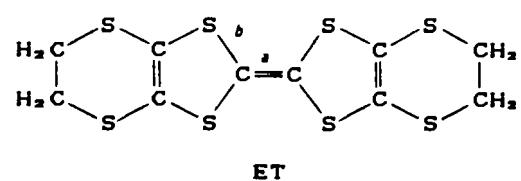


(ET)₂[Ni(SC(CN)=C(CN)S)₂]₂,
ein Radikalkationensalz von
Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen(ET)**

Von Walter Reith*, Kurt Polborn und Eberhard Amberger†

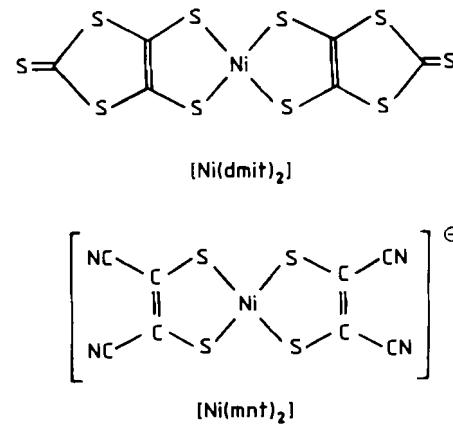
Nach der Entwicklung anorganischer Materialien mit drastisch höherer Sprungtemperatur T_c ^[1] lässt das große Interesse an organischen Metallen auch hier auf eine Steigerung der Sprungtemperatur hoffen. Seit der Entdeckung des ersten organischen Supraleiters (TMTSF)₂(PF₆)^[2] (TMTSF = Tetramethyltetraselenafulvalen) 1980 wurden viele Radikalkationensalze von Tetrathiafulvalen(TTF)-Derivaten synthetisiert^[3]. Der zur Zeit vielversprechendste Donor ist Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen ET, auch BEDT-TTF genannt, dessen Salze oft schon bei Normaldruck supraleitend werden. Zu diesen Salzen zählt der or-



ganische Supraleiter mit der höchsten bisher bekannten^[4,5] Sprungtemperatur, (ET)₂(I₃) mit $T_c = 8$ K^[4,5]. Interessant an Verbindungen (ET)_y(X)_z ist die große strukturelle Vielfalt und die unterschiedlichen ET-Ladungszustände^[6]. So-wohl das y/z-Verhältnis kann bei gleichem X unterschiedlich sein - für X=[ReO₄][⊖]: y=1, 2, 3; z=1, 2^[6]; für X=[TlCl₄][⊖]: y=1, 2; z=1^[7] - als auch die Struktur bei gleichem y/z-Verhältnis: α-, β-, γ-, δ-, t-, z-Phase von (ET)₂(I₃)^[5,8].

Hierfür spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Wegen der nicht in der Molekülebene liegenden Ethyleninheiten bildet ET keine Fläche-über-Fläche-Stapel, wie sie von anderen organischen Metallen mit planaren Donoren und/oder Aczeptoren bekannt sind. Die für ET typische Seite-an-Seite-Anordnung der Moleküle führt zu zweidimensionalen Schichten, die durch die Anionen getrennt sind. Dabei auftretende Schwefel-Schwefel-Kontakte sind für die Leitfähigkeit wichtig. Bisher wurden ET-Salze mit fast ausschließlich kleinen, symmetrischen, anorganischen Anionen hergestellt. Eine stärkere Einbeziehung der Anionen in den Leitungsmechanismus wäre wünschenswert und könnte eventuell zu einer Erhöhung der Dimensionalität führen. Ein vielversprechender Weg zur Synthese neuer Metalle und Supraleiter ist die Verwendung von Metallkomplexen als Anionen. (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ z. B. wird bei 1.7 kbar und 1.62 K supraleitend^[9].

