

Charge-Transfer-Komplexe von Metaldithiolenen, XIII<sup>[1]</sup>***cis-trans*-Photoisomerisierbare Viologene als redoxaktive Akzeptoren – Synthese und elektrische Leitfähigkeit<sup>☆</sup>**

Georg Schmauch, Falk Knoch und Horst Kisch\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Eingegangen am 19. Juli 1993

**Key Words:** Metal dithiolenes / Dipyridinioethylene dihalides / Charge-Transfer complexes / Electrical conductivity**Charge-Transfer Complexes of Metal Dithiolenes, XIII<sup>[1]</sup>. – *cis-trans*-Photoisomerisable Viologens as Redoxactive Acceptors – Synthesis and Electrical Conductivity**

Ion Pair Charge-Transfer (IPCT) complexes of the type  $\{A^{2+}[ML_2]^{2-}\}$  (**1a–f** to **4a–f**) are synthesized from dianionic metal dithiolenes  $[M = Ni, Zn, L = cis-1,2-dicyano-1,2-ethenedithiolate (mnt^{2-}), 2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate (dmit^{2-})]$  and dicationic viologens  $[A^{2+} = 4,4'-(1,2-ethenediyl)bis(1-alkylpyridinium)]$ . The acceptors can exist as *cis/trans* isomers and may have coordinating properties in the case of 1-cyanoalkyl groups. The IPCT bands are in the range of 500 to 1200 nm and their energy follows the Hush-Marcus relation. For the nickel complexes the reorganization energy amounts to 73, for the zinc compounds to 115 kJ/mol. As shown by X-ray analysis of  $\{A^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$  (**2d**),  $A^{2+} = trans-4,4'-(1,2-ethenediyl)-bis[1-(3-cyanopropyl)pyridinium]$ , the structure consists of stacks of alternating donors and acceptors with a typical plane-

to-plane distance of 350 pm. There is no interaction between the cyano group of the acceptor and the nickel atom of the donor. The electrical conductivities of the nickel compounds are in the range of  $5 \cdot 10^{-6}$  to  $3 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} cm^{-1}$ , and the corresponding activation energies vary from 0.24 to 0.61 eV. For the dmit complexes these values agree well with the free activation enthalpy of the electron transfer reaction  $A^{2+} + [ML_2]^{2-} \rightarrow A^+ + [ML_2]^-$  calculated from the Hush-Marcus model. This suggests that charge carrier generation occurs by electron transfer. When a *trans* acceptor is replaced by its *cis* isomer in  $\{A^{2+}[NiL_2]^{2-}\}$ , conductivity changes from  $5 \cdot 10^{-7}$  to  $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$  and the activation energy from 0.43 to 0.24 eV, when  $L = dmit^{2-}$  but stays at about  $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$  for  $L = mnt^{2-}$ .

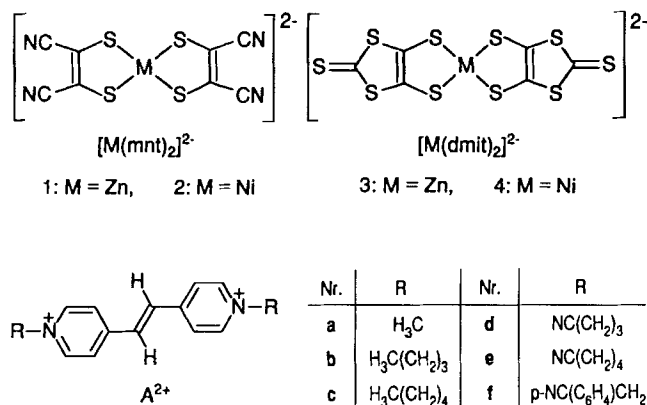
Die Steuerung von Feststoffeigenschaften durch Variation molekularer Parameter ist ein zentrales Thema der Materialforschung<sup>[2]</sup>. Vor kurzem haben wir gezeigt, daß die elektrische Leitfähigkeit von Ionenpaarkomplexen aus anionischen Metaldithiolenen ( $[ML_2]^{2-}$ ) und kationischen 2,2'- oder 4,4'-Bipyridiniumderivaten ( $A^{2+}$ ) nur dann in eindeutiger Weise von der Triebkraft ( $\Delta G_{12}$ ) des thermischen Elektronentransfers  $A^{2+} + [ML_2]^{2-} = A^+ + [ML_2]^-$  abhängt, wenn die Komplexe Charge-Transfer-Charakter besitzen<sup>[3]</sup>. Dies ist bei Ionenpaaren des Typs  $\{A^{2+}[ML_2]^{2-}\}$ ,  $M = Ni, Pt, L = cis-1,2-Dicyan-1,2-ethendithiolat (mnt^{2-}), 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat (dmit^{2-})$ , der Fall, für welche der Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) gepreßter Pulver im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$  linear mit negativer werdendem  $\Delta G_{12}$  ansteigt<sup>[3]</sup>. Da  $\Delta G_{12}$  aus den Redoxpotentialen der beiden Ionen erhältlich ist, läßt sich die Leitfähigkeit der Feststoffe aus diesen molekularen Parametern quantitativ vorhersagen. Unter der Voraussetzung, daß die relative Orientierung der Donor- und Akzeptorkomponenten etwa gleichbleibt, wird die Leitfähigkeit im wesentlichen vom Ausmaß der Ladungsübertragung von  $[ML_2]^{2-}$  auf  $A^{2+}$  bestimmt. Um nun auch den Einfluß sterischer Effekte zu untersuchen, wurden Ionenpaar-Charge-Transfer (IPCT)-Komplexe mit solchen Akzeptoren synthetisiert, die eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung eingehen können und außerdem noch Ligandeigenschaften gegen-

