

# Kristallstruktur und Leitfähigkeit eines neuen Charge-Transfer-Komplexes aus *N,N'*-Dicyan-1,4-naphthochinondiimin und Tetrathiafulvalen

Von Alexander Aumüller, Erich Hädicke, Siegfried Hünig\*, Albin Schätzle und Jost Ulrich von Schütz

Die Entdeckung hoher elektrischer Leitfähigkeit am CT-Komplex **3** aus Tetracyanquinodimethan (TCNQ) **1** und Tetrathiafulvalen (TTF) **2**<sup>[1]</sup> hat Synthese und Studium zahlreicher Varianten ausgelöst<sup>[2]</sup>. Neben der Einführung von Substituenten in **1** und **2** wurden im Donor **2** auch die Heteroatome (S → Se) ausgewechselt, während die Acceptoren stets die Gruppen =C(CN)<sub>2</sub> beibehielten. Die Synthese einer neuen Klasse chinoider Acceptoren, in denen die Gruppen =C(CN)<sub>2</sub> durch =N-CN ersetzt sind<sup>[3]</sup>, ermöglicht den Aufbau neuer CT-Komplexe mit potentieller Leitfähigkeit (vgl. Tabelle 1).

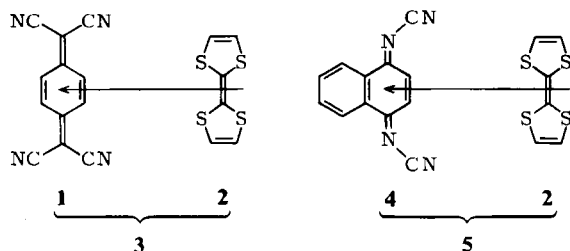


Tabelle 1. Vergleich von **3** mit **5**.

	<b>3</b>	<b>5</b>
Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	192–652 [1a]	25
Abstände im Stapel [pm]	317/347 [7]	329/353
kleinste Abstände zwischen den Stapeln [pm]	320 [7]	318, 324
Winkel zwischen Acceptor- und Donorebenen [°]	58,5 [7]	9

Als erstes Beispiel beschreiben wir den CT-Komplex **5**<sup>[4]</sup> aus **2** und *N,N'*-Dicyan-1,4-naphthochinondiimin **4**<sup>[3]</sup>, der hohe Leitfähigkeit und ein ESR-Signal von ca.  $10^{-2}$  mol/mol ungepaarter Spins zeigt. Bezeichnenderweise bildet das zu **4** analoge Tetracyannaphthochinodimethan mit **2** keinen CT-Komplex, offenbar wegen der durch die Y-förmigen =C(CN)<sub>2</sub>-Gruppen erzwungenen Verdrillung. Diese Deformation entfällt in **4** wegen seiner *syn*-Konfiguration<sup>[3]</sup>. Damit erfüllt **5** die von Cowan et al.<sup>[5]</sup> aufgestellten Regeln für metallische Leitfähigkeit von CT-Komplexen sowohl bei den Partnern, als auch, wie die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> zeigt, im Kristallgitter (Abb. 1).

**5** besteht aus getrennten, schrägen Stapeln von bei Raumtemperatur äquidistanten, nahezu planaren Donor- und Acceptor-einheiten. Da die Abstände in den Stapeln nur wenig größer als in **3**<sup>[7]</sup> sind, liegen auch hier Wechselwirkungen vor (Abstände der Einheiten in festem **2**: 362 pm<sup>[7]</sup>). Anders als in **3** weichen in **5** die Ebenen der Moleküle in Donor- und Acceptorstapeln nur wenig voneinander ab. Als Ursache kommt eine Wechselwirkung zwischen den negativ polarisierten N-Atomen des Acceptors **4** und den positiv polarisierten S-Atomen des Donors

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. A. Aumüller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. E. Hädicke (Kristallstrukturanalyse)  
Ammoniaklabor der BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

Dr. J. U. von Schütz, Dipl.-Phys. A. Schätzle (physikalische Messungen)  
Physikalisches Institut der Universität (Teil 3)  
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

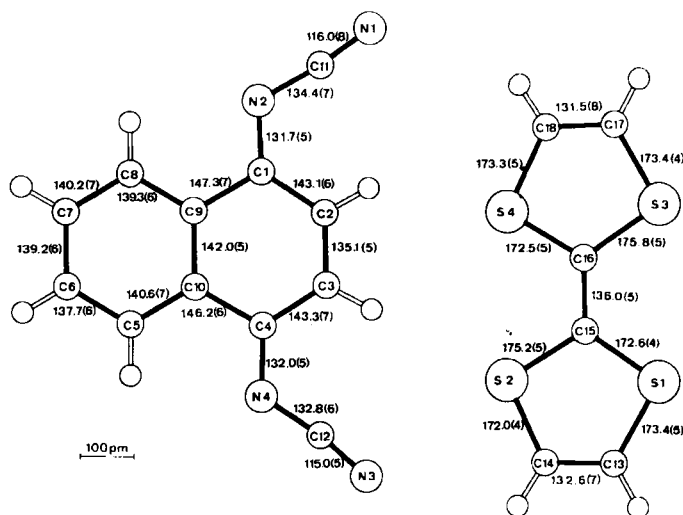


Abb. 1. Bindungslängen [pm] von **4** und **2** in kristallinem **5**.

