

Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LVI¹⁾

Kristallstruktur und Leitfähigkeiten der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQi (X = Cl, Br, I) aus Tetrathiafulvalen und 2-Halogen-N,N'-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin

Peter Erk²⁾, Siegfried Hünig*^a, Gerhard Klebe^b, Martin Krebs^c und Jost Ulrich von Schütz^c

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

BASF AG^b,
W-6700 Ludwigshafen

3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart^c,
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. Januar 1991

Key Words: Charge-transfer complexes / Conductivity / Redox systems

Multi-Step Redox Systems, LVI¹⁾. – Crystal Structures and Conductivities of the CT Complexes TTF/2-X-5-Me-DCNQi (X = Cl, Br, I) from Tetrathiafulvalene and 2-Halogeno-N,N'-dicyano-5-methyl-1,4-benzoquinone Diimines

In contrast to microcrystalline powders single crystals of the title complexes show low conductivities ($\sigma < 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$). These properties are based on a peculiar mixed stack arrange-

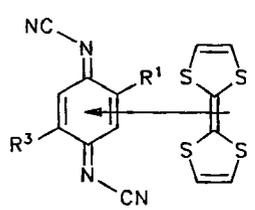
ment of donor and acceptor molecules within the crystal lattice (space group $P2_1/n$).

1. Elektrische Leitfähigkeiten einiger TTF/DCNQi-Komplexe

Wie bereits mitgeteilt, vereinigt sich Tetrathiafulvalen (TTF) mit zahlreichen substituierten N,N'-Dicyan-1,4-benzochinon-diimininen (DCNQIs) zu meist schwerlöslichen, schwarzen CT-Komplexen, deren Pulverleitfähigkeit den breiten Bereich von $< 10^{-7}$ bis 10^{-1} Scm^{-1} überstreicht³⁾. Tab. 1 enthält einige hier interessierende Werte. Wie man sieht, fällt lediglich der CT-Komplex mit 2,5-Me₂-DCNQi durch seine Isolatoreigenschaften heraus. Nur von diesem wurde daher erwartet, daß Acceptor und Donor in gemischten Stapeln nach dem Muster ADAD kristallisieren. Diese Vermutung bestätigt die an Einkristallen bestimmte Struktur¹⁾.

Tab. 1. Pulverleitfähigkeiten [Scm^{-1}] der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Y-DCNQi³⁾

R ¹	R ³	σ [Scm^{-1}]
H	H	9×10^{-2}
Me	Me	$< 10^{-7}$
Cl	Me	2×10^{-1}
Br	Me	6×10^{-1}
I	Me	3×10^{-2}



Vom Grundkörper läßt sich der CT-Komplex nur in Einkristallen der Stöchiometrie TTF/DCNQi · 2 H₂O gewinnen. Aber auch diese zeigen bei Raumtemperatur gute Leit-

fähigkeit (ca. 10 Scm^{-1}). Demgemäß liegen Acceptor und Donor in getrennten Stapeln vor. Die Kristallstruktur wurde ausführlich mit der des klassischen TTF/TCNQ-Komplexes verglichen⁴⁾.

Auf diesem Hintergrund war zu erwarten, daß Einkristalle der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQi (X = Cl, Br, I) ebenfalls hohe Leitfähigkeit zeigen sollten. Das ist aber keineswegs der Fall, wie am Beispiel TTF/2-Br-5-Me-DCNQi exemplarisch gezeigt werden soll.

Bereits aus dem strukturierten IR-Spektrum der bei -25°C durch Zusammendiffundieren der Komponenten in CH₂Cl₂ gewonnenen bis zu 5 mm langen Einkristalle von 2-Br-5-Me-DCNQi/TTF ist zu erkennen, daß unter diesen Bedingungen eine andere Phase kristallisiert als beim raschen Ausfällen des gleichen Komplexes aus Acetonitril³⁾, dessen IR-Spektrum – wie für hochleitfähige Verbindungen zu erwarten ist – keine Strukturierung zeigt.

Die Verbindung besitzt eine Einkristall-Leitfähigkeit von ca. $6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 300 K. Beim Abkühlen nimmt die Leitfähigkeit exponentiell mit der reziproken Temperatur ab (s. Abb. 1) und läßt sich im Bereich von 300–250 K durch Gleichung (1) beschreiben.

$$\sigma = A \exp^{-E_g/k_b T} \quad (1)$$

Die Aktivierungsenergie E_g beträgt ca. 240 meV. Dieser Wert erklärt auch das Verhalten der Verbindung bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität (Abb. 2). Bei einem Bandgap in dieser Größenordnung ist die Konzentration an beweglichen Spins verschwindend ge-

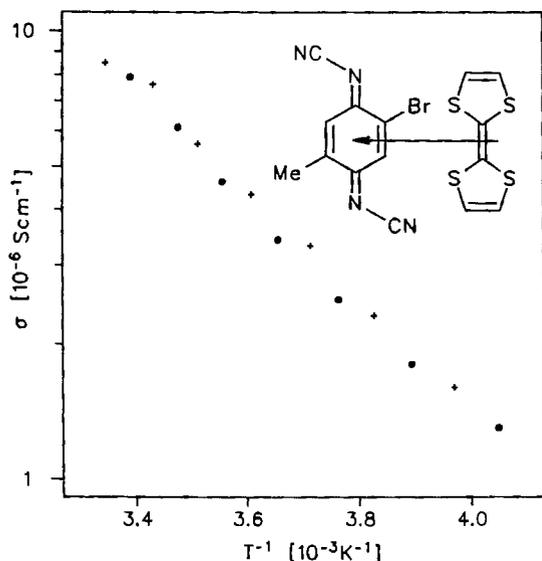


Abb. 1. Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI. Die Messung erfolgte durch Zwei-Punkt-Kontaktierung. Abkühlkurve: +, Aufheizkurve: ●