über dem planaren  $[NiL_2]^{2-}$ -Donor besitzen. Damit besteht die Möglichkeit, durch Photoisomerisierung des Akzeptors die relative Orientierung des Donor-Akzeptorpaars gezielt zu verändern. Dies sollte Konsequenzen auf das Ausmaß der Ladungsübertragung und damit auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Als lichtempfindliche Akzeptoren ( $A^{2+}$ ) wurden die *trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis(1-alkylpyridinium)-Dikationen **a–f** eingesetzt, welche bisher nur in Patentschriften erwähnt wurden<sup>[4]</sup>. Die Donorkomponenten  $[ML_2]^{2-}$  sind dagegen als Tetraalkylammoniumsalze ausführlich beschrieben<sup>[5]</sup>; eine Zusammenfassung ihrer elektrischen Eigenschaften ist kürzlich erschienen<sup>[6]</sup>. Im folgenden berichten wir über Synthese und Struktur von Nickel- und Zinkkomplexen sowie über den Einfluß der *cis-trans*-Isomerisierung auf die elektrische Leitfähigkeit. Schema 1 enthält die Komponenten der dargestellten Ionenpaare.

**Ergebnisse und Diskussion**

Die Synthese der Komplexe **1a–f** bis **4a–f** erfolgt durch Zutropfen einer Dipyridinioethylen-dihalogenid-Lösung  $A^{2+}Hal_2^-$  (MeOH/H<sub>2</sub>O) zur acetonischen Lösung des Tetraäthylammonium-dithiolenmetallats. Die Produkte fallen als intensiv farbige mikrokristalline Niederschläge aus. Sie sind nur in stark polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) oder Propylencarbonat,

Schema 1



löslich. Wird die Dipyridinioethylen-Komponente als Hexafluorophosphatsalz eingesetzt, kann Aceton als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Redoxpotentiale der Dipyridinioethylene wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Während **a** (Schema 1) als einfachster Vertreter dieser Reihe häufig untersucht wurde<sup>[7]</sup>, sind die Redox Eigenschaften der Verbindungen **b–f** nicht oder nur in Patenten erwähnt<sup>[4]</sup>. Sowohl der erste als auch der zweite Reduktionsschritt verläuft ideal reversibel. Da die Grundstruktur von **a–f** gleichbleibt, variiert das erste Reduktionspotential ( $E_1^{2+/+}$ ) nur geringfügig von  $-0.41$  bis  $-0.52$  V (SCE, CH<sub>3</sub>CN). Im Vergleich zu Methylviologen (MV<sup>2+</sup>, 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium,  $E_1^{2+/+} = -0.45$  V) verschiebt sich durch Einführung der verbrückenden Ethylengruppe das Redoxpotential um 70 mV zu negativeren Werten, wie in Tab. 1 für das Diiodid des Akzeptors **a** angegeben ist. Wird die Methylgruppe durch eine Butyl- oder Pentylgruppe ersetzt, bleibt das Potential innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messung konstant. Durch Einführen von Cyanalkylliganden ändert es sich in der Reihe **e, d, f** von  $-0.48$  über  $-0.45$  zu  $-0.41$  V.

Tab. 1. Cyclovoltammetrisch gemessene Redoxpotentiale der Akzeptoren A(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Donoren (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[ML<sub>2</sub>] in Acetonitril gegen SCE

A(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	$E_1^{2+/+}$	$E_2^{+/0}$	(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [ML <sub>2</sub> ]	$E_1^{-/2-}$	$E_2^{0/-}$
trans-a <sup>[a]</sup>	-0.52	-0.71	1 <sup>[d]</sup>	+1.00*	-
cis-a <sup>[a]</sup>	-0.61 <sup>[b]</sup>	-	2 <sup>[e]</sup>	+0.22	+1.03
b	-0.50	-0.70	3 <sup>[d]</sup>	-0.21*	-
c <sup>[c]</sup>	-0.52	-0.72	4 <sup>[e]</sup>	-0.14	+0.18
d	-0.45	-0.65	* Irreversibles Peakpotential, [a] Diiodid, [b] Lit. [7b], [c] Dibromid, [d] Lit. [9a], [e] Lit. [25]		
e	-0.48	-0.68			
f	-0.41	-0.60			
MV <sup>2+</sup>	-0.43	-0.88			

Die Redox Eigenschaften der Metaldithiolen sind ausführlich beschrieben<sup>[8]</sup>. Während die tetraedrischen Zinkkomplexe irreversibel oxidiert werden, verhalten sich die planaren Nickelkomplexe ideal reversibel (Tab. 1). Das negative Potential von [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> ( $E_1^{-/2-} = -0.14$  V) führt dazu, daß die Komplexe **4a–f** sowohl in Lösung als auch im Feststoff von Luft oxidiert werden. Die Bildung des Oxi-

dationsprodukts [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>•-</sup> läßt sich durch dessen intensive Absorption bei 1200 nm nachweisen.

