

Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LV¹⁾

Kristallstruktur des CT-Komplexes 2,5-Me₂-DCNQI/TTF aus *N,N'*-Dicyan-2,5-dimethyl-1,4-benzoquinondiimin und Tetrathiafulvalen sowie des Acceptors 2,5-Me₂-DCNQI

Alexander Aumüller²⁾ a, Peter Erk³⁾ a, Siegfried Hünig* a, Erich Hädicke^b, Karl Peters^c und Hans Georg von Schnering^c

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

BASF AG^b,
W-6700 Ludwigshafen/Rhein

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^c,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. Januar 1991

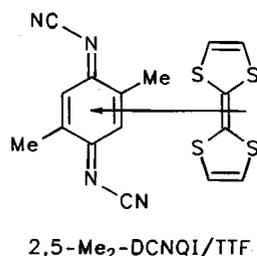
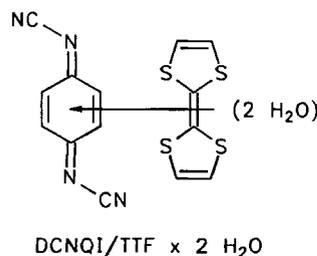
Key Words: π -Acceptor / Charge-transfer complex / 1,4-Benzoquinone diimine, *N,N'*-dicyan, 2,5-dimethyl- / Tetrathiafulvalene

Multi-Step Redox Systems, LV¹⁾. – Crystal Structure of the CT Complex 2,5-Me₂-DCNQI/TTF from *N,N'*-Dicyano-2,5-dimethyl-1,4-benzoquinone Diimine and Tetrathiafulvalene and of the Acceptor 2,5-Me₂-DCNQI

The crystal structure of the title compound is described and discussed in terms of a neutral non-conducting mixed-stack

CT complex. X-ray data for the acceptor 2,5-Me₂-DCNQI are given for comparison.

Wie kürzlich mitgeteilt¹⁾, vereinigen sich der Donor Tetrathiafulvalen (TTF) und der Acceptor *N,N'*-Dicyan-1,4-benzoquinondiimin (DCNQI) unter Einbeziehung von 2 Äquivalenten Wasser zu dem in schwarzen Nadeln kristallisierenden CT-Komplex DCNQI/TTF \times 2 H₂O. Die Kristallstruktur weist getrennte Stapel von Donor und Acceptor auf, mit einem Ladungstransfergrad von $q \approx 0.5$. Der Komplex besitzt Halbleitereigenschaften mit einer Leitfähigkeit von ca. 10 Scm⁻¹ bei Raumtemperatur¹⁾.



Vereinigt man heiße Lösungen von TTF und 2,5-Me₂-DCNQI in Acetonitril, so fällt der CT-Komplex 2,5-Me₂-DCNQI/TTF als dunkles, mikrokristallines Pulver aus, dessen Leitfähigkeit bei $\sigma < 10^{-7}$ Scm⁻¹ liegt⁴⁾. Diese Isolatoreigenschaften zusammen mit einem normal strukturierten IR-Spektrum ließen vermuten, daß die Komponenten nach dem Muster (AD)_n in gemischten Stapeln kristallisieren, die beiden zusätzlichen Methylgruppen also einen drastischen Strukturwandel hervorrufen.

Die Strukturermittlung an Einkristallen von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF bestätigt diese Annahme. Der Komplex kri-

stallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c* (Atomkoordinaten s. Tab. 1).

Tab. 1. Atompositionen ($\times 10^4$) von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF, in Klammern die Standardabweichungen

	x	y	z	U
S1	2043(1)	445(1)	1130(1)	47(1)
S2	-2351(1)	-1130(1)	628(1)	48(1)
N1	5304(5)	1548(4)	2781(2)	59(1)
N2	8793(4)	242(3)	3470(1)	44(1)
C1	9346(5)	173(4)	4209(1)	36(1)
C2	11415(5)	-704(4)	4528(2)	37(1)
C3	8016(5)	870(4)	4716(2)	38(1)
C4	6897(6)	989(4)	3136(2)	45(1)
C5	12793(5)	-1392(5)	4001(2)	47(1)
C6	-61(5)	-141(4)	365(2)	37(1)
C7	630(5)	-251(4)	1820(2)	49(1)
C8	-1329(5)	-949(4)	1594(2)	48(1)

Die *a,c*-Projektion der Elementarzelle zeigt, daß der Komplex 2,5-Me₂-DCNQI/TTF in gemischten Stapeln kristallisiert (s. Abb. 1). Donor und Acceptor sind alternierend entlang der *b*-Achse gestapelt. Die Schwerpunkte beider Moleküle liegen auf speziellen Positionen und stellen daher Symmetriezentren der Moleküle dar. Die Seitenansicht der Stapel zeigt, daß die Partner gleichförmige DADA-Stapel ausbilden.

