S(11)-C(11)-C(12)	119.4(9)	S(12)-C(12)-C(11)	117.8(7)
S(11)-C(13)-C(13')	121.1(6)	S(12)-C(13)-C(13')	125.0(6)
S(11)-C(13)-S(12)	113.9(4)		

Im Thiadiazolring von **1** sind die S-N-Bindungen 1.609 Å, die C-N-Bindungen 1.325 Å und die C-C-Bindung 1.395 Å lang, was in jedem Fall intermediäre Bindungsordnungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen anzeigt. Hieraus leitet sich eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse durch die beiden Grenzstrukturen **1a** und **1b** ab, bei denen der Schwefel seine Wertigkeit von 4 nach 2 ändert. Die beiden Grenzformeln beschreiben eine starke π -Wechselwirkung der Schwefeldiimid-Einheit mit dem Naphthochinonsystem und gleichzeitig einen quasiaromatischen Charakter des 1,2,5-Thiadiazolrings. Offensichtlich sind solche Schwefeldiimid-Systeme für die Ausbildung von Donor-Acceptor-Komplexen begünstigt.

Schema 2



In der Kristallstruktur von **2** (Abb. 2) bilden die TTF- und Schwefeldiimidchinon-Moleküle kolumnare Stapel in *b*-Richtung, in denen jeweils ein zentrosymmetrisches

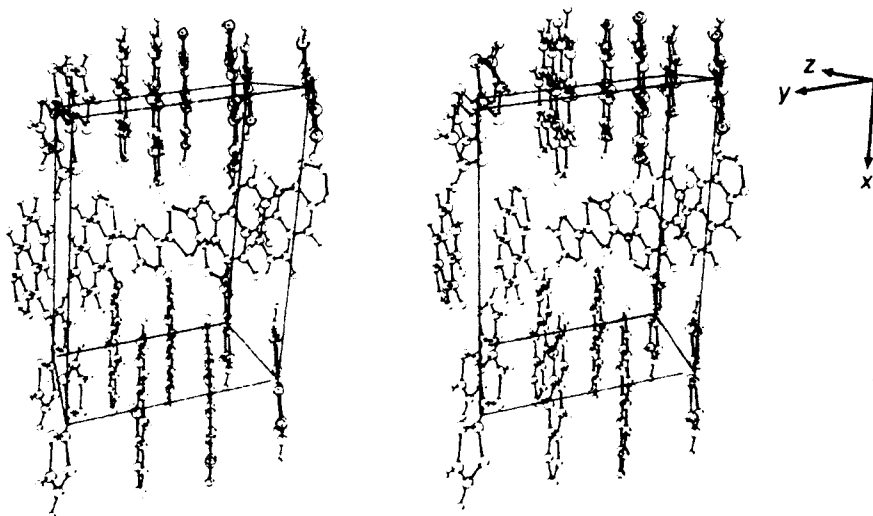
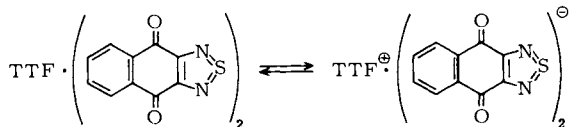


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 2

Paar von 1 und ein TTF-Molekül alternieren. Die Ausbildung von gemischten Stapeln aus Elektronendonoren und -acceptoren erklärt hinreichend die Tatsache, daß es sich beim Komplex 2 um einen elektrischen Isolator handelt, obwohl eine partielle Ladungsübertragung vom Donor TTF zum Acceptor 1 anzunehmen ist. Unabhängig davon, inwieweit die Ladungstrennung nach Schema 3 erfolgt, sind zumindest die Schwefeldiimidchinon-Acceptoren vom "mixed valence"-Typ, da auf ein TTF-Molekül zwei Moleküle des Acceptors kommen. Da die beiden Acceptor-moleküle kristallographisch äquivalent sind, kann sich die vom Donor abgegebene negative Ladung gleichmäßig auf die Schwefeldiimidchinon-Moleküle verteilen. Die kolumnare Anordnung von 1 in einem "mixed-valence"-Zustand gibt einen eindeutigen Hinweis darauf, daß es möglich ist, mit 1 auch eindimensionale elektrische organische Leiter, z. B. vom TTF/TCNQ-Typ¹³⁾, aufzubauen, wenn es gelingt, Kristallstrukturen mit getrennten Donor- und Acceptorstapeln¹¹⁾ zu bilden.