Wir berichten hier über Synthese und Struktur von (ET)₂[Ni(mnt)₂]₂ (mnt = Malodinitrildithiolat). Aus einer Lö-



sung von ET und (nBu₄N)[Ni(mnt)₂] in 1,1,2-Trichlorethan wurden durch galvanostatische Oxidation schwarze, metallisch glänzende Plättchen von (ET)₂[Ni(mnt)₂] erhalten. Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1). Eine Verfeinerung unter Einbeziehung der Wasserstoffatome er gab einen R-Wert von 0.024^[18].

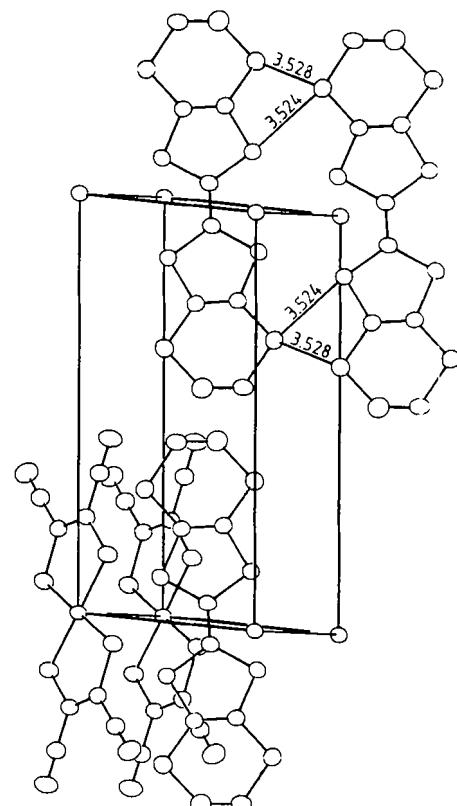


Abb. 1. A-C-Ansicht (70° um B gedreht) von (ET)₂[Ni(mnt)₂]₂. Um die Klarheit zu erhöhen, wurden einige Moleküle weggelassen. Sowohl die Kationen als auch die Anionen befinden sich auf Symmetriezentren.

Der Winkel zwischen den Molekülebenen von ET[⊖] und [Ni(mnt)₂][⊖] beträgt 49.77(3)°. Zwischen je zwei ET-Radikalkationen bestehen vier Schwefel-Schwefel-Kontakte; diese S-S-Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.70 Å) und mit 3.524 Å für den Abstand S_{Fünfring}-S_{Sechtring} sowie 3.528 Å für den Abstand S_{Sechtring}-S_{Sechring} nahezu gleich groß.

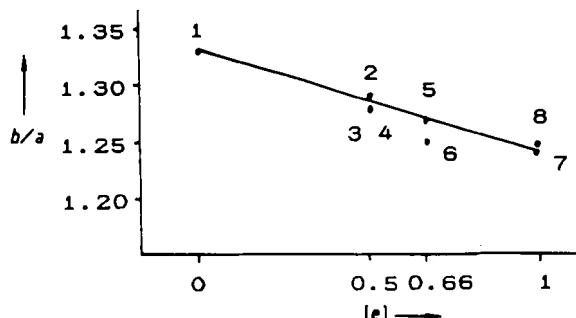
Die S-S-Abstände zwischen je zwei fast planaren [Ni(mnt)₂][⊖]-Ionen entsprechen mit 3.700 Å genau der Summe der van-der-Waals-Radien. Zwischen den Donor- und Acceptor-molekülen gibt es keine Schwefel-Schwefel-

[*] Dipl.-Chem. W. Reith, Dr. K. Polborn, Prof. Dr. E. Amberger †
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Für die Untersuchung auf Supraleitung danken wir Herrn Ralf Sieburger (Sektion Physik der Universität München).

[***] Anmerkung der Redaktion: Im Januar wurde berichtet, daß (ET)₂Cu(NCS)₂ eine Sprungtemperatur von 10.4 K aufweist: H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 55; siehe auch H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *ibid.* 1988, 463, und ferner K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, M. A. Beno, J. M. Williams, C. S. Cariss, G. W. Crabtree, M.-H. Whangbo, M. Evain, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 965.