In Blickrichtung der *a*-Achse scheinen getrennte Donor- und Acceptorstapel vorzuliegen. Die intermolekularen Ab-

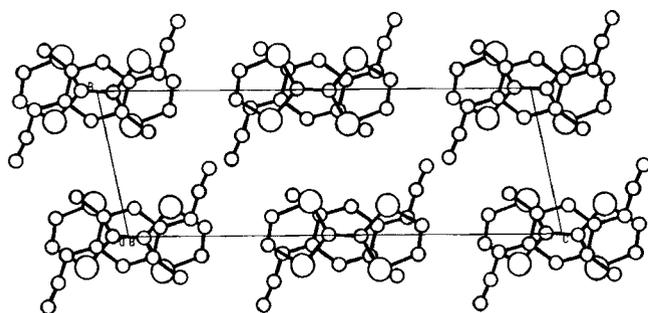


Abb. 1. *a,c*-Projektion der Elementarzelle von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF. Wasserstoffatome sind weggelassen

stände in Richtung der *a*-Achse sind jedoch zu groß, um einen nennenswerten Beitrag zur Leitfähigkeit leisten zu können. Außerdem beträgt der Schwefel-Abstand zwischen zwei Stapelnachbarn 394 pm und liegt damit deutlich über der Summe der van-der-Waals-Radien zweier Schwefelatome, so daß auch keine S–S-Wechselwirkung zwischen den Stapeln vorliegt.

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Grenzorbitale von Donor⁵ und Acceptor³ ist – auch wenn es in der *a,c*-Projektion (s. Abb. 1) so scheinen mag – nicht mit einer symmetrischen Überlappung der beiden Komponenten zu rechnen. Die 2,5-Me₂-DCNQI-Moleküle sind um 30,0°, die TTF-Moleküle um 26,7° gegen die *b*-Achse geneigt. Die Ebenen beider Moleküle schließen einen Winkel von 5,5° ein. Der Abstand vom Zentrum des 2,5-Me₂-DCNQI- zur Ebene des TTF-Moleküls beträgt 350 pm, der des TTF-Schwerpunktes zur DCNQI-Ebene 338,5 pm. Damit ergibt sich ein mittlerer Abstand von 344 pm zwischen beiden Molekülebenen.

In Abb. 2 ist eine Projektion eines Donor-Acceptor-Paares mit Blick senkrecht zur Ebene des TTF-Moleküls

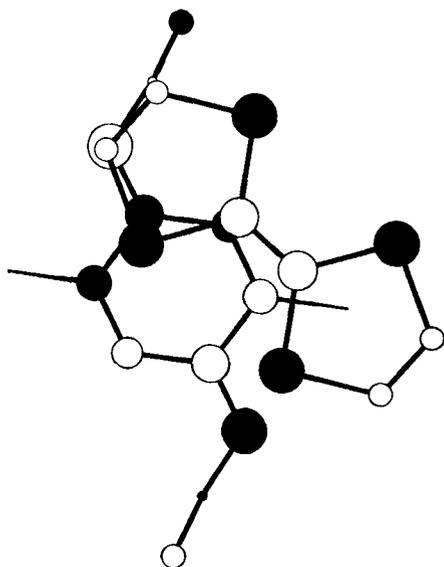


Abb. 2. Projektion senkrecht auf die Molekülebene des TTF-Moleküls eines entlang der *b*-Achse benachbarten Donor-Acceptor-Paares in 2,5-Me₂-DCNQI/TTF. Die Größe der Kreise ist der Größe der Koeffizienten der Grenzorbitale proportional, ihre Füllung zeigt die Vorzeichen der Orbitalkoeffizienten an

gezeigt. Zur Verdeutlichung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen sind die aus AM1-Rechnungen ermittelten³ *p*_z-Koeffizienten der jeweiligen Molekülorbitale den Radien der Atomkugeln proportional dargestellt. Die beiden Moleküle überlappen so, daß sich ein Schwefelatom und die beiden Kohlenstoffatome der terminalen CC-Doppelbindung des TTF über die phasengleichen Atome der Iminodoppelbindung und des Cyankohlenstoffs legen. Die andere Molekülhälfte des TTF-Moleküls ragt über die Molekülgrenzen von DCNQI hinaus. Dabei kommt der Dithiolenring über der Methylgruppe von 2,5-Me₂-DCNQI zu liegen, jedoch betragen hier alle Abstände mehr als 400 pm, so daß keine Wechselwirkungen mehr anzunehmen sind. Sowohl TTF als auch DCNQI weichen durch diese Art der Überlappung dem Kontakt phasenungleicher Atomorbitale und damit antibindenden Wechselwirkungen aus. Diese Art der Überlappung eines Donor-Acceptor-Paares ist bisher unbekannt, da Komplexe chinoider Acceptoren mit Tetraheterofulvalenen in der Regel in getrennten Stapeln kristallisieren. Aus den Strukturen der Mixed-Stack-Komplexe Chloranil/TTF und Fluoranil/TTF sind keine entsprechenden Überlappungsmodi zu erkennen⁶.