Schema 3



Innerhalb der Stapel folgen die Symmetriezentren der dimeren Schwefeldiimidchinon-Einheit und des TTF-Moleküls im Abstand von $b/2$, da beide Symmetriezentren mit den kristallographischen identisch sind. Jeder Stapel ist von sechs Nachbarstapeln umgeben. Die Molekülebenen sind parallel angeordnet, wobei die Schwefeldiimidchinon-Moleküle zueinander wegen des Symmetriezentrums der Dimeren streng

parallel sind, wogegen das TTF-Molekül leicht um ca. 7° gegenüber der besten Ebene von **1** geneigt ist. Beide Molekülebenen (TTF und **1**) sind merklich gegenüber der Stapelrichtung, der *b*-Achse, verkippt. Die Ebenennormale des TTF bildet mit der Stapelrichtung einen Winkel von 23° , **1** einen solchen von 18° . Eine Verkipfung der Molekülebenen planarer organischer π -Elektronensysteme in kolumnaren Stapeln wird sehr oft beobachtet, auch dann, wenn es sich nicht um Stapel mit Radikationen bzw. partiellen Radikationen handelt. So sind die Moleküle in den kolumnaren Stapeln von **1** in seiner β -Modifikation um 38° gegenüber der Stapelrichtung gekippt¹⁴⁾. Innerhalb der gemischten Stapel von **2** folgen die Moleküle praktisch äquidistant aufeinander. Der Ebenenabstand in den Schwefeldiimidchinon-Dimeren beträgt 3.45 \AA , derjenige zwischen den Schwefeldiimidchinonen und TTF 3.54 \AA (definiert durch den Abstand des Symmetriezentrums des TTF von der besten Ebene durch **1**).

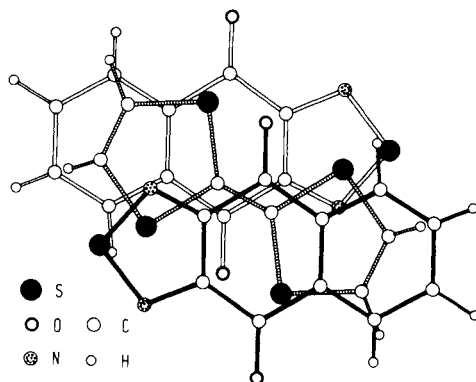


Abb. 3. Anordnung von TTF zwischen zwei Molekülen von **1** in den kolumnaren Stapeln in einer Projektion auf die beste Ebene von **1**

In Abb. 3 ist die Atomüberlappung innerhalb der Stapel benachbarter TTF- und Schwefeldiimidchinon-Moleküle dargestellt. Die zweizählige Längsachse des TTF-Moleküls bildet mit der zweizähligen Symmetrieachse des Schwefeldiimidchinons einen Winkel von 24° . Die Abb. 4a zeigt die Atomüberlappung im Schwefeldiimidchinonpaar, die infolge der Zentrosymmetrie in einer Kopf-Schwanz-Anordnung erfolgt. Wie ein Vergleich mit Abb. 4b zeigt, enthält die Kristallstruktur von **1** in der α -Modifikation¹⁾ die gleichen zentrosymmetrischen Dimeren mit einem fast gleichen Ebenenabstand ($3.39(5) \text{ \AA}$). Der Unterschied besteht darin, daß diese Dimeren in der α -Modifikation von **1** nicht in Stapel eingebaut sind. In der α -¹⁾ und β -Modifikation¹⁴⁾ kommen noch weitere zentrosymmetrische Kopf-Schwanz-Molekülpaaire vor, jedoch sind dort die Molekülschwerpunkte stärker gegeneinander verschoben, so daß die Überlappungsbereiche kleiner sind.

Die kolumnaren Stapel bilden durch Aneinanderreihung in *c*-Richtung über die Gittertranslation Schichten parallel (100) bei $x = 0, 0.5$ und 1 . Die Molekülebenen sind annähernd senkrecht zu (100) orientiert (TTF: 86° , **1**: 88°). In Abb. 2 sind die Schichten auf $x = 0$ und 1 dargestellt. Innerhalb der Schichten, in denen die Moleküle parallel sind, stoßen die Stapel mit versetzten Molekülebenen aneinander. Die Ausbildung der

Schichten erklärt auch zwanglos die im experimentellen Teil näher beschriebene Zwillingsbildung. Bei einer Spiegelung an (100) ändert sich die gegenseitige Anordnung der Schichten nicht wesentlich, wobei die Struktur innerhalb der Schichten erhalten bleibt.