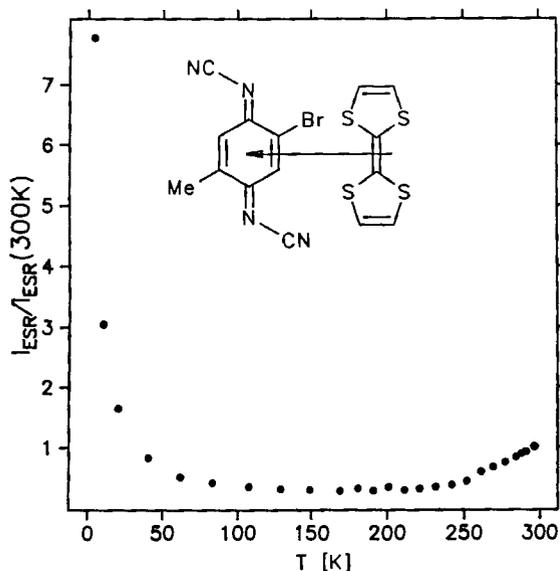


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der normierten ESR-Intensität von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI

ring. Die beobachtete Suszeptibilität zeigt im Temperaturbereich von 200–300 K ebenfalls aktiviertes Verhalten. Im Tieftemperaturbereich wird die Suszeptibilität vornehmlich durch das Curie-Verhalten paramagnetischer Defekte geprägt.

Bereits diese Daten sprechen gegen einen Kristallaufbau aus getrennten Donor- und Acceptorstapeln im Gegensatz zum mikrokristallinen CT-Komplex. Trotz zahlreicher Versuche ist es bis heute nicht gelungen, hochleitfähige Einkristalle von TTF/2-X-5-Me-DCNQI zu züchten. Die hier vorzustellenden Kristallstrukturen bestätigen, daß gemischte Stapel von Donor und Acceptor vorliegen, allerdings in einer ungewöhnlichen, komplizierten Anordnung.

2. Kristallstrukturen von TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I)

Die Einkristalle der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I) sind schwarze, glänzende Quader und geben bereits durch die Ähnlichkeit ihrer Kristallformen und ihres Habitus Anlaß zu der Annahme, daß die drei Verbindungen isotype Kristallgitter bilden.

Die Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen bestätigten diese Vermutung. Alle drei Komplexe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und sind zueinander isomorph. Die Zellparameter und Strukturdaten sind in Tab. 2 angegeben. Die Schweratome wurden anisotrop und das Halogenatom sowie die Methylgruppe aufgrund der statistischen Fehlordnung als eine gemittelte Position verfeinert.

Tab. 2. Zellparameter von TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I)

X	Cl	Br	I
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
Z	4	4	4
a [pm]	1174.0(4)	1191.5(3)	1227.8(7)
b [pm]	845.3(4)	845.1(2)	841.5(7)
c [pm]	1704.1(6)	1699.5(3)	1705.1(9)
β [°]	93.65(3)	93.86(2)	93.94(04)
V [10^6 pm ³]	1687.7	1707.4	1757.5
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.610	1.764	1.891
verm. Reflexe	4010	2448	4168
unabh. Reflexe	1708	2168	1811
beob. Reflexe*	1539	1956	1370
R, R _w	3.47, 3.50	5.31, 5.90	8.24, 7.10

* $F > 4\sigma(F)$.

Die Art der Kristallpackung und Stapelanordnungen wird im folgenden exemplarisch an dem Komplex TTF/2-Br-5-Me-DCNQI erläutert.

In Abb. 3 ist eine Ansicht der Kristallpackung parallel zur a,c -Ebene gezeigt. In dieser Verbindung wird ein fischgrätartiges Packungsmuster gebildet, in dem jeweils Paare von Donor- und Acceptor-molekülen auftreten. Diese Paare formieren sich, bedingt durch das für $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$ ty-

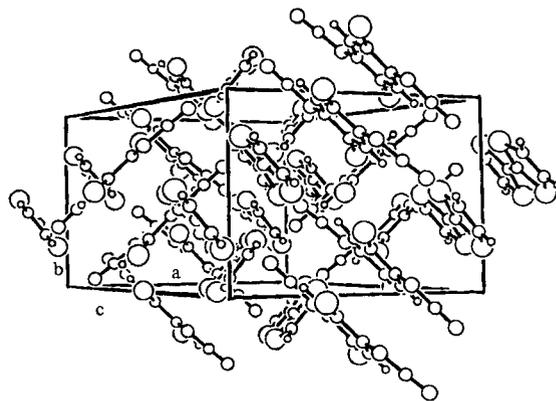


Abb. 3. Kristallpackung in der Elementarzelle von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI, Blickrichtung parallel zur a,c -Ebene, ungeordnete CH_3 /Br als Kugeln gleicher Größe dargestellt

pische Fischgrätzmuster, mit zwei zueinander senkrecht stehenden Ausrichtungen in unendlichen Stapeln. Diese alternierende Stapelung von Donor- bzw. Acceptor-dimeren wird durch die beiden in Abb. 4 bzw. 5 aufgeführten Ansichten der Kristallpackung weiter verdeutlicht. Die Blickrichtung auf die Einheitszelle in den beiden Abbildungen unterscheidet sich nahezu um eine 90°-Drehung der Zelle um die *c*-Achse. Dadurch wird die zueinander senkrechte Orientierung der Stapeldimeren veranschaulicht. Während in Abb. 4 die Blickrichtung auf die Molekülstapel an den Zellkanten (*a*,*b*-Achsen) „von der Seite“ erfolgt, liegen in Abb. 5 die übereinandergeschichteten Moleküle im Zentrum der Elementarzelle parallel zur Blickrichtung.