Bislang ist es nicht gelungen, einen Mixed-Stack-Komplex von TCNQ/TTF zu erzeugen, obwohl an einer solchen Struktur theoretisches und kristallographisches Interesse besteht und Berechnungen eine stärkere Coulomb-Stabilisierung als im bekannten Segregated-Stack-Komplex vorhergesagen⁷. Auch die TTF-Komplexe von 2,5-Me₂-TCNQ und 2,5-Et₂-TCNQ kristallisieren in getrennten Stapeln⁸.

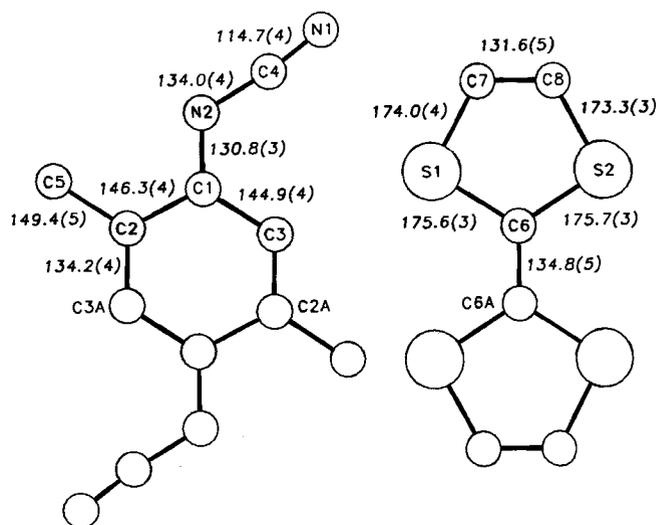


Abb. 3. Geometrie und Bindungslängen von 2,5-Me₂-DCNQI und TTF im CT-Komplex

Abb. 3 zeigt die Geometrie von Acceptor und Donor im CT-Komplex. Die Bindungswinkel sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Bindungslängen der Partner im CT-Komplex stimmen mit denen von reinem 2,5-Me₂-DCNQI (s. u.) und TTF⁹ weitgehend überein. Gegenüber letzteren sind im Komplex am Donor die Bindungen S1–C7 um 0,4 pm, C7–C8 um 0,3 pm gedehnt, am Acceptor ist nur die Bindung C1–C2 deutlich verlängert (1,3 pm, s. Abb. 3). Danach ist zwischen

TTF und 2,5-Me₂-DCNQI – wenn überhaupt – nur eine minimale Ladungsübertragung anzunehmen.

Tab. 2. Bindungswinkel [°] von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF, in Klammern die Standardabweichungen

C6-S1-C7	94.6(1)	C6-S2-C8	94.7(1)
C1-N2-C4	120.3(3)	N2-C1-C2	116.7(3)
N2-C1-C3	123.9(3)	C2-C1-C3	119.3(2)
C1-C2-C5	118.9(2)	C1-C2-C3A	118.4(3)
C5-C2-C3A	122.8(3)	C1-C3-C2A	122.3(3)
N1-C4-N2	172.9(3)	S1-C6-S2	114.4(2)
S1-C6-C6A	123.1(3)	S2-C6-C6A	122.6(3)
S1-C7-C8	118.0(2)	S2-C8-C7	118.3(3)

Tab. 3. Atompositionen ($\times 10^4$) von 2,5-Me₂-DCNQI und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$), in Klammern die Standardabweichungen

	x	y	z	U
C1	8406(2)	2500	547(4)	48(1)
C2	8597(2)	2500	-1088(4)	48(1)
C3	7962(3)	2500	-2070(4)	49(1)
C4	7116(2)	2500	-1568(4)	48(1)
C5	6925(2)	2500	76(4)	47(1)
C6	7557(3)	2500	1051(5)	50(2)
N1	9043(2)	2500	1479(3)	56(1)
C7	8904(2)	2500	3001(5)	59(2)
N2	8873(2)	2500	4305(4)	77(1)
C8	9482(3)	2500	-1596(6)	74(2)
N3	6483(2)	2500	-2506(4)	55(1)
C9	6611(2)	2500	-4018(5)	52(2)
N4	6628(2)	2500	-5327(4)	68(1)
C10	6042(3)	2500	588(5)	64(2)

