1:1-Salze des organischen Donors Tetra(methylthio)tetrathiafulvalen und Bis(maleonitrildithiolato)-Komplexen: (TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ und (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻

1:1 Salts of the Organic Donor Tetra(methylthio)tetrathiafulvalene and Bis(maleonitriledithiolate) Complexes:

(TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ and (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻

Karl Brunn, Helmut Endres* und Johannes Weiss**

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

Z. Naturforsch. **42b**, 1222–1226 (1987); eingegangen am 1. Juni 1987

Radical Cation Salt, Structure

(TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ and (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻ {TTM-TTF = Tetra(methylthio)tetrathiafulvalene, mnt = maleonitriledithiolate} were obtained as products of the reactions of TTM-TTF with [Et₄N][Ni(mnt)₂] and [Et₄N][Pt(mnt)₂].

(TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ is triclinic, P1, *a* = 7.650(2), *b* = 9.671(3), *c* = 9.846(4) Å, *α* = 103.47(3)°, *β* = 101.76(3)°, *γ* = 91.73(3)°, *V* = 691 Å³, *Z* = 1, *d_c* = 1.75 g cm⁻³. For the isomorphous (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻ *a* = 7.749(2), *b* = 9.684(4), *c* = 9.883(3) Å, *α* = 103.31(2)°, *β* = 102.54(2)°, *γ* = 91.43(3)°, *V* = 702 Å³, *Z* = 1, *d_c* = 2.04 g cm⁻³. The structures consist of mixed stacks of the organic radical cations and of bis(maleonitriledithiolato)metal(III) anions.

Einleitung

Wir untersuchen die Möglichkeit, den organischen Donor Tetra(methylthio)tetrathiafulvalen „TTM-TTF“ auf chemischem Wege zu oxidieren, um Radikalkationsalze mit elektrischer Leitfähigkeit zu erhalten.

TTM-TTF ist in seinem S-Gerüst baugleich mit Bis(ethylendithiolo)tetrathiafulvalen, „BEDT-TTF“, von dem bereits supraleitende Radikalkationsalze, mit [AuI₂]⁻ und Polyhalogeniden als Gegenionen, dargestellt wurden [1–4]. Im Gegensatz zu diesem weist es jedoch eine größere Flexibilität des Gesamtmolekülgerüsts auf.

Die Darstellung des Donors, seine Struktur sowie charge-transfer-Verbindungen mit organischen Akzeptoren wurden beschrieben [5–10]. Unser Interesse gilt dem Verhalten des Donors gegenüber Oxidantien, wie Metallkationen und Komplexen mit Zentralatomen höherer Oxidationsstufen. Frühere Mitteilungen beschrieben ein Tribromidsalz [11] und Reaktionsprodukte des Donors mit HgI₂ [12] und CuCl₂ [13]. Gegenstand dieser Arbeit sind die Umsetzungen von TTM-TTF mit Maleonitrildithiolat-

komplexen des Nickels und des Platins, [M(mnt)₂]⁻, die leicht zum [M(mnt)₂]⁻ reduziert werden können [14].

Experimentelles

Äquimolare Mengen der Reaktionspartner TTM-TTF (Fa. Kasei Kogyo, Tokyo) und [Et₄N][Ni(mnt)₂] bzw. [Et₄N][Pt(mnt)₂] (hergestellt nach Billig [15]) wurden getrennt in Acetonitril („Uvasol“, Merck, Darmstadt) in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf R.T. zusammengegeben. Nach einigen Tagen kristallisierten die Titelverbindungen, neben unverändertem Donor und reduziertem [Et₄N][M(mnt)₂], in Form schwarzer Säulen.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten beider Verbindungen. Gitterkonstanten wurden aus Einstellwinkeln von je 25 Reflexen erhalten. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex-R3-Diffraktometer mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung (θ-2θ-scan). Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, einschließlich einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ-scans). Die Struktur der Ni-Verbindung wurde mittels Patterson- und Fouriersynthesen bestimmt und die Parameter nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer den H-Atomen, die zusammen mit den zugehörigen C-Atomen als gesamte Methylgruppen und einem allgemeinen isotropen U verfeinert wurden. Die Pt-Verbindung ist mit der Ni-Verbindung isomorph. Es konnten daher direkt die

* Derzeitige Anschrift: Henkel KGaA, TFC-Anorganische Chemie, Henkelstraße, D-4000 Düsseldorf.

** Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Weiss.

Tab. I. Kristallographische Daten von (TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ und (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻.