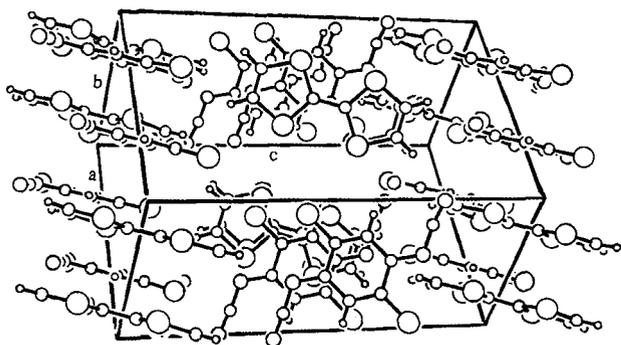


Abb. 4. Kristallpackung in der Elementarzelle von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI, Blickrichtung annähernd entlang einer Diagonalen durch die *a*,*b*-Ebene, ungeordnete CH₃/Br als Kugeln gleicher Größe dargestellt

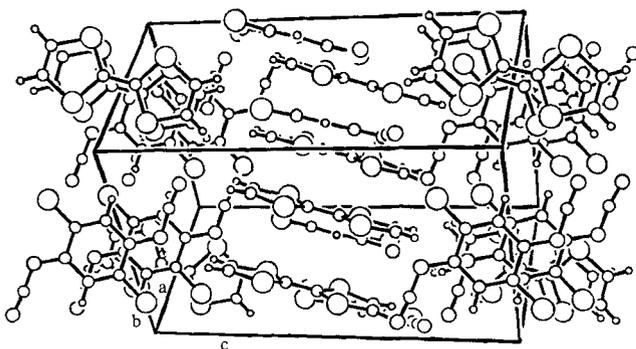


Abb. 5. Packungsdiagramm von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI. Blickrichtung annähernd entlang einer Diagonalen durch die *a*,*b*-Ebene, ungeordnete CH₃/Br als Kugeln gleicher Größe dargestellt

Greift man aus der Kristallpackung eine von diesen Parallelstapelungen heraus (s. Abb. 6, Blick auf die *a*,*c*-Ebene), so ergeben sich folgende intermolekulare Kontakte (s. Abb. 6 und Tab. 3). Entlang der Stapelrichtung I, die annähernd senkrecht zu der Vorzugsorientierung der Molekülebenen verläuft, wechseln sich Donor- und Acceptor-dimere mit der Reihenfolge DDAADDA untereinander ab. Entlang der *b*-Achse verlaufen die Blickrichtungen II_D und II_A, die die Schwerpunkte von Donor- und Acceptorpaaren verbinden. Die Richtung III ist durch die Schwerpunkte von direkt

benachbarten Donor- und Acceptor-molekülen gelegt worden.

In Tab. 3 sind einige charakteristische intermolekulare Abstände der in Abb. 6 gezeigten Molekülschicht aufgelistet. Es wurden die Abstände zwischen den Schwerpunkten und besten Ebenen durch die Atome von benachbarten Molekülen in den Stapeln berechnet. Aus Symmetriegründen liegen die Moleküle in den Donor- und Acceptorpaaren parallel zueinander, zwischen einer besten Ebene durch einen Donor und einen Acceptor werden die in Tab. 4 angegebenen Winkel beobachtet. Da sich der Abstand des Schwerpunktes eines Donormoleküls zur Ebene des benachbarten Acceptor-moleküls und umgekehrt eines Acceptors zu einem Donor berechnen lässt, sind für *p*1 zwei Werte in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3. Abstände der Molekülschwerpunkte von den besten Molekülebenen benachbarter Moleküle und kürzeste intermolekulare Abstände zwischen den Stapeln in TTF/2-*X*-5-Me-DCNQI (*X* = Cl, Br, I). Die Bezeichnung der Abstände folgt aus Abb. 6

Distanz / X	Cl	Br	I
<i>p</i> 1*	375.0/367.9	378.2/369.8	386.9/374.5
<i>p</i> 2*	315.0	316.9	319.3
<i>p</i> 3*	349.0	349.1	350.8
<i>d</i> 1	409.4	408.9	404.7
<i>d</i> 2	312.6	313.3	317.9
<i>d</i> 3	434.6	434.0	433.5
<i>d</i> 4	334.8	334.5	334.1
<i>d</i> 5	351.3	351.0	349.3

* Abstand des Molekülschwerpunktes zur besten Ebene eines Nachbarmoleküls.