Die Elektronenspektren der IPCT-Komplexe in Lösung enthalten neben den unverschobenen Banden der beiden Komponenten eine zusätzliche Bande, die einen kleinen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) besitzt und auf IPCT-Übergänge zurückzuführen ist<sup>[9a]</sup>. In den meisten Fällen trägt sie zur Farbigkeit der Komplexe bei. Für **2b** beträgt  $\epsilon$  100 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 835$  nm), ähnliche Viologenkomplexe haben vergleichbare Werte<sup>[9]</sup>. Die IPCT-Bande der Nickelkomplexe liegt im Bereich der Ligandenfeldabsorptionen, so daß sie nur durch Differenzspektren lokalisiert werden kann. Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, daß die Absorbanz bei 860 nm zunimmt, wenn zu einer Lösung von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>] (Spektrum a, A) ein zehnfacher Überschuß des Akzeptors **d** gegeben wird (Spektrum b, B). Das Maximum dieser Bande befindet sich bei 862 nm, während das Differenzspektrum (Spektrum C) einen Wert von 866 nm ergibt. Im Gegensatz zu dem ebenfalls bei 860 nm absorbierenden Monoanion [Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ist die Lage der IPCT-Bande vom Lösungsmittel abhängig. Mit zunehmender Polarität findet die erwartete Blauverschiebung von  $\lambda_{\text{max}} = 915$  nm, DMSO/THF (1:4, v/v) über 866 nm in DMSO/THF (1:1, v/v) nach 786 nm (DMSO) statt (alle Werte wurden aus Differenzspektren erhalten).

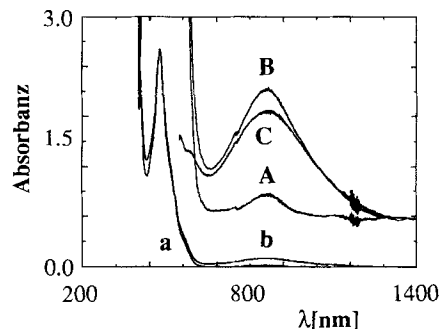


Abb. 1. Absorptionsspektren von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>] vor (a) und nach Zugabe (b) des Akzeptors **d** und Differenzspektrum (c). A, B, C: 15fache Vergrößerung, DMSO/THF (1:1; v/v)

Im Gegensatz zu {A<sup>2+</sup>[Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>} sind in den Spektren der Ionenpaare mit dmit-Liganden, {A<sup>2+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>}, die Metaldithiolen-Banden bei 620 (CTML) und 420 nm (CTLM) gegenüber dem Tetrabutylammonium-Salz um 8–12 nm blauverschoben<sup>[9a]</sup>. Wegen der leichten Oxidierbarkeit von [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> taucht nach Zugabe des Akzeptors das Monoanion [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> auf, welches bei 1150 nm eine intensive Bande besitzt (DMSO/THF 1:1, v/v, Argongesättigt). Offensichtlich tritt schon bei einer Triebkraft von etwa +0.30 eV partieller Elektronentransfer auf, wie es auch für organische CT-Komplexe beschrieben wurde<sup>[10]</sup>. Zur Charakterisierung der IPCT-Bande wird deshalb bei diesen Systemen ein Lösungsmittelgemisch aus DMSO und THF in Gegenwart von Triethylamin verwendet, welches entstehendes Monoanion [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sofort zum Dianion reduziert. Aus den Differenzspektren ergeben sich die Maxima der IPCT-Banden im Bereich von 1098 bis 1180 nm (Tab. 2).

Aus diesen Daten läßt sich im Rahmen des Hush-Marcus-Modells<sup>[11]</sup> die Energie des optischen Elektronenübergangs ( $E_{op}$ ) aus der Summe von Gesamt-Reorganisationsenergie ( $\chi$ ) und Triebkraft ( $\Delta G_{IP}$ ) für den thermischen Elektronentransfer im gelösten Kontaktpaar,  $\{A^{2+} \cdot [NiL_2]^{2-}\} \rightarrow \{A^+ [NiL_2]^{-}\}$ , beschreiben.  $E_{op}$  entspricht dem Maximum der IPCT-Bande und  $\Delta G_{IP}$  kann durch  $\Delta G_{12}(eV) = E_1^{2+/+} - E_1^{+/+}$ , der Triebkraft für den Elektronentransfer zwischen den freien, solvatisierten Ionen, näherungsweise ersetzt werden<sup>[9a,12]</sup> (Tab. 3), womit sich Gl. (1) ergibt.

$$E_{op} = \chi + \Delta G_{12} \quad (1)$$

Hiernach führt eine Auftragung von  $E_{op}$ , erhalten aus den Maxima der Differenzspektren in Lösung (Tab. 2), gegen  $\Delta G_{12}$  zu dem in Abb. 2 gezeigten Zusammenhang. Legt man durch die Werte der planaren Nickelkomplexe eine Regressionsgerade (Korrelationskoeffizient = 0.97, Steigung = 0.98), läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt  $\chi = 73 \pm 4$  kJ/mol erhalten. Dies steht im Einklang mit den Werten von  $47 \pm 9$  und  $64 \pm 5$  kJ/mol, welche für  $\{A^{2+} [M(mnt)_2]^{2-}\}$  und  $\{A^{2+} [M(dmit)_2]^{2-}\}$  ( $M = Ni, Pt, A^{2+} =$  ein 2,2'-Bipyridinium-Akzeptor) gefunden wurden<sup>[9a]</sup>. Für die tetraedrischen Zink-Komplexe ergibt sich für  $\chi$  ein Wert von  $115 \pm 4$  kJ/mol (Korrelationskoeffizient = 0.99, Steigung = 0.82).

