

# 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 Tetracyanochinodimethan (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 Aczeptoren stets die Gruppen =C(CN)<sub>2</sub> beibehielten. Die Synthese einer neuen Klasse chinoider Acceptor, 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).

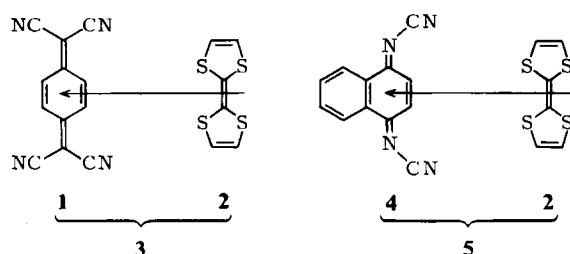


Tabelle 1. Vergleich von 3 mit 5.

	3	5
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

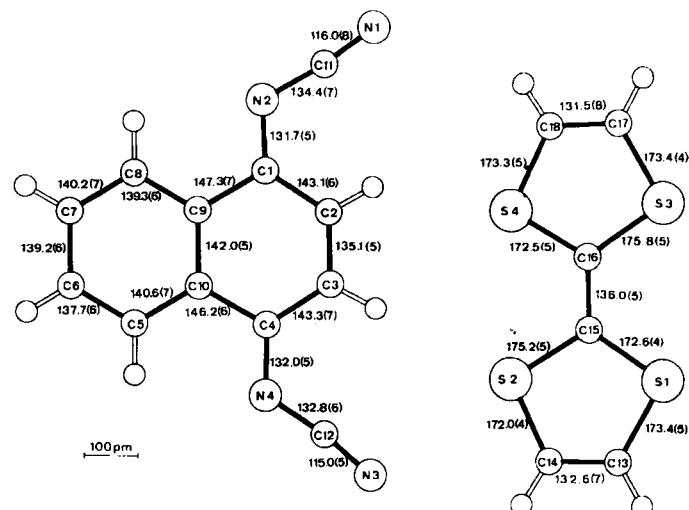


Abb. 1. Bindungslängen [pm] von 4 und 2 in kristallinem 5.

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 Donor-Moleküle 2 so koordiniert, daß die Stapel im Kristall Links- und Rechtshelices bilden (Abb. 2). Die *syn*-Konfiguration von 4 und die „Inaktivität“ der

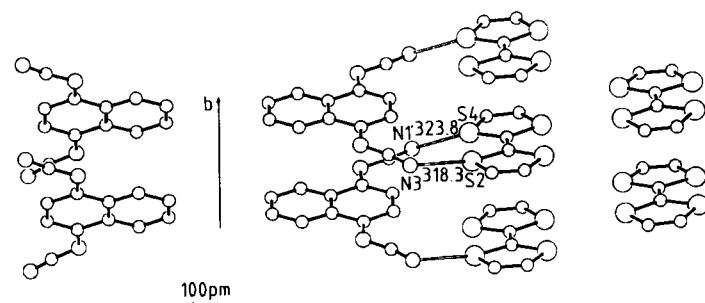


Abb. 2. Intermolekulare Kontakte in kristallinem 5 [pm].

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

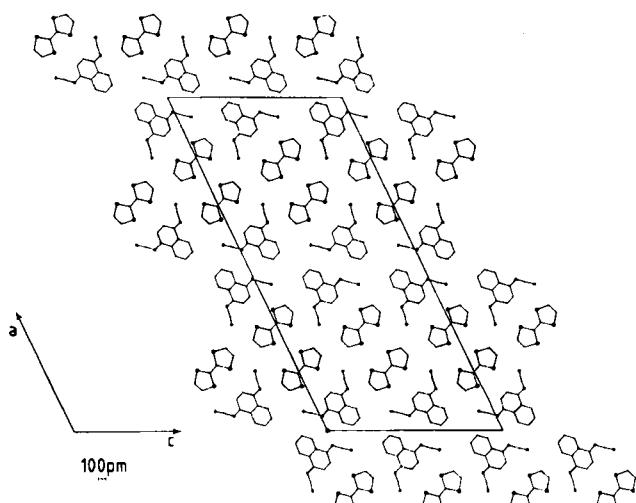


Abb. 3. a/c-Projektion des Kristallgitters von 5.

[\*] 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

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).

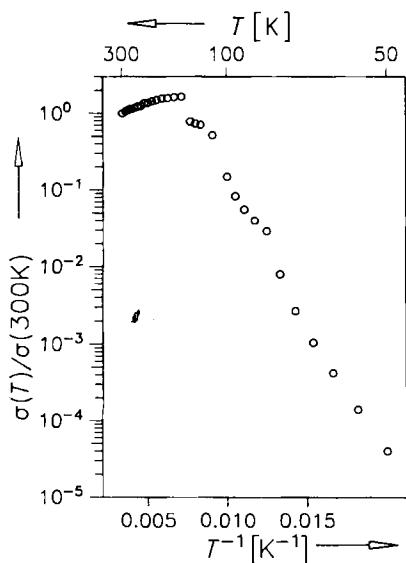


Abb. 4. Gleichstrom-Leitfähigkeit von **5**. Vierpunktmeßung an dünnen Nadeln mit einkristallinen Bereichen.

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>.

Ein 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. Hüning, *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. Poehler, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 86 (1982) 1.  
 [6] **5**: Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 4605.8(34)$  pm,  $b = 379.6(2)$  pm,  $c = 2183.4(14)$  pm,  $\beta = 115.76(1)$ °,  $V = 3438.0 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.586 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{ber}} = 50.9 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -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>[1b]</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-OtBu  
**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** ·  $2\text{H}_2\text{O}$  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 → 1)-Wasserstoffbrückenbindungen. Während **7** eine *rechte* *gängige*

[\*] 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.