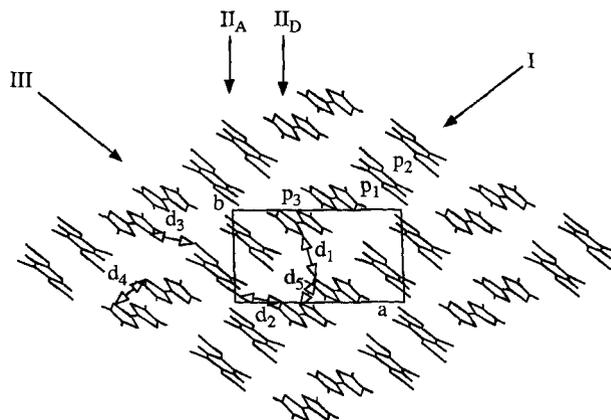


Abb. 6. Ausschnitt aus der Parallelstapelung von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI in der *a*,*c*-Ebene. I–III siehe Text

Unter den Abständen zwischen den Ebenen in den Stapeln sind folgende Trends zu erkennen:

1. Mit zunehmender Größe des Halogensubstituenten wachsen die Abstände zwischen DCNQI- und TTF-Molekülen an (*p*1).
2. Der Abstand zwischen den DCNQI-Molekülen im Dimerenpaar nimmt ebenfalls mit steigender Substituenten-größe am DCNQI zu.
3. Der Abstand zwischen den TTF-Dimeren bleibt nahezu konstant in der Verbindungsreihe.

Die kürzesten intermolekularen Abstände (Tab. 3, Abb. 6) zwischen den Stapel­einheiten scheinen ebenfalls gewissen Gesetzmäßigkeiten zu folgen:

1. Die Schwefel-Schwefel-Abstände zwischen den TTF-Dimeren-Paaren (d_1), die um mehr als 30 pm über der Summe der van-der-Waals-Radien liegen, nehmen mit zunehmender Größe des Halogensubstituenten ab.

2. Die Distanz zwischen dem Cyan-Stickstoffatom N3 und dem Schwefelatom S1 (d_2), die mit Werten um 315 pm deutlich innerhalb der für bindende Wechselwirkungen anzunehmenden Sphäre (335 pm) liegt, nimmt mit zunehmender Größe des Halogens zu.

3. Die Distanz zwischen dem Cyan-Stickstoffatom N1 und dem Schwefelatom S3 (d_3) bleibt unabhängig von der Art des Substituenten bei 434 ± 1 pm konstant.

Diese Tendenzen lassen den Schluß zu, daß insbesondere die Abstände zwischen zwei Acceptor­molekülen, aber auch die zwischen Donor und Acceptor, in erster Linie durch sterische Effekte beeinflußt werden.

In Abb. 7 sind die mit MNDO-AM1^{2,5)} berechneten Grenzorbital­koeffizienten und die Ladungsverteilung der Bindungspartner in dem CT-Komplex TTF/2-Br-5-Me-DCNQI gegenübergestellt. Die zugehörigen Abstände sind in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. Kürzeste intermolekulare Abstände [pm] zwischen Donor und Acceptor in den Komplexen TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I). Die Bezeichnung der Abstände folgt aus Abb. 7, Winkel δ [°] zwischen besten Ebenen durch die Atome von benachbarten Donor- und Acceptor­molekülen

Abstand [pm]/ X	Cl	Br	I
a1	355.9	357.3	354.4
a2	368.0	367.6	372.9
a3	371.7	377.4	391.2
a4	385.6	389.2	398.9
a5*	369.8	374.3	388.5
a6	396.5	407.9	434.1
δ [°]	6.7	7.1	9.4

* Distanz zwischen S1 und mittlerer Atomlage des ungeordneten Methyl/Halogen-Substituenten.

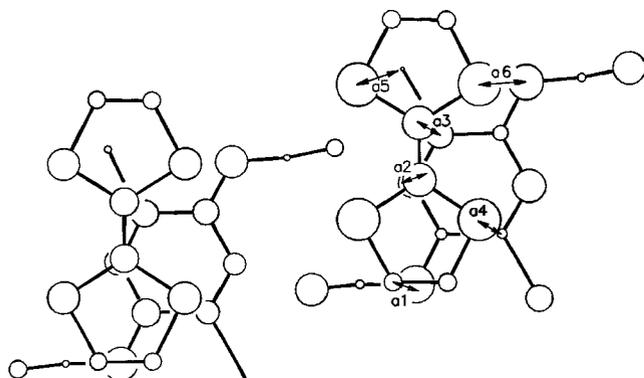


Abb. 7. Überlappung zwischen Donor und Acceptor in TTF/2-Br-5-Me-DCNQI. Links: Die Größe der Atomkugeln ist proportional zu den aus MNDO-AM1-Rechnungen erhaltenen Partialladungen der Radikalanionen. Rechts: Die Größe der Atomkugeln ist proportional zu den aus MNDO-AM1-Rechnungen^{2,5)} erhaltenen p_z -Koeffizienten der Grenzorbitale. Die ange deuteten Abstände sind in Tab. 4 angegeben

Wegen der großen Abstände zwischen beiden Molekül­ebenen sind die Kontakte zwischen den nächsten Kohlenstoff- und Stickstoffatomen bei weitem zu groß, um von kovalenter Natur zu sein. Wohl aber ordnen sich die Donor-Acceptor-Paare so an, daß es zu einem möglichst engen Kontakt zwischen den Zentren höchster Ladungsdichte – insbesondere zwischen dem Iminostickstoff und einem der Schwefelatome des TTFs – kommt (Tab. 4, Abb. 7).

Gleichzeitig aber legen sich Donor und Acceptor auch in diesem Fall so übereinander, daß Atome mit phasengleichen Atomorbital­koeffizienten in den Grenzorbitalen zur Dekkung oder sich möglichst nahe kommen, d. h. daß ein Maximum an bindenden Wechselwirkungen resultiert.