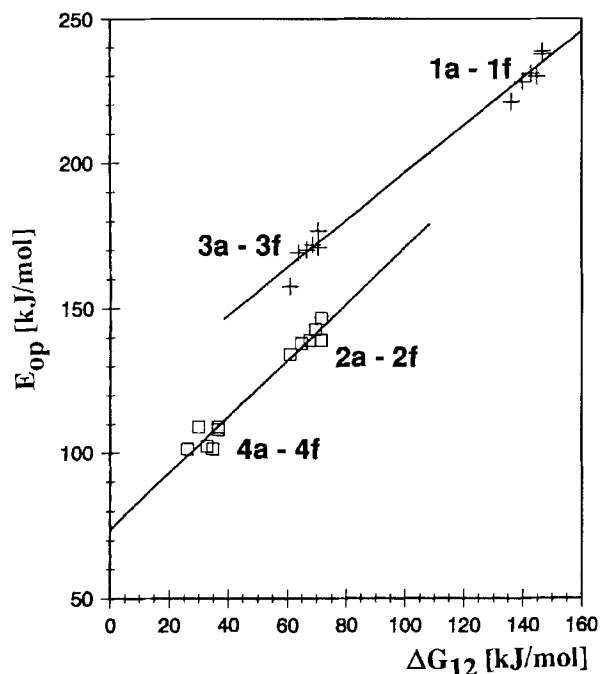


Abb. 2. Auftragung von  $E_{op}$ , in DMSO/THF (1:1; v/v), gegen  $\Delta G_{12}$ , der Triebkraft des thermischen Elektronentransfers

In den Elektronenspektren der Pulver ist die breite und intensive IPCT-Bande sogleich erkennbar, wie dies in Abb. 3 für **2d** als Beispiel dargestellt ist.

Die CTML- und CTLM-Bande, welche im Tetrabutylammonium-Salz bei 480 bzw. 380 nm zu finden ist, wird in den mnt-Komplexen **2a–f** dabei um 18–32 nm rotverschoben.

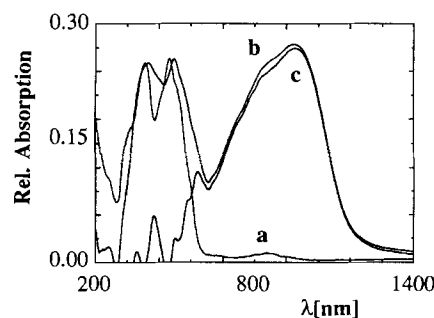


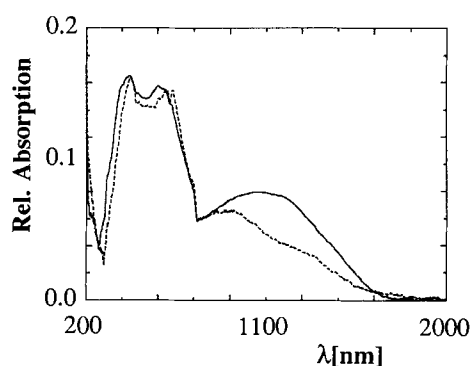
Abb. 3. Diffuse Reflexionsspektren von  $(NBu_4)_2[Ni(mnt)_2]$  (a) und **2d** (b), Differenzspektrum: (c)

Die schwache Ligandenfeld(LF)-Bande von  $(NBu_4)_2[Ni(mnt)_2]$  liegt bei 860 nm (Spektrum a), **2d** hingegen weist eine intensive IPCT-Bande bei 949 nm auf (Spektrum b). Das Differenzspektrum zeigt das dazugehörige Maximum bei 966 nm (Spektrum c).

In den Feststoff-Spektren der ungelösten dmit-Komplexe **4a–f** liegen die niedrigsten Banden von  $[Ni(dmit)_2]^{2-}$  bei 1050 und 1250 nm, ferner die  $\pi\pi^*$ -Absorption von  $[Ni(dmit)_2]^{2-}$ , welches stets in Spuren vorhanden ist, bei 1200 nm. In demselben Bereich erscheinen auch IPCT-Banden, deren Maxima über Differenzspektren ermittelt wurden (Tab. 2). Im Unterschied zu den mnt-Komplexen **2** werden die CTML- (614, 638 nm) und die CTLM-Bande (424 nm) um 10–40 nm blauverschoben.