	Ni	Pt
Kristallgröße (mm)	0,06×0,11×0,57	0,11×0,14×0,55
<i>a</i> (Å)	7,650(2)	7,749(2)
<i>b</i> (Å)	9,971(3)	9,684(4)
<i>c</i> (Å)	9,846(4)	9,883(3)
α (°)	103,47(3)	103,31(2)
β (°)	101,76(3)	102,54(2)
γ (°)	91,73(3)	91,43(3)
<i>V</i> (Å ³)	691	702
<i>Z</i>	1	1
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>D_r</i> (g cm ⁻³)	1,75	2,04
μ (cm ⁻¹)	15,92	61,25
min., max. 2 θ (°)	3–60	3–60
Mögliche unabh. Reflexe	4033	4098
Beobachtete Reflexe [I>2,5 σ (I)]	2453	3294
<i>R</i> (<i>R_w</i>)	0,026 (0,026)	0,033 (0,031)
Parameterzahl	167	167

Lageparameter der Ni-Verbindung eingesetzt und in der angegebenen Weise verfeinert werden. Alle Rechnungen wurden auf einer NOVA 3 mit dem SHELXTL-Programm [16] durchgeführt. Tab. II und III enthalten die Atomkoordinaten. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52482, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten (×10⁴) und Temperaturfaktoren (Å²×10³) des (TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Ni	0	0	0	37(1)
S(1)	– 491(1)	1282(1)	–1536(1)	46(1)
S(2)	1797(1)	1647(1)	1535(1)	45(1)
S(3)	6736(1)	1758(1)	1500(1)	36(1)
S(4)	4491(1)	1029(1)	8237(1)	34(1)
S(5)	1240(1)	–2648(1)	5410(1)	44(1)
S(6)	2597(1)	447(1)	5121(1)	42(1)
C(7)	2643(4)	–1422(3)	6817(3)	32(1)
C(6)	3186(4)	– 97(3)	6704(3)	31(1)
C(2)	1883(4)	2974(4)	649(4)	40(1)
C(9)	3795(5)	2165(4)	5569(4)	49(1)
C(5)	4516(4)	– 167(3)	9294(3)	31(1)
C(1)	867(4)	2812(4)	– 702(4)	40(1)
C(4)	909(5)	3917(4)	–1456(4)	47(1)
C(8)	2456(5)	–4227(3)	5294(4)	47(1)
C(3)	3045(5)	4240(4)	1355(4)	53(1)
N(1)	932(5)	4779(4)	–2063(4)	68(2)
N(2)	3980(5)	5227(4)	1906(4)	84(2)

Tab. III. Atomkoordinaten (×10⁴) und Temperaturfaktoren (Å²×10³) des (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Pt	0	0	0	42(1)
S(1)	– 464(2)	1372(1)	–1603(1)	52(1)
S(2)	1871(2)	1767(1)	1579(1)	52(1)
S(3)	3319(1)	–1771(1)	8486(1)	41(1)
S(4)	4488(1)	1022(1)	8235(1)	40(1)
S(5)	1272(2)	–2645(1)	5402(1)	51(1)
S(6)	2601(2)	447(1)	5121(1)	51(1)
C(7)	2667(5)	–1417(4)	6816(4)	36(1)
C(6)	3197(5)	– 100(4)	6695(4)	37(1)
C(2)	1912(6)	3042(5)	639(5)	49(2)
C(9)	3776(7)	2167(5)	5582(5)	58(2)
C(5)	4539(5)	– 169(4)	9295(4)	36(1)
C(1)	901(6)	2876(5)	– 717(5)	48(2)
C(4)	950(7)	3969(6)	–1469(5)	55(2)
C(8)	2477(7)	–4210(5)	5286(6)	57(2)
C(3)	3055(7)	4309(5)	1327(6)	61(2)
N(1)	979(7)	4832(6)	–2068(6)	78(2)
N(2)	3961(8)	5309(6)	1878(6)	95(2)

U_{eq} = 1/3 der Spur der orthogonalisierten Matrix.

Strukturbeschreibung und Diskussion

In den beiden Verbindungen, (TTM-TTF)⁺[Ni(mnt)₂]⁻ und (TTM-TTF)⁺[Pt(mnt)₂]⁻, trägt der Donor die Ladung +1. Dies kann sowohl aus dem Verhältnis der ladungsempfindlichen Bindungslängen S(3)–C(5)/C(5)–C(5b) des Donors [11], als auch aus der Übereinstimmung der Bindungsabstände und -winkel im [M(mnt)₂]⁻-Anion der Titelverbindungen und im Anion des [Et₄N][M(mnt)₂] [14] geschlossen werden. Oxidationsmittel ist der Dithiolato-Komplex; er kristallisiert jedoch nicht in der reduzierten Form, sondern unverändert als [M(mnt)₂]⁻-Anion mit dem TTM-TTF⁺-Kation.

Abb. 1 und 2 zeigen die Numerierungsschemata für Radikalkation und Anion. Bindungslängen und relevante Winkel sowie intermolekulare Abstände sind in der Tab. IV enthalten. Metallatom und Schwerpunkt des Donors besetzen spezielle Lagen auf den Symmetriezentren 0,0,0 für Ni, bzw. Pt, und ½,0,0 für den Schwerpunkt des Donors. Dadurch ergeben sich gemischte Stapel entlang der *a*-Achse, wobei Metallatom und Zentrum des Donors im Abstand 3,82 Å für die Nickel- und 3,87 Å für die Platinverbindung übereinander liegen. Wie Abb. 3 erkennen läßt, sind die Moleküle etwas gegeneinander verdreht, wodurch die S...S-Abstände im Stapel 3,78 Å bis 3,87 Å bei der Nickelverbindung und

Abb. 1. Das $(\text{TTM-TTF})^+$ -Radikalkation mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

Abb. 2. Das Bis(maleonitrildithiolat)metall(III)-Anion mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

3,74 Å bis 4,00 Å bei der Platinverbindung betragen. Durch die Anordnung der gemischten Stapel in der *b, c*-Ebene (s. Abb. 3 und 4) ergeben sich S...S-Kontakte zwischen Kation und Anion, die mit 3,55 Å für die Nickel- und 3,53 Å für die Platinver-

bindung unterhalb des van der Waals-Abstandes von 3,7 Å [17] liegen.