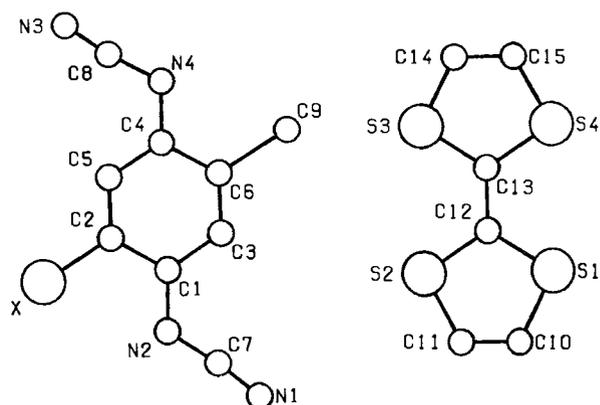


Abb. 8. Molekulare Geometrien der Komponenten und Numerierung der Atomlagen in den Charge-Transfer-Komplexen TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I)

Die Art der Überlappung zweier Acceptor­moleküle in den dimeren Einheiten der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I) entspricht weitgehend der in dem Komplex TTF/DCNQI $\cdot 2$ H₂O⁴⁾. Es liegt jeweils die Iminodoppelbindung eines Moleküls über dem Cyclohexadienring des anderen (Abb. 9).

Die kürzesten Kontakte bestehen jeweils zwischen den Atomen der Iminodoppelbindung und den vier Kohlenstoffatomen der näheren Hälfte des Cyclohexadienrings so-

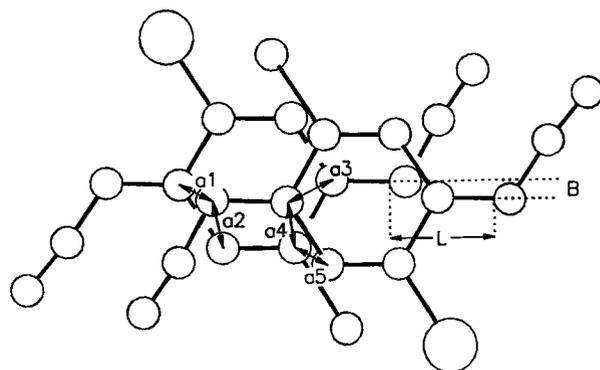


Abb. 9. Überlappung der DCNQI-Dimeren in TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I). Blickrichtung senkrecht auf die Molekülebene. Die markierten Abstände sowie die transversale Verschiebung B und die laterale Verschiebung L sind in Tab. 6 angegeben

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der molekularen Bausteine der CT-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I). Bezeichnungen der Atome, s. Abb. 8

Bindungslängen und Bindungswinkel im TTF							
X	Cl	Br	I	X	Cl	Br	I
C12-C13	139.5(5)	137.5(8)	136.6(17)	S1-C12-S2	115.1(2)	115.5(3)	115.1(7)
C12-S1	171.5(4)	171.3(6)	171.3(14)	S3-C13-S4	114.8(2)	113.4(3)	113.6(8)
C12-S2	172.7(4)	171.4(6)	173.4(13)	S1-C12-C13	122.0(3)	121.9(4)	123.5(11)
C13-S3	172.1(4)	172.9(6)	172.4(15)	S3-C13-C12	122.5(3)	123.2(4)	124.2(11)
C13-S4	172.2(4)	174.4(6)	174.6(14)	C12-S1-C10	95.4(2)	94.7(3)	95.3(7)
C10-S1	172.4(4)	173.9(6)	173.8(15)	C12-S2-C11	94.8(2)	95.0(3)	96.1(8)
C11-S2	171.9(4)	170.7(6)	173.2(15)	C13-S3-C14	95.0(2)	96.2(3)	98.5(8)
C14-S3	172.4(4)	171.7(6)	168.7(17)	C13-S4-C15	95.3(2)	95.3(3)	91.9(9)
C15-S4	171.2(4)	172.5(6)	172.6(17)				
C10-C11	132.5(5)	131.6(9)	134.5(19)				
C14-C15	131.8(6)	131.4(9)	130.6(22)				

Bindungslängen und Bindungswinkel im DCNQI							
X	Cl	Br	I	X	Cl	Br	I
C1-C2	142.8(5)	144.6(8)	143.9(20)	N2-C1-C2	117.6(3)	118.3(5)	115.5(16)
C2-C5	136.4(5)	133.8(8)	134.7(19)	N2-C1-C3	124.4(4)	125.2(5)	124.0(16)
C4-C5	142.6(5)	140.4(7)	141.9(19)	N4-C4-C6	118.3(3)	117.4(5)	119.9(15)
C6-C4	143.5(5)	144.8(8)	146.5(20)	N4-C4-C5	123.9(3)	124.1(5)	125.4(16)
C3-C6	137.0(5)	132.5(7)	137.7(19)	C7-N2-C1	120.0(3)	121.1(5)	118.0(15)
C1-C3	141.9(5)	143.8(8)	141.1(19)	C8-N4-C4	117.7(3)	116.6(4)	117.2(13)
C1-N2	136.4(4)	134.8(7)	138.4(17)	N1-C7-N2	172.6(4)	173.2(6)	170.2(19)
C4-N4	135.4(4)	137.3(7)	133.0(17)	N3-C8-N4	174.6(4)	173.2(6)	173.5(18)
N2-C7	132.1(5)	133.3(8)	132.9(22)				
N4-C8	133.9(5)	132.5(8)	138.3(21)				
C7-N1	115.5(5)	116.6(9)	114.3(22)				
C8-N3	114.6(5)	114.7(8)	109.7(19)				