Die Absorptionsspektren der Komplexe mit tetraedrischen Zinkdithiolenen als Donoren (**1, 3**) sind einfacher zu interpretieren, da sie keine LF-Banden aufweisen. Bei den Verbindungen **1a–f** setzen sich die ICPT-Banden ( $\lambda_{max} = 496–570$  nm) sowohl in Lösung als auch im Feststoff gut vom Rest des Spektrums ab. Bei **3a–f** sind sie jedoch im Kristall nur als Schultern der längstwelligen Bande des Metaldithiolens zu erkennen, so daß ihr Maximum mittels Differenzspektroskopie festgestellt wurde (Tab. 2). Die längstwellige Intraligandbande ist um 20 nm gegenüber dem Tetrabutylammonium-Salz (524 nm) blauverschoben. In Lösung bleibt diese Bande (512 nm) unverschoben. Bei **1a–f** tritt weder in Lösung (384 nm) noch im Feststoff (392 nm) eine Verschiebung der Intraligandbande auf.

Die Komplexe *cis*-**2a** und *cis*-**4a** können in Lösung nicht untersucht werden, da eine schnelle Isomerisierung des *cis*-Akzeptors erfolgt. Im Kristall ist das nicht der Fall. Da der Akzeptor *cis*-**a** nur zu 90% angereichert erhalten werden konnte, sind in *cis*-**2a** und *cis*-**4a** etwa 10% *trans*-**2a** bzw. *trans*-**4a** vorhanden. In *cis*-**2a** und *cis*-**4a** liegt die IPCT-Bande bei 812 bzw. 840 nm und ist gegenüber dem *trans*-Isomer um 121 bzw. 130 nm blauverschoben (Abb. 4, Tab. 2). Aus Gl. (1) lassen sich die Reorganisationsenergien für *cis*-**2a** und *cis*-**4a** zu 67 bzw. 97 kJ/mol abschätzen. Die im Vergleich zu den beiden *trans*-Isomeren jeweils um 11 kJ/mol größeren Werte zeigen, daß im Kristall die *cis*-Isomere eine für den Elektronentransfer ungünstigere Anordnung annehmen.

Abb. 4. Diffuses Reflexionsspektrum von *cis*-4a (---) und *trans*-4a (—)Tab. 2. Lage der IPCT-Absorptionen [nm] von **1a–4f** in Lösung und im Kristall. Werte in Klammern wurden aus Differenzspektren ermittelt

Nr.	1a	1b	1c	1d	1e	1f
$\lambda_{\max}^{[a]}$	512 (515)	496 (503)	522 (525)	570 (570)	516 (519)	510 (512)
$\lambda_{\max}^{[b]}$	502 (502)	514 (520)	500 (503)	522 (525)	513 (518)	535 (541)

Nr.	cis-2a	trans-2a	2b	2c	2d	2e	2f
$\lambda_{\max}^{[a]}$	817sh (812)	876 (933)	858 (918)	902 (941)	949 (966)	864 (940)	925 (987)
$\lambda_{\max}^{[b]}$	nd	845 (817)	851 (837)	859 (864)	862 (866)	860 (864)	868 (895)

Nr.	3a	3b	3c	3d	3e	3f
$\lambda_{\max}^{[a]}$	630sh (667)	677sh (680)	671sh (676)	682sh (688)	656sh (676)	730 (760)
$\lambda_{\max}^{[b]}$	671 (676)	692 (696)	697 (700)	704 (709)	699 (703)	760 (760)

Nr.	cis-4a	trans-4a	4b	4c	4d	4e	4f
$\lambda_{\max}^{[a]}$	890 (840)	1020 (975)	1156 (1006)	1154 (1058)	1194 (1168)	1203 (1078)	1185 (1140)
$\lambda_{\max}^{[b]}$	nd	-	(1104)	(1176)	(1100)	(1098)	(1167) (1180)

<sup>[a]</sup> Diffuse Reflexionsspektroskopie. — <sup>[b]</sup> In DMSO/THF (1:1, v/v). nd: nicht detektierbar, sh: Schulter.

### Kristallstruktur von **2d**

Bisher sind nur wenige Strukturen von IPCT-Komplexen des Typs  $\{A^{2+}[M(mnt)_2]^{2-}\}$  bekannt. Im Falle eines planaren Donors war  $\{MV^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$  die erste Verbindung dieser Art<sup>[13]</sup>. In **2d** weisen Bindungslängen und Bindungswinkel der  $[Ni(mnt)_2]^{2-}$ -Komponente keine Abweichung im Vergleich zu den Werten von  $(NBu_4)_2[Ni(mnt)_2]$  auf<sup>[14]</sup>. Vom Akzeptor **d** existierte bislang keine Röntgenstruktur. Lediglich für die Stammverbindung **a** sind die Bindungsparameter ermittelt worden<sup>[15]</sup>. Sie stimmen für das planare Grundgerüst mit denen von **2d** überein.

Ähnlich wie bei  $\{MV^{2+}[Ni(mnt)_2]^{2-}\}$  findet man auch für **2d** entlang einer Achse gemischte Stapel von planarem Donor und planarem Akzeptor, die nahezu parallel zueinander angeordnet sind (Interplanarwinkel 4°) (Abb. 5).