Kontakte. Ein Vergleich von ET-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zeigt, daß die zentrale C=C-Bindung a mit zunehmender Oxidation länger und die Bindungen b zwischen diesen C-Atomen und den S-Atomen der Fünfringe kürzer werden. In Abbildung 2 ist das Verhältnis b/a gegen die Ladung des Kations für mehrere ET-Verbindungen aufgetragen. In neutralem ET ist die Bindung a 1.32 Å lang, in ET mit den Ladungen +0.5, +0.66 und +1 ca. 1.36, 1.37 bzw. 1.38 Å. Die entsprechenden Werte für die vier C-S-Bindungen sind gemittelt 1.76, 1.74, 1.73 bzw. 1.72 Å. Mit zunehmender Oxidation des Donors ET verringert sich also die Elektronendichte der zentralen C=C-Bindung.



Ab. 2. Verhältnis der Bindungslängen b und a als Funktion der Ladung $|e|$ von ET. Für b wurden die Mittelwerte der jeweiligen Bindungen benutzt. Die Nummern entsprechen folgenden Verbindungen: 1 = ET [12], 2 = (ET)₂[AuBr] [13], 3 = (ET)₂(BrICl) [14], 4 = (ET)₂(IBr)₂ [15], 5 = (ET)₂(NO₃)₂ [16], 6 = α -(ET)₂(ReO₄)₂ [17], 7 = (ET)₂TICl₄ [7], 8 = (ET)₂[Ni(mnt)₂]. Das Verhältnis b/a ist für 3 und 4 identisch.

Die Kristalle von (ET)₂[Ni(mnt)₂] sind bei 300 K isolierend; sie zeigen bei Normaldruck keinen Hinweis auf Supraleitung bis 1.7 K.

Experimentelles

ET [10] und (nBu₄N)₂[Ni(mnt)₂] [11] wurden wie beschrieben hergestellt. Elektrolytische Neutralisation: Neutrales ET (2.34 mmol L⁻¹) und (nBu₄N)₂[Ni(mnt)₂] (0.56 mmol L⁻¹) wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit einer Stromdichte von 1 μ A cm⁻² galvanostatisch oxidiert. Aus Trichlorethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Dichlormethan schieden sich nach einigen Tagen an Platinelektroden schwarze, rautenförmige Kristalle mit metallisch glänzenden Flächen (max. $2 \times 1 \times 0.5$ mm³) ab. Die Kristalle aus Trichlorethan haben die beste Qualität. Potentiostatische Oxidation ($U \approx 1.5$ V) in den gleichen Lösungsmitteln erbrachte nur schwarze, mikrokristalline Überzüge an den Elektroden. (ET)₂[Ni(mnt)₂] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit $a = 6.273(1)$, $b = 7.833(1)$, $c = 13.127(2)$ Å, $\alpha = 96.170(15)$, $\beta = 92.591(18)$, $\gamma = 96.218(16)$ °, $V = 636.4$ Å³. Auf Supraleitung wurde durch Messen der Wechselfeldsuszeptibilität geprüft.

Eingegangen am 16. Dezember 1987,
ergänzte Fassung am 5. Februar 1988 [Z 2541]

- [1] K. A. Müller, J. G. Bednorz, *Science (Washington)* 237 (1987) 1133; H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem. 100* (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574; siehe auch den Nobel-Aufsatz von Bednorz und Müller im ADVANCED-MATERIALS-Teil dieses Hefts.
- [2] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* 41 (1980) 95.
- [3] K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 79 (1982) 1; F. Gross, A. Schenk, K. Andres, F. Wudl, S. D. Cox, J. Brennan, *Phys. Rev. B* 20 (1984) 1282; J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Coppers, L. N. Hall, K. D. Carson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2558; J. M. Williams, K. Carneiro, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 29 (1985) 249.
- [4] V. A. Merkanov, E. E. Kostyuchenko, V. N. Lankhin, R. M. Lobhovskaya, R. P. Shibaeva, J. F. Sksghegolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 41 (1985) 146; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 158855 s.
- [5] D. Schweitzer, P. Bele, H. Brunner, K. J. Keller, E. Gogu, U. Haebelstein, J. Hennig, J. Klutz, R. Swietlik, H. J. Keller, *Z. Phys. B Condens. Matter* 67 (1987) 489.