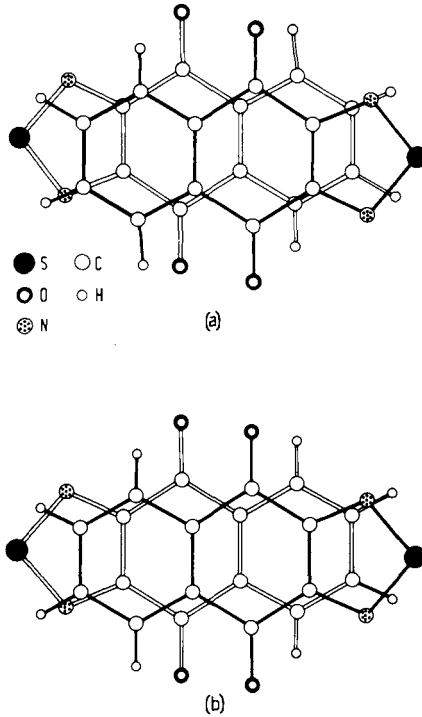


Abb. 4. a) Atomüberlagerung in einem zentrosymmetrischen Molekülpaar von **1** in den Stapeln von **2**, projiziert auf die Molekülebene; b) Atomüberlagerung in einem analogen Paar im zweiten Schichttyp der α -Modifikation von **1**¹⁾, in der gleichen Projektion wie a)

Die Abb. 5 zeigt die Molekülstrukturen von TTF und **3** im CT-Komplex **4** mit jeweils über die molekulare *mmm*-Symmetrie gemittelten Bindungslängen und -winkeln. Für TTF unterscheiden sich diese nicht wesentlich von denjenigen im TTF-Komplex **2**, dem TTF/TCNQ-Komplex¹³⁾ und dem unkomplexierten TTF¹²⁾(Tab. 1). Die S–N-, C–N- und C–C-Bindungslängen in den 1,2,5-Thiadiazolringen von **3** weisen wie in **1** auf intermediäre Bindungsordnungen zwischen Einfach- und Doppelbindungen und damit gleichfalls auf einen quasiaromatischen Charakter der Fünfringheterocyklen hin. Gegenüber **1** sind die S–N-Bindungen im Mittel um 0.02 Å und die C–C-Bindung um 0.03 Å verlängert. Die vom Carbonylkohlenstoff ausgehenden C–C-Bindungen im Chinongerüst sind um ca. 0.015 Å verkürzt, wodurch die Verlängerung der beiden anderen C–C-Bindungen im Chinonring kompensiert wird. Bezüglich der *mmm*-Symmetrie treten bei TTF und **3** nur geringfügige Differenzen auf, die am Rande der Nachweisbarkeit liegen (Tab. 3). Auch die Abweichungen von einer ebenen Konformation sind unmerklich.

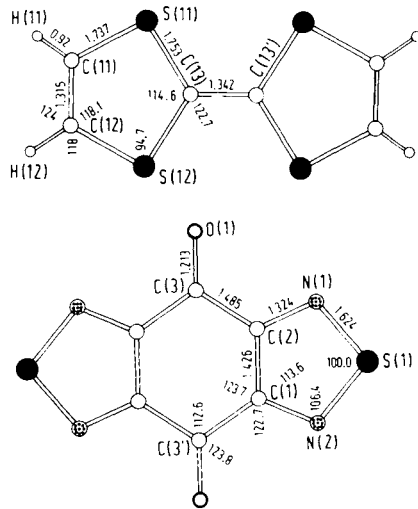


Abb. 5. Molekülstruktur des TTF und des Benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dions (3) im Komplex 4. Die angegebenen Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) sind über die Molekülsymmetrie gemittelt

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel in 4, definiert durch Nichtwasserstoffatome

a) Bindungsabstände (Å)			
S (1) - N (1)	1,618 (2)	S (1) - N (2)	1,629 (3)
N (1) - C (2)	1,331 (4)	N (2) - C (1)	1,316 (3)
C (2) - C (3)	1,483 (3)	C (1) - C (3')	1,486 (4)
C (1) - C (2)	1,426 (4)		
O (1) - C (3)	1,213 (4)		
S (11) - C (11)	1,735 (3)	S (12) - C (12)	1,738 (3)
S (11) - C (13)	1,749 (3)	S (12) - C (13)	1,756 (3)
C (11) - C (12)	1,315 (4)		
C (13) - C (13')	1,342 (3)		
b) Bindungswinkel ($^{\circ}$)			
N (1) - S (1) - N (2)	100,0 (1)	S (1) - N (2) - C (1)	106,3 (2)
S (1) - N (1) - C (2)	106,4 (2)	C (2) - C (1) - C (3')	123,4 (2)
C (1) - C (2) - C (3)	124,0 (2)	N (2) - C (1) - C (2)	114,0 (2)
N (1) - C (2) - C (1)	113,2 (2)	N (2) - C (1) - C (3')	122,5 (2)
N (1) - C (2) - C (3)	122,8 (2)	O (1') - C (3') - C (1)	123,5 (2)
O (1) - C (3) - C (2)	124,0 (3)		
C (2) - C (3) - C (1')	112,6 (2)		
C (11) - S (11) - C (13)	94,7 (1)	C (12) - S (12) - C (13)	94,6 (1)
S (11) - C (11) - C (12)	118,3 (2)	S (12) - C (12) - C (11)	117,8 (2)
S (11) - C (13) - C (13')	122,8 (2)	S (12) - C (13) - C (13')	122,6 (2)
S (11) - C (13) - S (12)	114,6 (1)		