**2** in Frage, da zwischen diesen die kürzesten Stapelabstände bestehen. Dabei sind die beiden terminalen N-Atome eines Acceptor-moleküls **4** mit den S-Atomen zweier benachbarter Donormoleküle **2** so koordiniert, daß die Stapel im Kristall Links- und Rechtshelices bilden (Abb. 2). Die *syn*-Konfiguration von **4** und die „Inaktivität“ der

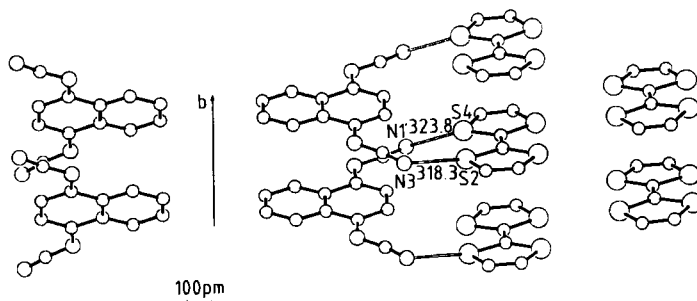


Abb. 2. Intermolekulare Kontakte in kristallinem **5** [pm].

unsubstituierten Hälfte des Naphthalingerüsts dürften die spezielle Anordnung der Stapel bewirken: Jeweils zwei parallele Reihen von **4**-Stapeln liegen „Rücken an Rück-

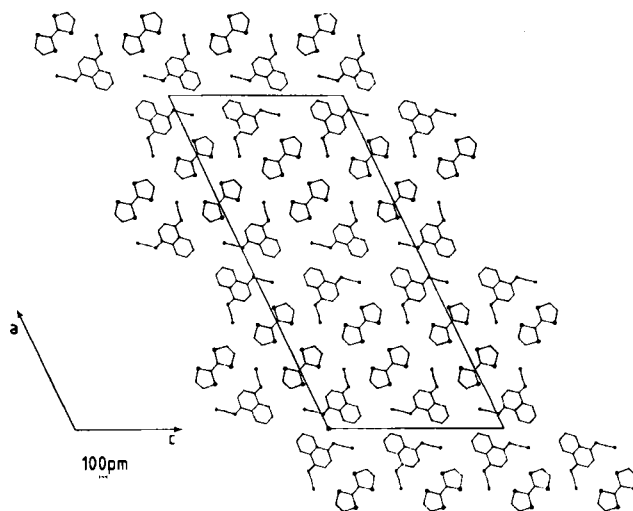


Abb. 3. *a/c*-Projektion des Kristallgitters von **5**.

ken“ vor; „auf der Vorderseite“ befinden sich zwei parallele Reihen von 2-Stapeln (Abb. 3).

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von **5** ist in Abbildung 4 aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt mit sinkender Temperatur bis zu einer Phasenübergangstemperatur  $T_c = 140$  K stetig an und fällt dann bis 50 K um mehrere Größenordnungen ab. Der Bereich oberhalb  $T_c$  wird metallischem Verhalten zugeordnet, der Bereich unterhalb  $T_c$  halbleitendem mit einer Aktivierung von 0.08 eV (Bandlücke 0.16 eV).

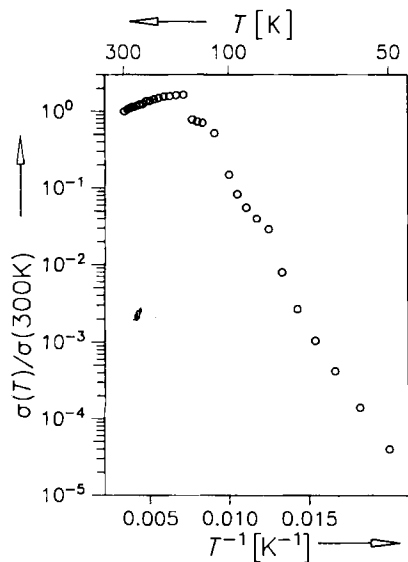


Abb. 4. Gleichstrom-Leitfähigkeit von **5**. Vierpunktmessung an dünnen Nadeln mit einkristallinen Bereichen.

Die Konzentration der mobilen Ladungsträger, die der Intensität des ESR-Signals entnommen werden konnte, ist mit ca.  $10^{-2}$  Spins/mol **5** im Einklang mit Werten ähnlicher Salze<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Februar 1984 [Z 724]

CAS-Registry-Nummern:  
**5**: 90343-29-6.