Tab. 4. Bindungswinkel [°] von 2,5-Me₂-DCNQI, in Klammern die Standardabweichungen

C2-C1-C6	120.0(3)	C6-C1-N1	123.9(3)
C2-C3-C4	122.4(3)	C3-C4-N3	123.6(3)
C1-N1-C7	118.7(3)	C4-N3-C9	119.8(3)
C2-C1-N1	116.0(3)	C3-C4-C5	119.9(3)
C5-C4-N3	116.5(3)	C1-C6-C5	122.4(4)
N1-C7-N2	173.0(4)	N3-C9-N4	172.5(4)

Um Vergleichswerte zu gewinnen, wurde von 2,5-Me₂-DCNQI, das in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* kristallisiert, ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 4 zeigt Geometrie und Bindungslängen von 2,5-Me₂-DCNQI. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 3 und die Bindungswinkel in Tab. 4 angegeben.

Die Packung der Moleküle im Kristall unterscheidet sich gravierend von der des unsubstituierten DCNQI¹⁰⁾, das in der Raumgruppe *P2₁/c* kristallisiert. Die Moleküle liegen parallel zur *a,c*-Ebene in der speziellen Lage (*x*, 1/4, *z*) und somit in der Spiegelebene der Raumgruppe *Pnma*. Aus der in Abb. 5 gezeigten *a,c*-Projektion ist ersichtlich, daß die Verbindung auch parallel zur *b,c*-Ebene geschichtet kristallisiert.

Es ist gut zu erkennen, daß die Moleküle von 2,5-Me₂-DCNQI im Kristallverbund nicht die in Lösung zu beobachtende¹¹⁾ Inversionssymmetrie besitzen, die beim unsubstituierten DCNQI auch im Kristall gefunden wird¹⁰⁾. Die

Abweichungen der Molekülgeometrie (Abb. 4) von der aufgrund des elektronischen Systems der Verbindung zu fordernden *C_{2h}*-Symmetrie erklären sich aus der für beide Molekülhälften unterschiedlichen Umgebung im Kristall. Bei einem Schichtabstand von nur 330 pm zwischen den π -Ebenen der Moleküle können die intermolekularen Wechselwirkungen als Erklärung für die Dissymmetrie von *N,N'*-Dicyan-2,5-dimethyl-1,4-benzochinondiimin im Kristall herangezogen werden.

Die Unterschiede in den Längen und Winkeln äquivalenter Molekülteile sind in den NCN-Gruppen am deutlichsten. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Folge der unter-

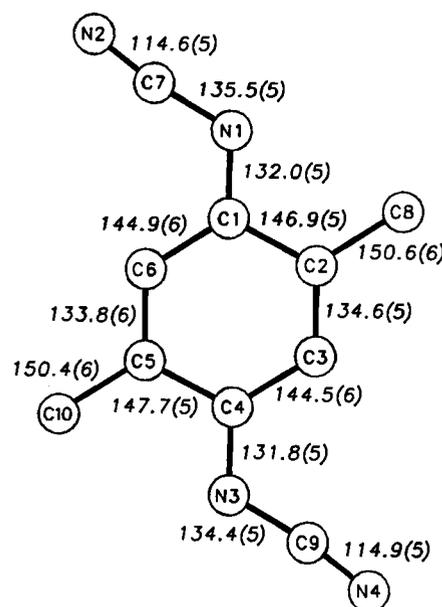


Abb. 4. Geometrie und Bindungslängen von 2,5-Me₂-DCNQI. Wasserstoffatome sind weggelassen

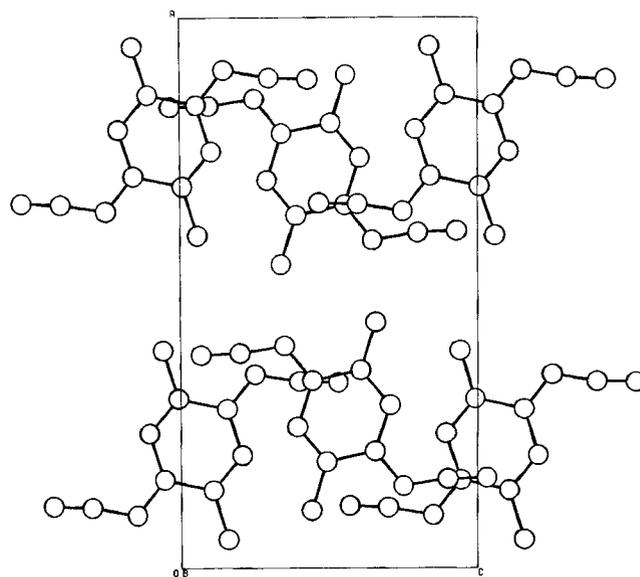


Abb. 5. *a,c*-Projektion der Elementarzelle von *N,N'*-Dicyan-2,5-dimethyl-1,4-benzochinondiimin. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen

schiedlichen Kristallumgebung der beiden NCN-Gruppen, von denen eine über der C1–C2-Bindung der chinoiden Ringe benachbarter Moleküle liegt, während die andere Cyanogruppe vergleichsweise frei von intermolekularen Kontakten aus den *b,c*-Schichten herausragt (Abb. 5).

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *BASF AG, Ludwigshafen/Rhein*, für die Unterstützung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der zusätzlich P. E. ein Promotionsstipendium gewährte.

Experimenteller Teil

Einkristalle des CT-Komplexes aus N,N'-Dicyan-2,5-dimethyl-1,4-benzochinondiimin und Tetrathiafulvalen: Der Komplex 2,5-Me₂-DCNQI/TTF, der in bis zu 1 cm langen Nadeln anfällt, wurde bereits beschrieben⁴⁾.

Kristallstrukturanalyse von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF: Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 2. *a* = 617.23(4), *b* = 783.1(1), *c* = 1799.8(1) pm, β = 101.41(1)°, *V* = 852.7 × 10⁶ pm³, ρ = 1.513 g cm⁻³. Zur Einkristall-Strukturanalyse wurden auf einem Nicolet-P2₁-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu-K_α-Strahlung im Θ/2Θ-Scan 1345 Reflexe vermessen. Nach Untergrundkorrektur, Datenmittelung und empirischer Absorptionskorrektur (ψ-Scan) verbleiben 1086 Reflexe, die zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen wurden. Ein brauchbares Strukturmodell konnte mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL¹²⁾ vorhandenen direkten Methoden gefunden werden. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (SHELXTL) führte unter Freigabe der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome zu *R* = 0.035 und *R_w* = 0.0385. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome (und der H-Atome des Wassermoleküls) und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von 2,5-Me₂-DCNQI/TTF sind in Tab. 1, Bindungsabstände in Abb. 3 und Bindungswinkel in Tab. 2 aufgelistet¹³⁾.

Kristallstrukturanalyse von 2,5-Me₂-DCNQI: Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*, *Z* = 2. *a* = 1626(1), *b* = 659.7(4), *c* = 877.9(3) pm, *V* = 942 × 10⁶ pm³, ρ = 1.131 g cm⁻³. Zur Einkristallstrukturanalyse wurden auf einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter

Mo-K_α-Strahlung im ω-Scan 1047 unabhängige Reflexe vermessen. Nach Untergrundkorrektur und empirischer Absorptionskorrektur (ψ-Scan) verbleiben 627 Reflexe [*F* > 3σ(*F*)], aus denen mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL PLUS vorhandenen direkten Methoden ein brauchbares Strukturmodell gefunden werden konnte. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (SHELXTL PLUS) führte unter Freigabe der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome zu *R* = 0.074 und *R_w* = 0.033. Die Atompositionen der Nichtwasserstoffatome und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von 2,5-Me₂-DCNQI sind in Tab. 3, Bindungsabstände in Abb. 4 und Bindungswinkel in Tab. 4 aufgelistet¹³⁾.

CAS-Registry-Nummer

2,5-Me₂-DCNQI/TTF: 110375-26-3

¹⁾ LIV. Mitteilung, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, G. Klebe, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1445.

²⁾ A. Aumüller, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1985.

³⁾ P. Erk, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1989.

⁴⁾ A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 997.

⁵⁾ R. C. Haddon, *Aust. J. Chem.* **28** (1976) 2333.

⁶⁾ J. J. Mayerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **35** (1979) 2988.

⁷⁾ H. A. J. Govers, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **38** (1982) 703.

⁸⁾ R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3916; A. J. Schultz, G. D. Stucky, R. Craven, M. J. Schaffmann, M. B. Salomon, *ibid.* **98** (1976) 5191.

⁹⁾ W. F. Cooper, N. C. Kenny, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 889.

¹⁰⁾ G. D. Andreotti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 309.

¹¹⁾ A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.

¹²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm-Paket, Universität Göttingen 1983.

¹³⁾ Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Atompositionen sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55128, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.