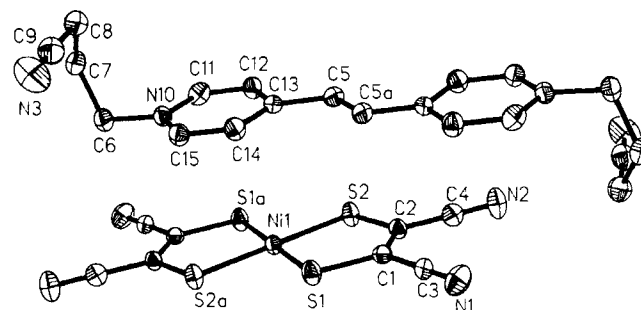


Abb. 5. Röntgenstrukturanalyse von **2d**; ORTEP-Plot. Bindungslängen [pm]: Ni(1)–S(1) 217.2(1), Ni(1)–S(2) 218.2(1), Ni(1)–S(1A) 217.2(1), Ni(1)–S(2A) 218.2(1), S(1)–C(1) 172.6(3), S(2)–C(2) 172.6(5), C(1)–C(2) 138.0(8), C(1)–C(3) 143.1(6), C(2)–C(4) 143.1(5), C(3)–N(1) 114.9(6), C(4)–N(2) 114.0(5), C(15)–C(14) 136.3(6), C(15)–N(10) 135.0(6), C(14)–C(13) 139.3(5), C(13)–C(12) 139.8(6), C(13)–C(5) 145.1, C(12)–C(11) 136.2(6), C(11)–N(10) 135.4(4), N(10)–C(6) 147.5(5), C(5)–C(5A) 132.2(9), C(6)–C(7) 151.8(5), C(7)–C(8) 153.4(7), C(8)–C(9) 147.1(6), C(9)–N(3) 113.3(6); Bindungswinkel [°]: S(1)–Ni(1)–S(2) 92.3(1), S(1)–Ni(1)–S(1A) 180.0(1), S(2)–Ni(1)–S(1A) 87.7(1), Ni(1)–S(1)–C(1) 103.2(1), S(1)–C(1)–C(2) 120.9(3), S(1)–C(1)–C(3) 121.4(3), S(2)–C(2)–C(1) 120.4(3), S(2)–C(2)–C(4) 119.0(3), C(1)–C(2)–C(4) 120.7(4), C(1)–C(3)–N(1) 177.9(4), C(2)–C(4)–N(2) 179.1(4), C(14)–C(15)–N(10) 121.2(3), C(15)–C(14)–C(13) 120.9(4), C(14)–C(13)–C(12) 116.7(3), C(14)–C(13)–C(5) 123.5(4), C(12)–C(13)–C(5) 119.8(3), C(13)–C(12)–C(11) 120.8(3), C(12)–C(11)–N(10) 121.1(4), C(15)–N(10)–C(11) 119.4(3), C(15)–N(10)–C(6) 120.4(3), C(13)–C(5)–C(5A) 125.3(4), N(10)–C(6)–C(7) 112.6(3), C(6)–C(7)–C(8) 116.1(3), C(7)–C(8)–C(9) 112.6(3), C(8)–C(9)–N(3) 177.6(5)

Der durchschnittliche Abstand der Ebenen beträgt 350 pm, ein typischer Wert für einen intermolekularen CT-Komplex<sup>[16]</sup>. Den kürzesten interionischen Abstand zwischen den planaren  $\pi$ -Systemen findet man mit 344 pm zwischen S(2A) und C(15), den weitesten mit 383 pm zwischen S(1) und C(5A). Analoge Verhältnisse wurden auch bei den Komplexen  $\{[MV]^{2+}[M(mnt)_2]^{2-}\}$  (M = Ni, Pd) gefunden<sup>[13,17]</sup>. Die versetzte Anordnung, bei der die Symmetriezentren der beiden Komponenten um etwa 250 pm gegeneinander verschoben sind, ist vermutlich auf abstoßende  $\pi$ , $\pi$ -Wechselwirkungen zurückzuführen<sup>[18]</sup>. Die terminalen 3-Cyanpropylreste ragen entgegengesetzt aus der Akzeptorebene in Richtung eines weiteren Akzeptors heraus und zeigen damit keine Tendenz zu Koordination an einem Metallzentrum.

Zwischen den Stapeln findet man zwei kurze Abstände zwischen H- und N-Atomen, die allerdings größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (200 pm) sind. Der erste beträgt 252 pm und liegt zwischen N1 des Donors und einem H-Atom der  $\beta$ -Methylengruppe (C7). Der zweite (261 pm) befindet sich zwischen dem zweiten H-Atom dieser Methylengruppe und N3 des benachbarten Akzeptors. Die kurzen Abstände können anhand des Polarisationsmusters der Cyanalkylkette gedeutet werden. Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom sollte positiv polarisiert sein und daher zu einer elek-

trostatischen Wechselwirkung mit den Cyangruppen des Donors und Akzeptors fähig sein.