- [6] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 357.
- [7] W. Reith, K. Polborn, E. Amberger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] R. B. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 361; E. B. Yagubskii, J. F. Sksghegolev, V. N. Lankhin, L. J. Borovov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 39 (1984) 12; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 113119 x; P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schultz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* 57 (1986) 93; C. P. Heidmann, K. Andres, H. Veith, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *ibid.* 57 (1986) 161; K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helberg, H. J. Keller, H. W. Schäfer, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 45.
- [9] M. Bousseau, L. Valade, J.-P. Legros, P. Cassou, M. Garbauskas, L. V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1908.
- [10] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 18.
- [11] G. Blähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1771; *ibid.* 90 (1957) 438; A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1227.
- [12] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 301.
- [13] A. Ugawa, K. Yakushi, H. Kuroda, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1986, 1875.
- [14] J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 695.
- [15] H. Endres, H. J. Keller, D. Schweitzer, M. Hiller, K. Bender, E. Gogu, I. Heinen, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1664.
- [16] H. Endres, H. J. Keller, A. Weber, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1658.
- [17] H. Kanbara, H. Tajima, S. Aratani, K. Yakushi, H. Kuroda, G. Saito, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1986, 437.
- [18] Einkristall ca. $0.3 \times 0.15 \times 0.2$ mm³. Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 28°C, Mo κ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit-Monochromator. Datensammlung: $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$, $\pm h, \pm k, +l, \omega - 2\theta$ -Scans. Scan-Breite: $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$. Maximale Meßzeit: 30 s. 2133 gemessene Reflexe, davon 1942 unabhängig und 1815 mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.025$, $R_w = 0.024$, $w = 1/\sigma(F)^2$, 164 Parameter. Drei Intensitätskontrollreflexe wurden alle 3600 s gemessen, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans von sechs Reflexen ($\mu = 17.32$ cm⁻¹). Lösung durch Patterson-Methode. Verfeinerung mit der vollen Matrix. Wasserstoffatome „riding“, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Restpeaks: +0.45 bzw. -0.40 e/Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Induktivität und Verbrückung in Ammonium- und Carbenium-Ionen

Von Cyril A. Grob*, Alfred Dratva, Martin Gründel und Guangyi Wang

Das reaktive Verhalten der kationischen Zentren in Ammonium- und Carbenium-Ionen ist grundverschieden. Im ersten Fall ist das N-Atom tetrakoordiniert und daher gegen Nucleophile inert, im zweiten Fall ist das C-Atom trikoordiniert und daher so stark elektrophil, daß es auch mit schwachen Nucleophilen reagiert.

Diese Unterschiede äußern sich auch in der Art, wie sich induktive Substituenteneffekte auf die Bildung dieser Kationen auswirken. Dies zeigt die Anwendung der Hammett-Gleichung $\lg(K/K_0) = \rho_1 \sigma_1^q$ auf die Protonierung der bi- und tricyclischen Amine 1-4 sowie auf die Solvolysegeschwindigkeiten der entsprechenden *p*-Toluolsulfonate 5-8. K und K_0 sind Gleichgewichts- oder Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der substituierten^[1] bzw. der unsubstituierten Verbindungen; σ_1^q sind induktive Substituentenkonstanten^[2]. Die hier interessierenden Reaktionskonstanten ρ_1 sind ein Maß für die *Induktivität*^[3], d. h. für die Stärke, mit der der induktive(I-)Effekt der Substituenten auf das Reaktionszentrum wirkt.

Sowohl die pK_a -Werte der Hydroperchlorate der Amine 1-4^[4] als auch die logarithmierten Reaktionsgeschwindig-

[*] Prof. Dr. C. A. Grob, Dr. A. Dratva, Dr. M. Gründel, Dr. G. Wang
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)