- [1] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125.
- [2] Übersichten: a) J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* 89 (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 519; b) P. Delhaes, G. Keryer, J. Gaultier, J. M. Fabre, L. Giral, *J. Chim. Phys.* 79 (1982) 299.
- [3] Vgl. A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 6.
- [4] Man erhält **5** durch Umsetzung von **4** mit **2** im Überschuss in heißem  $\text{CH}_3\text{CN}$  als schwarze, glänzende, bis 1 cm lange, an der Luft stabile Nadeln mit korrekten analytischen Daten.
- [5] D. O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D. R. Talham, T. O. Poehtler, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 86 (1982) 1.
- [6] **5**: Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 4605.8(34)$ ,  $b = 379.6(2)$ ,  $c = 2183.4(14)$  pm,  $\beta = 115.76(1)^\circ$ ,  $V = 3438.0 \times 10^3$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.586$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{ber}} = 50.9$  cm<sup>-1</sup>;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), 2220 beobachtete Reflexe, davon 1916 mit  $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.049$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50785, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 763.
- [8] D. Jerome, H. J. Schultz, *Adv. Phys.* 31 (1982) 4, 299.

## Peptidstrukturen der Alamethicin-Sequenz: Das C-terminale $\alpha/3_{10}$ -helicale Nonapeptid und zwei Pentapeptide entgegengesetzter $3_{10}$ -Helicität\*\*

Von Roland Bosch, Günther Jung\*, Heribert Schmitt,  
George M. Sheldrick und Werner Winter\*

Alamethicin und seine Analoga haben Modellcharakter für die Nervenreizleitung<sup>[1]</sup>. Spannungsabhängige ionophore Membranporenbildner vom Typ des Icosapeptid-Antibioticums Alamethicin enthalten mehrere, den Konformationsraum stark einschränkende  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure-Reste (Aib). Bei Oligopeptiden mit Aib-Resten wurde überwiegend eine Tendenz zur Bildung von  $\beta$ -Turns und  $3_{10}$ -helicalen Konformationen (Folge mehrerer  $\beta$ -Turns III) beobachtet<sup>[2]</sup>. Die Strukturen von Alamethicin<sup>[3]</sup> und einem N-terminalen Modell-Undecapeptid<sup>[4]</sup> sind jedoch  $\alpha$ -helical. Nach dem Flip-Flop-Gating-Modell<sup>[1]</sup> ist ein starrer, vorzugsweise  $\alpha$ -helicaler Dipol einzige Voraussetzung zur Porenbildung. So induzieren lipophile Peptidsegmente wie die Sequenzpolymere Boc-(L-Ala-Aib-L-Ala-Aib-L-Ala)<sub>n</sub>-OMe ( $n = 1-4$ ) und das Pentapeptid Boc-Aib-L-Ala-Aib-L-Ala-Aib-OMe **7** ebenfalls spannungsabhängige Membranporen, da sie in Lipiddoppelschichten konformationsstabile Helix-Dipole bilden<sup>[1b]</sup>.

- 1 Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OH
- 2 Z(Cl)-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe
- 3 Tos-Aib-Aib-Aib-Aib-Aib-OMe
- 4 Z-Aib-Aib-Aib-Aib-Aib-O<sup>t</sup>Bu
- 5 Boc-Leu-Aib-Pro-Val-Aib-OMe
- 6 Z-Aib-Aib-Aib-Val-Gly-OMe
- 7 Boc-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-OMe
- 8 Boc-Aib-Pro-Val-Aib-Val-OMe
- 9 Boc-Leu-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Glu(OBzl)-Gln-Pheol
- 10 Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-OBzl
- 11a Ac-Ala-Aib-Ala-OMe
- 11b Boc-Ala-Aib-Ala-OMe
- 12 Boc-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-Glu(OBzl)-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe

Schema 1. Aib-Peptide bekannter Struktur. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Z(Cl) = *p*-Chlorbenzyloxycarbonyl, Bzl = Benzyl, Pheol = L-Phenylalaninol. Alle chiralen Aminosäuren liegen in L-Konfiguration vor.

Im folgenden möchten wir interessante helicale Strukturen synthetischer Segmente natürlicher Membranporenbildner vorstellen: **1** mit  $3_{10}$ -Helix (N-terminale Alamethicin-Sequenz 2-6) und  $7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $3_{10}$ -Helix (N-terminale Suzukacillin-A-Sequenz 1-5)<sup>[2a]</sup> sowie die  $\alpha/3_{10}$ -helicale Struktur des C-terminalen Alamethicin-Nonapeptids 12-20 **9** (Schema 1).

Die Pentapeptide **1** und **7** (Abb. 1) bilden im Kristall  $3_{10}$ -Helices mit jeweils drei intramolekularen (4 $\rightarrow$ 1)-Wasserstoffbrückenbindungen. Während **7** eine *rechtsgängige*

[\*] Prof. Dr. G. Jung, Prof. Dr. W. Winter [†], Dr. R. Bosch, Dr. H. Schmitt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen  
Prof. Dr. G. M. Sheldrick  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

[†] Gegenwärtige Adresse: Forschungszentrum der Grünenthal GmbH, Zieglerstraße 6, D-5100 Aachen

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