### Elektrische Leitfähigkeit

Die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) erfolgten nach der Zweipunktmethode an gepreßten Pulvern (siehe Experimenteller Teil). Ist der Donor tetraedrisch gebaut, wie im Falle der Zinkdithiolene **1** und **3**, liegen die  $\sigma$ -Werte außerhalb des Meßbereiches. Die Anwesenheit eines planaren Donors induziert Werte im Bereich von  $3 \cdot 10^{-11}$  bis  $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (**2a–f**) und  $4 \cdot 10^{-8}$  bis  $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (**4a–f**) (Tab. 3). Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte beträgt eine halbe Größenordnung, lediglich für **4c** und *trans*-**2a** wurden Schwankungen um eine bzw. bis zu drei Größenordnungen gefunden. Die Leitfähigkeit der Nickel-Komplexe zeigt die für Halbleiter typische Temperaturabhängigkeit, welche durch den Zusammenhang  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$  beschrieben wird. Aus der Auftragung von  $\lg \sigma$  gegen  $1/T$  im Bereich von 20–120°C ergeben sich für die verschiedenen Substanzen Aktivierungsenergien im Bereich von 0.24–0.61 eV. Die Reproduzierbarkeit der Werte beträgt  $\pm 0.11$  und  $\pm 0.06$  eV für **2a–f** bzw. **4a–f**. In Abb. 6 ist als Beispiel die Temperaturabhängigkeit für das Isomerenpaar *cis*-/*trans*-**4a** angegeben.

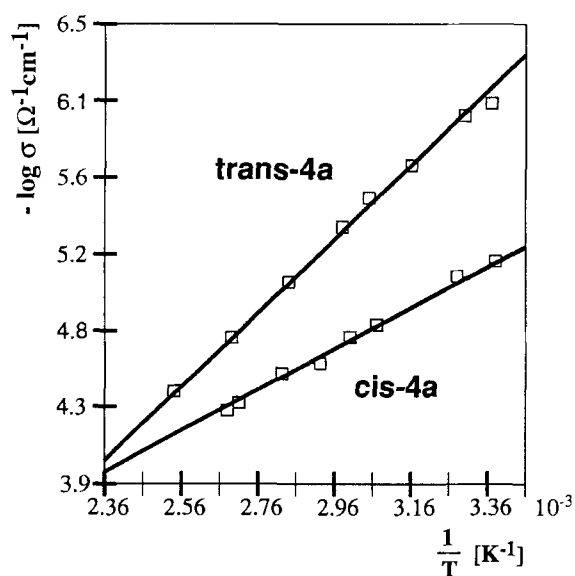


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von *trans*-**4a** und *cis*-**4a** im Bereich von 20 bis 120°C

Für analoge Komplexe mit unverbrückten 2,2'- und 4,4'-Bipyridinium-Akzeptoren wurde gefunden, daß  $\lg \sigma$  linear zunimmt, wenn  $\Delta G_{12}$  oder die aus dem Hush-Marcus-Modell berechnete Freie Aktivierungsenthalpie des Elektronentransfers ( $\Delta G^*$ ), kleiner wird<sup>[3,9a]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß an der Ladungsträgererzeugung ein Elektronentransfer vom Dianion zum Dikation beteiligt ist. Mit den hier verwendeten ethylenverbrückten Akzeptoren kann dieser Zusammenhang wegen der kleineren Variationsbreite von  $\Delta G_{12}$ , 0.1 im Vergleich zu 0.6 eV<sup>[3]</sup>, und der mit relativ großen Fehlern behafteten Meßwerte nur qualitativ für die

dmit-Komplexe **4a–f** beobachtet werden. So betragen in der Reihe *trans*-**4a**, **4d**, **4f** die Leitfähigkeiten  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und  $\Delta G_{12}$ - bzw.  $E_a$ -Werte 0.38, 0.31, 0.27 eV bzw. 0.43, 0.32, 0.27 eV. In der Reihe *trans*-**2a**, **2d**, **2f** sind dagegen die analogen Werte  $2 \cdot 10^{-8}$ ,  $6 \cdot 10^{-9}$ ,  $3 \cdot 10^{-11}$  und 0.74, 0.67, 0.63 bzw. 0.48, 0.46, 0.61 eV. Ob dieser umgekehrte Trend für die mnt-Komplexe charakteristisch ist, kann wegen der kleinen Variationsbreite von  $\Delta G_{12}$  jedoch nicht mit Sicherheit angenommen werden.

Die absoluten Größen von  $E_a$  lassen keine eindeutigen Schlüsse auf den Leitungsmechanismus zu<sup>[19]</sup>. Aus dem Vergleich mit  $\Delta G^*$ , der aus  $\Delta G_{12}$  und  $E_{\text{IPCT}}$ , dem „Onset“ der IPCT-Bande im Feststoffspektrum, berechneten Freien Aktivierungsenthalpien des Elektronentransfers (siehe Experimenteller Teil) können aber wichtige Hinweise gewonnen werden. Der Befund, daß in der Reihe der dmit-Komplexe **4a–f** beide Werte weitgehend übereinstimmen (Tab. 3) und sich gleichsinnig ändern, ist ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung des Elektronentransfers für die Ladungsträgererzeugung. Im Falle der mnt-Komplexe **2a–f** ist dagegen  $\Delta G^*$  um bis zu 0.33 eV größer als  $E_a$  und ändert sich ungleichsinnig. Offenbar induzieren die beiden Dithiolienliganden etwas andere Leitungsmechanismen. Dies wird auch durch den unterschiedlichen Einfluß der *cis-trans*-Isomerisierung verdeutlicht. Während sich im Falle der mnt-Liganden der Wert von  $E_a$  beim Übergang vom *trans*- zum *cis*-Akzeptor von 0.48 (*trans*-**2a**) nach 0.45 eV (*cis*-**2a**) nicht signifikant ändert, sinkt er bei den dmit-Komplexen beinahe um die Hälfte, von 0.43 auf 0.24 eV. Da aber gleichzeitig  $\Delta G^*$  von 0.38 auf 0.47 eV steigt, kann der Elektronentransfer hier nicht für die Ladungsträgererzeugung ausschlaggebend sein.