Die Packung der Moleküle in 4 (Abb. 6) ähnelt sehr stark derjenigen in 2. Auch hier werden gemischte kolumnare Stapel gebildet. Diese Stapel ordnen sich gleichfalls zu Schichten, hier über die Gittertranslation in *b*-Richtung. Die Stapelrichtung ist die *a*-Richtung. In den Stapeln besetzen TTF und 3 alternierend kristallographische Sym-

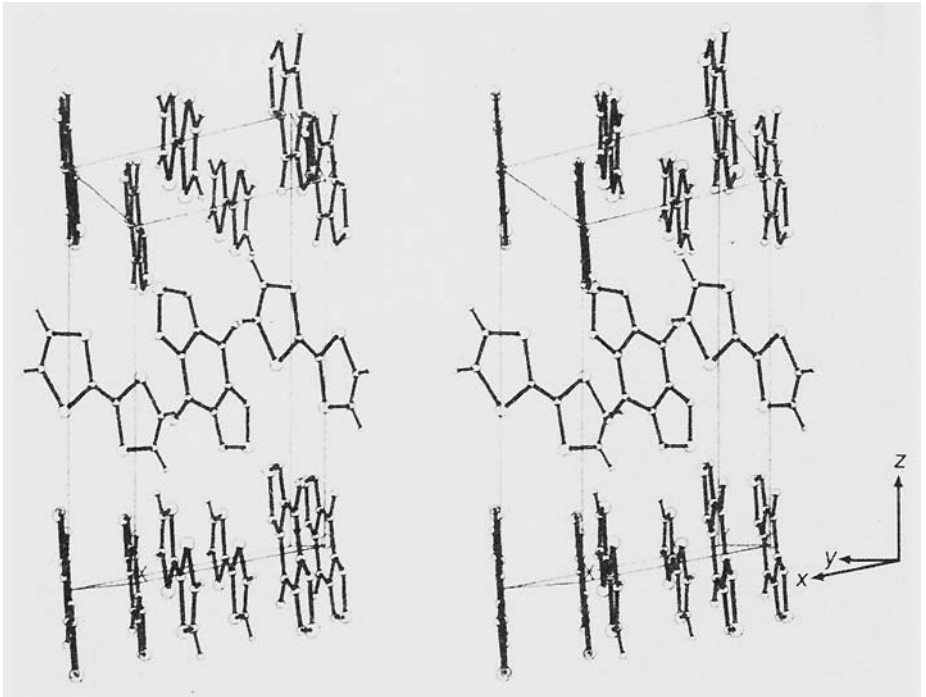


Abb. 6. Packung der Donor- und Acceptor-moleküle in der Kristallstruktur von 4 in einer stereoskopischen Darstellung

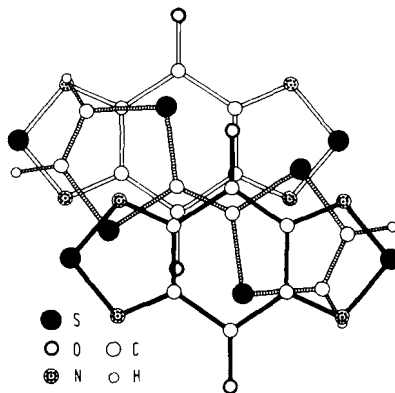


Abb. 7. Aufeinanderfolgende Moleküle 3, TTF, 3 in den kolumnaren D,A-Stapeln von 4 mit Blickrichtung auf 3

metriezentren. Die im Stapel nahezu parallel angeordneten D- und A-Moleküle – die Verkippung der Molekülebene von TTF gegenüber 3 beträgt nur 3° – sind wie bei 2 gegenüber der Stapelrichtung geneigt. Die Ebenennormale von TTF bildet mit der

Stapelrichtung einen Winkel α von 25° , diejenige von **3** einen Winkel β von 22° . Die Abb. 7 verdeutlicht die Überlappung der Moleküle innerhalb der Stapel. Wie man durch Vergleich von Abb. 7 und **3** leicht erkennt, ist das TTF-Molekül in den Stapeln gegenüber dem Acceptor **3** ähnlich orientiert wie im CT-Komplex **2** gegenüber dem Acceptor **1**. Die Längsachsen der benachbarten D- und A-Moleküle bilden einen Winkel von 25° . Der Ebenenabstand beträgt 3.38 \AA (definiert als $[a(\cos \alpha + \cos \beta)]/4$). Der Abstand des Symmetriezentrums des TTF zur besten Ebene von **3** beträgt 3.41 \AA . Er ist um 0.13 \AA kürzer als der analoge Abstand zwischen TTF und **1** in **2**.