Tab. 6. Kürzeste intermolekulare Abstände, transversale (B) und laterale Verschiebungen (L) [pm] zwischen den Atomen der Iminodoppelbindung und dem Cyclohexadienring benachbarter DCNQI-Moleküle in TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I) (Bezeichnung s. Abb. 9)

X	Cl	Br	I	TTF/DCNQI x 2 H ₂ O
a1	318.8	319.5	323.0	315.9
a2	326.8	327.6	330.3	337.2
a3	324.9	325.2	329.1	319.7
a4	328.5	328.3	332.1	333.7
a5	325.5	328.9	334.1	315.5
B	190.0	191.6	197.0	199.0
L	-67.2	-61.6	-35.6	13.0

wie zwischen den Ringkohlenstoffatomen in 3- und 6-Stellung (Abstände a5 in Tab. 6, Abb. 9). Zwischen dem Chlor- und dem Brom-substituierten Komplex ist anhand dieser Abstände kein signifikanter Unterschied festzustellen. Dagegen sind die Abstände im Iod-substituierten Komplex im Mittel um 4–5 pm länger. Diese Differenz ist auf die Größe des Iod-Substituenten zurückzuführen, dessen Raumbedarf eine stärkere Annäherung der Acceptoren verhindert.

Die Stellung der Acceptoren zueinander in den Dimeren unterscheidet sich geringfügig von der in den Radikalanionensalzen und auch in dem CT-Komplex TTF/DCNQI · 2 H₂O gefundenen Art der Stapelung. In allen anderen Salzen erfolgt eine Verschiebung der DCNQIs so, daß der Kontakt zwischen dem Iminostickstoff und dem zur C≡N-Gruppe E-ständigen lateralen Ringkohlenstoffatom des Nachbar-

moleküls minimiert wird^{2,6}. Die Verschiebungen B und L kommen den berechneten Idealwerten B = 200 und L = 40 pm nahe^{2,4}.

In den Acceptorenpaaren der Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I) erfolgt die laterale Verschiebung B (Tab. 6) in die entgegengesetzte Richtung. Als Grund für dieses Verhalten kann angenommen werden, daß die Anordnung der Acceptoren durch die (Coulomb)-Wechselwirkungen zwischen Donor und Acceptor diktiert wird.

In den TTF-Paaren liegen die Moleküle praktisch deckungsgleich übereinander. Diese Anordnung wird sonst nur in Radikalsalzen des TTF mit einer Ladung q > 0.67 auf den TTF-Molekülen gefunden. [TTF]₃PtCl₆ q = 0.67, d = 350 pm⁷, [TTF]ClO₄ q = 1.0, d = 341 pm⁸; [TTF]Cl q = 1.0, d = 334 pm⁹. Mit zunehmendem q verringert sich in den Salzen von TTF der Abstand zwischen den Molekülebenen – entsprechend einem Gewinn an elektronischer Stabilisierung (= Bindungsenergie)^{10,11}. Deshalb ist aufgrund der kurzen Abstände zwischen den TTF-Dimeren (342–345 pm) mit einem Ladungstransfergrad q > 0.8 zu rechnen.

Die ionische Natur der Mixed-stack-Komplexe TTF/2-X-5-Me-DCNQI wird außerdem durch die Erniedrigung der C≡N-Valenzschwingung um 70 cm⁻¹ gegenüber dem freien Acceptor ausgedrückt. Eine solche Verschiebung tritt auch in den 1:1-Salzen des unsubstituierten DCNQI vom Typ [DCNQI]M (M = Li, Na, K, Rb) auf². Die Phasen mit getrennten Stapeln der TTF/2-X-5-Me-DCNQIs, für die aufgrund ihrer Leitfähigkeiten ein gebrochener Grad des

Ladungstransfers q zu erwarten ist, weisen demgegenüber eine nur um $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ erniedrigte $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz auf.

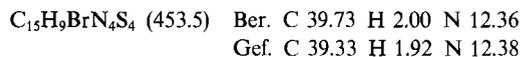
Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der zusätzlich P. E. ein Promotionsstipendium gewährte.

Experimenteller Teil

*Einkristalle des CT-Komplexes TTF/2-Cl-5-Me-DCNQI aus Tetrathiafulvalen und 2-Chlor-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin*: Man füllt ein durch G4-Glasfritten unterteiltes Dreikammergefäß nach Lit.¹²⁾ mit einer Lösung von 40.8 mg ($200\text{ }\mu\text{mol}$) 2-Chlor-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin¹³⁾ in Dichlormethan und einer Lösung von 40.8 mg ($200\text{ }\mu\text{mol}$) Tetrathiafulvalen in Dichlormethan. Die mittlere Kammer wird mit reinem Dichlormethan aufgefüllt (Gesamtmenge 200 ml). Nach 21 d bei -25°C sind in der mittleren Kammer dunkelgelbe Flocken ausgefallen und schwarze, glänzende Quader von bis zu 3 mm Länge auskristallisiert. Man filtriert ab, wäscht mit Ether und trocknet. Die schwarzen Kristalle werden manuell von dem gelben Zersetzungsprodukt getrennt. 27.3 mg (33%) Tetrathiafulvalen-CT-Komplex mit 2-Chlor-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin (1:1), Schmp. 138°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2110\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1575 (C=N) , 1500 (C=C) . – Die Zusammensetzung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

*Einkristalle des CT-Komplexes TTF/2-Br-5-Me-DCNQI aus Tetrathiafulvalen und 2-Brom-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin*: Man verfährt wie voranstehend unter Einsatz von 49.8 mg ($200\text{ }\mu\text{mol}$) 2-Brom-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin³⁾. Nach 20 d bei -25°C sind in der mittleren Kammer schwarze, glänzende Quader von bis zu 5 mm Länge auskristallisiert. Man filtriert ab, wäscht mit Ether und trocknet. 42.8 mg (47%) Tetra-

thiafulvalen-CT-Komplex mit 2-Brom-*N,N'*-dicyan-5-methyl-1,4-benzochinondiimin (1:1), Schmp. 146°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1570 (C=N) , 1490 (C=C) , 1450 . – Die Zusammensetzung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.