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk finanziell gefördert.

Tab. IV. Bindungsabstände (Å), relevante Bindungswinkel (°) und intermolekulare Abstände (Å) für (TTM-TTF)⁺[M(mnt)₂][−].

	M = Ni	M = Pt			
M–S(2)	2,147(1)	2,265(1)	C(1)–C(4)	1,439(6)	1,431(8)
M–S(1)	2,153(1)	2,269(1)	C(2)–C(1)	1,368(4)	1,368(6)
S(1)–C(1)	1,714(3)	1,716(4)	C(7)–C(6)	1,371(5)	1,369(6)
S(2)–C(2)	1,718(4)	1,711(6)	C(4)–N(1)	1,135(6)	1,133(9)
S(3)–C(5)	1,715(3)	1,723(4)	C(3)–N(2)	1,130(5)	1,133(7)
S(4)–C(5)	1,724(4)	1,724(5)	S(1)–M–S(2)	92,4(1)	89,9(2)
S(5)–C(8)	1,805(4)	1,794(5)	S(2)–M–S(1b)	87,6(1)	90,1(1)
S(6)–C(9)	1,789(4)	1,791(5)	M–S(1)–C(1)	103,3(1)	102,5(2)
C(2)–C(3)	1,435(5)	1,433(6)	M–S(2)–C(2)	103,4(1)	102,9(1)
C(5)–C(5b)	1,393(3)	1,380(7)	S(3)–C(5)–C(5b)	123,1(4)	123,0(5)
S(3)–C(7)	1,737(3)	1,733(4)	S(4)–C(5)–C(5b)	121,2(3)	121,6(4)
S(4)–C(6)	1,736(3)	1,738(3)	S(6)–S(1b)	3,552(3)	3,531(3)
S(5)–C(7)	1,740(3)	1,747(3)	S(1b)–S(4i)	3,797(3)	3,883(3)
S(6)–C(6)	1,737(3)	1,731(5)	S(2b)–S(3ib)	3,869(3)	4,009(4)
			S(1)–S(4ib)	3,874(3)	3,896(4)
			S(2)–S(3i)	3,785(3)	3,742(3)

Symmetriecode: b) $-x, -y, -z$.

Symmetriecode: i) $1-x, -y, 1-z$.

Abb. 3. Projektion entlang der *a*-Achse. Symmetriecode: i) $1-x, -y, 1-z$. Darstellung der S...S-Kontakte im Stapel und zwischen Stapeln.

Abb. 4. Perspektivische Darstellung zweier gemischter Stapel. Darstellung der S...S-Kontakte im Stapel und zwischen Stapeln.

- [1] E. B. Yagubskii, I. F. Shegolev, V. N. Lankhin, P. S. Konovich, A. K. Kartsovnik, A. V. Zvarykina und L. I. Buravov, *Zh. Ehsp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* **39**, 12 (1984).
- [2] J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson und G. W. Cabtree, *Inorg. Chem.* **23**, 2558 (1984).
- [3] a) H. Schwenk, F. Gross, C. P. Heidmann, K. Andres, D. Schweitzer und H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 329 (1985);
b) H. Schwenk, C. P. Heidmann, F. Gross, E. Hess, K. Andres, D. Schweitzer und H. J. Keller, *Phys. Rev. B* **31**, 3138 (1985).
- [4] E. Amberger, H. Fuchs und K. Polborn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 968 (1985).
- [5] P. R. Moses und J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 945 (1974).
- [6] M. Mizuno, A. F. Garito und M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 18.
- [7] Y. N. Kreitersberga und O. Y. Neiland, *Zh. Org. Khim.* **21**, 2009 (1985).
- [8] G. C. Papavassiliou, *Chem. Scripta* **25**, 167 (1985).
- [9] P. Wu, T. Mori, T. Enoki, K. Imaeda, G. Saito und H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 127 (1986).
- [10] C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito und H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2272 (1985).
- [11] H. Endres, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1437 (1986).
- [12] H. Endres, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1351 (1986).
- [13] H. Endres, *Z. Naturforsch.* **42b**, 5 (1987).
- [14] A. Kobayashi und Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2650 (1977).
- [15] E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **3**, 663 (1964).
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*. An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data. Universität Göttingen (FRG) (1983).
- [17] L. Pauling, „Die Natur der chemischen Bindung“, S. 245, Verlag Chemie, Weinheim (1962).