Die Molekülebenen sind wie in **2** fast senkrecht zur Schichtebene (001) orientiert (TTF: 82° , **3**: 84°). Obwohl **4** wegen der gemischten D,A-Stapel ein elektrischer Isolator ist, zeigt auch die Kristallstruktur von **4**, daß Schwefeldiimidchinon-Radikale von **3** zum Aufbau eindimensionaler elektrischer Leiter geeignet sind, wenn es gelingt, sie in separaten Stapeln anzuordnen.

Über Synthesen und Eigenschaften von neuen Chalkogendiimiden, die sich möglicherweise zum Aufbau neuer CT-Komplexe eignen – eventuell sogar solcher mit eindimensionaler elektrischer Leitfähigkeit – werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. H. Lotter für die Überlassung von Meßzeit an einem Einkristalldifraktometer. Herrn Dr. W. Kramer, Herrn G. Beutel und Frau G. Jost danken wir für die Anfertigung und Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ - und der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran und H. Rudy für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX 90E und WM 250 mit Fourier-Einheit, Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, und ZBA der Fa. Vacuum Generator. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, Schwefelwerte wurden nach der Schöninger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz.

Donor-Acceptor-Komplex 2 aus Tetrathiafulvalen (TTF) und Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (1) (1:2): Unter N_2 -Atmosphäre werden die auf ca. 40°C erwärmten Lösungen von 43.3 mg (0.2 mmol) Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (**1**)⁸⁾ in 3 ml wasserfreiem Acetonitril und von 40.8 mg (0.2 mmol) Tetrathiafulvalen (TTF) in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan zusammengegeben (verwendete Lösungsmittel werden zuvor durch 5 min. N_2 -Durchleiten sauerstofffrei gemacht). Der Ansatz färbt sich sofort dunkel, und schwarze glänzende Nadeln des Donor-Acceptor-Komplexes **2** scheiden sich aus. Zur vollständigen Kristallisation läßt man langsam abkühlen und 12 h bei Raumtemp. stehen, saugt dann den Niederschlag ab, wäscht mit Acetonitril nach und trocknet i. Vak.; Ausb. 40 mg (63% , bezogen auf **1**). Schmp. $> 110^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR (KBr): $3080, 3070$ (C–H); 1685 (C=O); 1590 (C=C); $1465, 1450$ (C=N); $1405, 1350, 1225, 1170, 980, 840, 820$ (N–S); $800, 733, 720, 710, 670, 640, 520 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_6$ (636.7) Ber. C 49.03 H 1.90 N 8.79 S 30.20

Gef. C 48.70 H 2.14 N 8.77 S 30.22

Donor-Acceptor-Komplex 4 aus Tetrathiafulvalen (TTF) und Benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol-4,8-dion (3) (1:1): Zu einer Suspension von 56 mg (0.25 mmol) Benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion (3)⁸⁾ in 6 ml wasserfreiem Dimethylformamid gibt man unter N₂-Atmosphäre eine Lösung von 51.1 mg (0.25 mmol) Tetrathiafulvalen (TTF) in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan (verwendete Lösungsmittel werden durch 5 min. N₂-Durchleiten sauerstofffrei gemacht) und erhitzt 2 h bei 100 °C, wobei die Lösung allmählich dunkel wird. Man läßt die Reaktionslösung sehr langsam abkühlen und 24 h bei Raumtemp. stehen: schwarze, glänzende Nadeln von 4. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit DMF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 56 mg (52%). Schmp. > 194 °C (Zers.). – IR (KBr): 3090, 3080, 3060 (C–H); 1687 (C=O); 1440 (C=N); 1390, 1385, 1325, 1315, 1050, 1037, 855, 840 (N–S); 800, 735, 690, 680, 500, 435 cm⁻¹.