*Einkristalle des CT-Komplexes TTF/2-I-5-Me-DCNQI aus Tetrathiafulvalen und *N,N'*-Dicyan-2-iod-5-methyl-1,4-benzochinondiimin*: Man verfährt wie voranstehend unter Einsatz von 59.2 mg ($200\text{ }\mu\text{mol}$), *N,N'*-Dicyan-2-iod-5-methyl-1,4-benzochinondiimin³⁾. Nach 12 d bei -25°C sind in der mittleren Kammer schwarze, glänzende Quader von bis zu 2 mm Länge auskristallisiert. Man filtriert, wäscht mit Ether und trocknet. 43.2 mg (43%) Tetrathiafulvalen-CT-Komplexe mit *N,N'*-Dicyan-2-iod-5-methyl-1,4-benzochinondiimin (1:1), Schmp. 138°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2100\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1565 (C=N) , 1490 (C=C) . – Die Zusammensetzung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Kristallstrukturanalysen: An geeigneten Einkristallen von TTF/2-X-5-Me-DCNQI (X = Cl, Br, I) konnten die in Tab. 2 aufgeführten Gittermetriken bestimmt werden. Zur Datensammlung mit einem Nicolet-P2₁-Diffraktometer ist mit graphitmonochromatisierter Cu-K α -Strahlung im $\Theta/2\Theta$ -Scan die in Tab. 2 angegebene Zahl von Reflexen vermessen worden. Nach Untergrundkorrektur, empirischer Adsorptionskorrektur und Mittelung symmetrieäquivalenter Beobachtungen verblieben die aufgeführten unabhängigen Reflexe. Ein Strukturmodell wurde in allen Fällen mit direkten Methoden (SHELXTL¹⁴⁾) gefunden. Die Strukturverfeinerung ergab unter Freigabe aller Orts- und Temperaturparameter aller Nichtwasserstoffatome die in Tab. 2 aufgeführten R-Faktoren. Zwischen dem 2-Halogen- und 5-Methylkohlenstoffatom wurde eine Unordnung entdeckt. Die zugehörigen Atomlagen sind mit Hilfe des

Tab. 7. Atompositionen ($\times 10^4$) und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von TTF/2-Cl-5-Me-DCNQI, in Klammern die Standardabweichungen

	x	y	z	U
Cl(1)	-2266(1)	201(2)	1640(1)	73(1)
C(9 ¹)	-2266(1)	201(2)	1640(1)	73(1)
Cl(1 ¹)	-5628(1)	3056(2)	-870(1)	59(1)
C(9)	-5628(1)	3056(2)	-870(1)	59(1)
C(1)	-3986(3)	2106(4)	1185(2)	46(1)
C(2)	-3202(3)	919(5)	966(2)	47(1)
C(3)	-4746(3)	2754(4)	589(2)	45(1)
C(4)	-4004(3)	1011(4)	-390(2)	43(1)
C(5)	-3220(3)	398(5)	207(2)	47(1)
C(6)	-4762(3)	2247(4)	-175(2)	44(1)
N(1)	-5305(3)	4433(5)	2493(2)	66(1)
C(7)	-4695(4)	3577(5)	2199(2)	53(2)
N(2)	-3944(3)	2554(4)	1955(2)	55(1)
N(3)	-2722(3)	-1540(5)	-1574(2)	67(1)
C(8)	-3323(3)	-602(5)	-1345(2)	50(2)
N(4)	-4060(3)	516(4)	-1147(2)	50(1)
S(1)	224(1)	2399(1)	981(1)	55(1)
S(2)	-1261(1)	5010(1)	1347(1)	55(1)
S(3)	-2252(1)	5075(1)	-482(1)	58(1)
S(4)	-864(1)	2346(1)	-812(1)	56(1)
C(10)	295(3)	3061(5)	1940(2)	55(1)
C(11)	-378(3)	4261(5)	2100(2)	55(2)
C(12)	-821(3)	3699(4)	650(2)	44(1)
C(13)	-1267(3)	3701(4)	-128(2)	47(1)
C(14)	-2388(3)	4299(6)	-1419(2)	61(2)
C(15)	-1757(3)	3055(5)	-1564(2)	58(2)