C₁₂H₄N₄O₂S₆ (428.6) Ber. C 33.63 H 0.93 N 13.06 S 44.88

Gef. C 33.02 H 0.33 N 12.80 S 44.66

Röntgenstrukturanalyse des 1:2-Komplexes 2 von TTF mit 1

Kristalle von 2 wurden unter Ar-Schutzgas in einer Glaskapillare präpariert. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen legten die Raumgruppe $P2_1/n$ fest und lieferten Näherungsgitterkonstanten. Aus dem Zellvolumen und der Zähligkeit der allgemeinen bzw. der speziellen Punktlagen ergab sich mit der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte ($d_0 = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) für den Komplex 2 eine 1:2-Zusammensetzung von TTF und Naphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazol-4,9-dion (1). Die Elementarzelle enthält 2 Formeleinheiten TTF und 4 Formeleinheiten C₁₀H₄N₂O₂S. Die asymmetrische Einheit besteht daher aus einem halben Molekül TTF und einem Molekül 1, was eine spezielle Lage von TTF auf einem Symmetriezentrum impliziert. Außerdem zeigten alle photographisch untersuchten Kristalle eine Verzwilligung. Genauere Gitterkonstanten wurden mit einem Nicolet R3m-Einkristalldiffraktometer bestimmt, nachdem es gelungen war, bei den zur Gitterkonstantenbestimmung verwendeten Reflexen zwischen den Reflexen der beiden Zwillingspartner zu trennen: $a = 14.814(8)$, $b = 11.108(6)$, $c = 7.778(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 81.19(3)^\circ$. $Z = 2$ (TTF · 2 1), $d_r = 1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $V = 1265 \text{ \AA}^3$. Die Kristalle sind über die (100)-Ebene verzwilligt. Die Verzwilligung führt zu einer Koinzidenz von Reflexen für hkl mit $k = 5n$, wobei in der Schicht $h0l$ äquivalente Reflexe der beiden Zwillingspartner und in den übrigen Schichten mit $k = 5n$ nichtäquivalente Reflexe übereinanderfallen. Die koinzidierenden Reflexe sind rechnerisch jeweils in die beiden Bestandteile auflösbar¹⁵⁾, wenn die Volumina der Zwillingspartner sich merklich unterscheiden, wobei das Volumenverhältnis über das Intensitätsverhältnis äquivalenter, nichtkoinzidierender Reflexe beider Zwillingssanteile bestimmbar ist. Wir haben daher einen Kristall für die Messung der Reflexintensitäten ausgewählt, bei dem das Volumenverhältnis beider Zwillingspartner besonders günstig war. Durch Vermessen äquivalenter Reflexe der beiden Zwillingspartner in reziproken Schichten hkl mit $k \neq 5n$ ergab sich für den Meßkristall $-0.4 \times 0.15 \times 0.04 \text{ mm}$ – ein Volumenverhältnis der Zwillingspartner von 14.2:1.

Mit Hilfe des erwähnten Einkristalldiffraktometers wurden mit Cu-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) bis zu einem maximalen Θ -Winkel von 54° 1130 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ gemessen. Die Messungen wurden für den Zwillingspartner mit dem größeren Volumen durchgeführt. Da der Zwillingssanteil mit ca. 7%, bezogen auf die Hauptkomponente, relativ gering ist, wurde zunächst auf eine Zwillingsskorrektur der koinzidierenden Reflexe verzichtet. Die Reflexe wurden in der üblichen Weise Lp-korrigiert. Da der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Cu-K}_\alpha) = 5.2 \text{ mm}^{-1}$ relativ hoch ist, wurde eine empirische Absorptionskorrektur, deren Parameter über ψ -Abtastungen ausgewählter Reflexe gewonnen wurden, durchgeführt. Gelöst wurde die Struktur mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms MULTAN 80¹⁶⁾. Bei der Phasenbestimmung wurden die bekannten Molekülstrukturen von TTF¹²⁾ und 1¹⁾ mit in die Rechnungen einbezogen. Eine E-Fourier-Synthese mit dem nach dem Konsistenzkriterium ABS FOM besten Phasensatz lieferte eindeutig die Atompositionen aller Nichtwasserstoffatome.

Im Laufe der Verfeinerung¹⁷⁾ der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate, die zunächst mit isotropen und dann anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt wurde, waren in Differenz-Fourier-Synthesen auch alle H-Atome auffindbar und wurden mit isotropen Temperaturfaktoren mit in die Verfeinerung einbezogen. Vor der Endverfeinerung wurden die Reflexe mit $k = 5n$ noch zwillingskorrigiert. Das hierzu notwendige Volumenverhältnis der Zwillingspartner konnte optimiert werden, indem hierzu für die einzelnen reziproken Schichten in k separate Skalierungsfaktoren in die Verfeinerung eingeführt wurden. Das Volumenverhältnis der Zwillingspartner ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Skalierungsfaktoren der Schicht $k = 0$ mit koinzidierenden äquivalenten Reflexen und solchen mit nicht-koinzidierenden ($k \neq 5n$). Es ergab sich ein Volumenverhältnis von 13.1:1, das nicht wesentlich von dem unterschieden war, welches durch Messung äquivalenter Reflexe der beiden Zwillingspartner gewonnen wurde. Nach einer Zwillingskorrektur mit dem aus der Verfeinerung gewonnenen Volumenverhältnis und Wiedereinführung eines einheitlichen Skalierungsfaktors konvergierte die Verfeinerung bei einem R_w -Wert von 0.069 ($R_w = \Sigma w^{0.5} (|F_o| - |F_c|) / \Sigma w^{0.5} |F_o|$). Die Gewichtung erfolgte mit $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0005 |F_o|^2)$. In den letzten Verfeinerungsschritten wurden 13 Reflexe mit $||F_o| - |F_c|| > 10$ eliminiert. In Tab. 4 sind die Lagekoordinaten und aus den anisotropen berechnete isotrope Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome zusammengestellt*).

Tab. 4. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **2**. Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
S (1)	0.7094(2)	0.1935(2)	0.7899(3)	4.2(1)
O (1)	0.4094(4)	0.2431(6)	0.7583(7)	5.3(3)
O (2)	0.6542(4)	0.0797(5)	0.2598(7)	4.4(3)
N (1)	0.5998(5)	0.2201(7)	0.8199(9)	3.7(4)
N (2)	0.7141(4)	0.1509(6)	0.5938(8)	3.5(3)
C (1)	0.6262(6)	0.1544(7)	0.5436(10)	3.1(4)
C (2)	0.5645(6)	0.1970(8)	0.6734(10)	3.3(4)
C (3)	0.4624(6)	0.2050(8)	0.6464(10)	3.2(4)
C (4)	0.4343(5)	0.1678(7)	0.4741(10)	2.9(4)
C (5)	0.4969(6)	0.1285(7)	0.3419(10)	3.0(4)
C (6)	0.5995(6)	0.1200(7)	0.3693(10)	3.2(4)
C (7)	0.3416(6)	0.1715(8)	0.4391(12)	3.6(5)
C (8)	0.3120(7)	0.1376(9)	0.2835(12)	4.1(5)
C (9)	0.3730(6)	0.1031(8)	0.1515(12)	3.9(5)
C (10)	0.4670(7)	0.1000(8)	0.1832(11)	3.7(5)
S (11)	0.3626(1)	0.5089(2)	0.3902(3)	3.8(1)
S (12)	0.5464(2)	0.4161(2)	0.2547(3)	3.9(1)
C (11)	0.3723(8)	0.4467(10)	0.1864(13)	4.3(5)
C (12)	0.4529(7)	0.4052(8)	0.1257(11)	3.9(5)
C (13)	0.4828(5)	0.4848(7)	0.4266(9)	2.8(4)

Röntgenstrukturanalyse von **4**

4 kristallisiert aus einer Mischung von Dimethylformamid/Dichlormethan in Form langer, schwarzer, metallisch glänzender Nadeln. Über Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurde die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/n$ festgelegt. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe von 11 ausgewählten Reflexen mit einem computergesteuerten Einkristalldiffraktometer (Nonius CAD4, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) bestimmt: $a = 7.376(3)$, $b = 7.720(2)$, $c = 13.705(3)$ Å, $\beta = 101.14(2)^\circ$; $V = 765.7$ Å³. Mit Hilfe des Zellvolumens, der nach

*) Weitere Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von **2**, wie u. a. die anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome, die H-Koordinaten nebst isotropen Temperaturparametern und die Strukturfaktorlisten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 605, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

der Schwebemethode gemessenen Dichte ($d_o = 1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und der Raumgruppe ergab sich für **4** eine 1:1-Zusammensetzung von TTF und **3** mit zwei Formeleinheiten $\text{TTF} \cdot \text{3}$ pro Elementarzelle ($d_r = 1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Da die allgemeine Punktlage der Raumgruppe $P2_1/n$ jedoch vierzählig ist, müssen sowohl TTF wie das Bisschwefeldiimidchinon **3** spezielle Lagen auf Symmetriezentren besetzen.

Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung) wurden mit einem in einer Glaskapillare unter Ar-Schutzgas präparierten Kristall der Dimensionen $0.18 \times 0.06 \times 0.5 \text{ mm}$ im Bereich $0 < \Theta < 30^\circ$ 2355 Reflexintensitäten im $\Theta/2\Theta$ -Abtastmodus vermessen. Von diesen wurden nach der Lp-Korrektur 1698 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung herangezogen. Diese Daten wurden absorptionskorrigiert ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 0.82 \text{ mm}^{-1}$) mit Hilfe von 6 Reflexen, deren Reflexintensitäten bei verschiedenen Drehwinkeln um den Beugungsvektor (PSI-scans) gemessen wurden¹⁸⁾.