Tab. 8. Atompositionen ($\times 10^4$) und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von TTF/2-Br-5-Me-DCNQI, in Klammern die Standardabweichungen

	x	y	z	U
Br(1)	-2203(1)	249(2)	1704(1)	73(1)
C(9 ¹)	-2203(1)	249(2)	1704(1)	73(1)
Br(1 ¹)	-5709(1)	3075(2)	-937(1)	58(1)
C(9)	-5709(1)	3075(2)	-937(1)	58(1)
C(1)	-4024(5)	2126(7)	1187(3)	50(2)
C(2)	-3216(5)	963(7)	961(3)	52(2)
C(3)	-4773(4)	2750(7)	564(3)	45(2)
C(4)	-4007(4)	1015(7)	-375(3)	46(2)
C(5)	-3231(4)	448(7)	216(3)	46(2)
C(6)	-4779(4)	2253(6)	-175(3)	45(2)
N(1)	-5355(4)	4462(7)	2496(3)	69(2)
C(7)	-4755(5)	3584(8)	2202(4)	57(2)
N(2)	-3997(4)	2577(6)	1949(3)	57(2)
N(3)	-2721(4)	-1509(7)	-1555(3)	67(2)
C(8)	-3311(5)	-567(7)	-1326(3)	51(2)
N(4)	-4055(4)	516(6)	-1145(3)	51(2)
S(1)	257(1)	2414(2)	965(1)	54(1)
S(2)	-1218(1)	4992(2)	1345(1)	55(1)
S(3)	-2244(1)	5042(2)	-475(1)	58(1)
S(4)	-863(1)	2337(2)	-825(1)	55(1)
C(10)	333(5)	3085(7)	1935(3)	56(2)
C(11)	-336(5)	4266(7)	2092(3)	51(2)
C(12)	-786(4)	3704(7)	647(3)	46(2)
C(13)	-1255(4)	3682(7)	-116(3)	50(2)
C(14)	-2404(5)	4280(8)	-1413(3)	62(2)
C(15)	-1777(5)	3057(7)	-1570(4)	59(2)

Tab. 9. Atompositionen ($\times 10^4$) und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von TTF/2-I-5-Me-DCNQI, in Klammern die Standardabweichungen

	x	y	z	U
I(1)	-2174 (1)	263 (3)	1782 (1)	84 (1)
C(9')	-2174 (1)	263 (3)	1782 (1)	84 (1)
I(1')	-5778 (3)	3082 (4)	-995 (2)	75 (1)
C(9)	-5778 (3)	3082 (4)	-995 (2)	75 (1)
C(1)	-4093 (14)	2175 (19)	1161 (9)	58 (7)
C(2)	-3273 (12)	1048 (21)	965 (9)	59 (7)
C(3)	-4841 (13)	2790 (20)	573 (7)	48 (6)
C(4)	-4055 (12)	1039 (20)	-409 (9)	55 (7)
C(5)	-3294 (13)	566 (20)	211 (9)	60 (7)
C(6)	-4812 (11)	2287 (20)	-195 (10)	62 (7)
N(1)	-5451 (13)	4385 (20)	2459 (8)	80 (7)
C(7)	-4850 (16)	3578 (27)	2165 (10)	70 (9)
N(2)	-4089 (11)	2577 (18)	1948 (8)	70 (6)
N(3)	-2713 (12)	-1453 (20)	-1529 (7)	76 (7)
C(8)	-3278 (14)	-556 (24)	-1326 (9)	59 (7)
N(4)	-4056 (10)	554 (17)	-1151 (7)	61 (6)
S(1)	290 (3)	2402 (5)	932 (2)	59 (2)
S(2)	-1141 (3)	4988 (5)	1333 (2)	60 (2)
S(3)	-2210 (3)	5024 (6)	-458 (2)	67 (2)
S(4)	-868 (3)	2326 (5)	-836 (2)	60 (2)
C(10)	390 (12)	3069 (20)	1899 (8)	56 (6)
C(11)	-268 (12)	4263 (21)	2091 (9)	62 (7)
C(12)	-729 (11)	3692 (17)	620 (7)	45 (6)
C(13)	-1220 (11)	3687 (18)	-123 (8)	51 (6)
C(14)	-2433 (13)	4327 (23)	-1383 (10)	61 (7)
C(15)	-1838 (13)	3082 (25)	-1516 (11)	78 (8)

„Freie-Variable“-Konzepts in SHELXTL verfeinert worden. Dabei ergaben sich die in Tab. 7–9 aufgelisteten Atompositionen. Eine Verfeinerung der gekoppelten Populationsparameter für eine Ringposition führte für $X = \text{Cl}$ zu dem Verhältnis 50:50. Abweichungen

für $X = \text{Br, I}$ von diesem Wert werden Unzulänglichkeiten bei der Verfeinerung zugeschrieben und dürfen daher als nicht signifikant angesehen werden¹⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

TTF/2-Cl-5-Me-DCNQI: 110375-31-0 / TTF/2-Br-Me-DCNQI: 110375-32-1 / TTF/2-I-5-Me-DCNQI: 110375-33-2

- 1) LV. Mitteilung: A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, E. Hädicke, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2001, voranstehend.
- 2) P. Erk, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1989.
- 3) A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 997.
- 4) 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.
- 5) M. J. S. Dewar Research Group, AMPAC, *Austin Method 1 Package*, QCPE 527, University of Texas, Austin, 1986.
- 6) R. Kato, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5224, and literature cited therein; S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 395; P. Erk, S. Hünig, *Adv. Mater.* **3** (1991) 225.
- 7) K. Ueyama, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **112** (1986) 135.
- 8) K. Yakushi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Ikemoto, *Acta Crystallogr., Sec. B*, **36** (1980) 358.
- 9) B. A. Scott, S. J. La Placa, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6631.
- 10) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 627.
- 11) J. P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1262.
- 12) M. L. Kaplan, *J. Cryst. Growth* **33** (1976) 161.
- 13) A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.
- 14) G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm-Paket, Universität Göttingen, 1983.
- 15) Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren, der Atompositionen sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren 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.

[60/91]