Tab. 5. Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von **4**. Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome errechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
S (1)	0.3542(1)	0.2176(1)	0.3014(1)	2.65(1)
O (1)	0.5856(3)	0.7452(3)	0.3706(2)	3.3(1)
N (1)	0.4343(3)	0.4127(3)	0.3017(2)	2.3(1)
N (2)	0.3634(3)	0.1902(3)	0.4201(2)	2.3(1)
C (1)	0.4258(4)	0.3365(3)	0.4632(2)	1.9(1)
C (2)	0.4694(4)	0.4642(3)	0.3962(2)	2.0(1)
C (3)	0.5469(4)	0.6372(3)	0.4275(2)	2.1(1)
S (11)	0.8924(1)	0.2556(1)	0.5461(1)	2.57(1)
S (12)	0.9394(1)	0.3871(1)	0.3505(1)	2.30(1)
C (11)	0.8245(4)	0.1236(4)	0.4431(2)	2.8(1)
C (12)	0.8462(4)	0.1814(4)	0.3558(2)	2.7(1)
C (13)	0.9642(3)	0.4262(3)	0.4786(2)	1.8(1)
H (11)	0.774 (5)	0.027 (5)	0.451 (3)	4.5(9)
H (12)	0.799 (4)	0.121 (4)	0.293 (2)	2.7(6)

Gelöst wurde die Struktur mit Direkten Methoden. Eine E-Fourier-Synthese ergab eindeutig die drei Schwefelpositionen. Eine nachfolgende Fourier-Synthese lieferte die Positionen aller übrigen Nichtwasserstoffatome. Im Laufe der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) – zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturparametern – wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese auch die beiden H-Atome lokalisiert. Sie wurden in die nachfolgenden Verfeinerungsschritte mit isotropen Temperaturparametern miteinbezogen. Die Verfeinerung konvergierte bei einem gewichteten R-Wert R_w von 0.039 mit dem Gewichtsschema $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0002 |F_o|^2)$. 8 Reflexe mit $||F_o| - |F_c|| > 5$ wurden in den letzten Verfeinerungsschritten eliminiert. Der Großteil der Computerrechnungen wurde auf einer VAX11/782-Anlage mit dem Programmsystem SHELX-76¹⁷⁾ durchgeführt. In Tab. 5 sind die Atompositionen und die isotropen Temperaturparameter zusammengestellt*).

*) Weitere Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50605, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) Synthesen, Konstitutionsaufklärung, Röntgenstrukturanalyse und elektrische Eigenschaften von Di- und Polychalkogendiimiden, 3. Mittel.: 2. Mittel.: A. Gieren und V. Lamm, *Acta Crystallogr., Sect. B* **38**, 2605 (1982).
- 2) *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals* (Hrsg. H. J. Keller), Plenum Press, New York and London 1977.
- 3) R. C. Wheland und J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3916 (1976).
- 4) H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 498 (1978).
- 5) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault und K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Paris)*, **41**, L95 (1980).
- 6) H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch und D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **62**, 181 (1980); *Chem. Scr.* **17**, 101 (1981).
- 7) C. Kröhnke, V. Enkelmann und G. Wegner, *Angew. Chem.* **92**, 941 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 912 (1980).
- 8) R. Neidlein, D. Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H.-P. Gesserich und W. Ruppel, *Chem. Ber.* **115**, 2898 (1982).
- 9) W. Ruppel und H.-P. Gesserich, private Mitteilung.
- 10) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast und D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 310.
- 11) G. Wegner, *Angew. Chem.* **93**, 352 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 361 (1981).
- 12) W. F. Cooper, N. C. Kenny, J. W. Edmonds, A. Nagel, F. Wudl und P. Coppens, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 889; W. F. Cooper, J. W. Edmonds, F. Wudl und P. Coppens, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 23 (1974).
- 13) T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips und D. O. Cowan, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 763 (1974).
- 14) A. Gieren, T. Hübner und V. Lamm, *Acta Crystallogr., Sect. C* **40** (1984), im Druck.
- 15) K. Lonsdale, H. J. Milledge und L. M. Pant, *Acta Crystallogr.* **19**, 827 (1965).
- 16) P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 80, Universities of York, England, and Louvain, Belgium, 1980.
- 17) G. M. Sheldrick, SHELX-76. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England, 1976.
- 18) A. C. T. North, D. C. Phillips und F. Scott Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).

[284/83]