Tab. 3. Spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , deren Aktivierungsenergie  $E_a$ , Triebkraft  $\Delta G_{12}$  und Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  der Reaktion  $[\text{ML}_2]^{2-} + \text{A}^{2+} \rightarrow [\text{ML}_2]^- + \text{A}^+$  sowie die „Onset“-Energie  $E_{\text{IPCT}}$

Verbindung	$\sigma$ (25°C) [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$E_a$ [eV]	$\Delta G^*$ [eV]	$E_{\text{IPCT}}$ [eV]	$\Delta G_{12}$ [eV]
<b>2</b> <sup>[a]</sup>	$5 \cdot 10^{-13}$	1.40	-	-	-
<i>cis</i> - <b>2a</b>	$1 \cdot 10^{-8}$	0.45	0.97	1.20	0.83
<i>trans</i> - <b>2a</b>	$2 \cdot 10^{-8}$	0.48	0.81	1.14	0.74
<b>2d</b>	$6 \cdot 10^{-9}$	0.46	0.70	1.12	0.67
<b>2e</b> <sup>[b]</sup>	$6 \cdot 10^{-9}$	0.61	0.74	1.13	0.70
<b>2f</b> <sup>[c]</sup>	$3 \cdot 10^{-11}$	0.61	0.66	1.04	0.63
<b>4</b>	$1 \cdot 10^{-9}$	0.68	-	-	-
<i>cis</i> - <b>4a</b>	$5 \cdot 10^{-6}$	0.24	0.47	0.97	0.47
<i>trans</i> - <b>4a</b>	$5 \cdot 10^{-7}$	0.43	0.38	0.81	0.38
<b>4b</b>	$4 \cdot 10^{-8}$	0.39	0.36	0.80	0.36
<b>4c</b>	$1 \cdot 10^{-7}$	0.40	0.38	0.73	0.38
<b>4d</b>	$5 \cdot 10^{-7}$	0.31	0.32	0.74	0.31
<b>4e</b>	$5 \cdot 10^{-6}$	0.30	0.35	0.82	0.34
<b>4f</b>	$2 \cdot 10^{-6}$	0.27	0.31	0.85	0.27

<sup>[a]</sup> Lit.<sup>[26]</sup> – <sup>[b]</sup> Nur zwei Messungen an einer Probe vorhanden. – <sup>[c]</sup> Auf Raumtemp. extrapolierter Wert aus Messungen bei 80–130°C.

Aufgrund der zehnfachen Erhöhung der Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-7}$  (*trans*-**4a**) auf  $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (*cis*-**4a**) (Tab. 3) könnte dieses System, aber nicht *cis/trans*-**2a**, als molekularer Schalter fungieren. Dazu müßte der Akzeptor in der Lage sein, eine photochemische und reversible *cis/trans*-Isomerisierung einzugehen, welche bisher im Festzustand noch nicht erreicht werden konnte.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung sowie Herrn Prof. Dr. D. Sellmann für die freundliche Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse.

## Experimenteller Teil

**Elektrische Leitfähigkeiten:** Kontaktierte Pulverpreßlinge (Preßzeit 10 min, Preßdruck  $9.8 \cdot 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte aus mindestens drei Proben, die aus unterschiedlichen Ansätzen stammten. – Aktivierungsenergien: Die Korrelationskoeffizienten der  $\lg \sigma/(1/T)$ -Geraden waren in allen Fällen größer als 0.98. –  $^1\text{H-NMR}$ : Jeol JNM-PMX 60st. – IR (KBr): Perkin Elmer (Model 983, Graphics Infrared Spectrometer, und Model 1500 Series FTIR). – Absorptions- und Diffuse Reflexionsspektren: Shimadzu (UV-Vis-NIR-Scanning Spectrophotometer 3103-PC). Für die Reflexionsspektren wurde die Festsubstanz auf Korundplättchen aufgetragen, welche auch als Weißstandard dienten. Für die Absorptionsspektren wurden Lösungsmittel der Qualität „Uvasol“ (Merck) verwendet. – Methode der Differenzspektroskopie: Um die IPCT-Banden von den störenden LF-Banden zu trennen, wurde zunächst eine Lösung von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{ML}_2]$  vermessen. Nach Zugabe eines 10- bis 25fachen Überschusses an Akzeptor, eingesetzt als Hexafluorophosphat, erhält man ein Gesamtspektrum, von dem das erste Spektrum subtrahiert wird. – Der molare Extinktionskoeffizient der IPCT-Bande wurde durch Auswertung einer Verdünnungsreihe bei gleichbleibender Ionenstärke in DMSO/THF (1:4, v/v) ermittelt<sup>[9a]</sup>. Die  $\Delta G^*$ -Werte wurden gemäß  $\Delta G^* = (E_{\text{IPCT}})^{2/4}(E_{\text{IPCT}} - \Delta G_{12})^{9/11}$  berechnet. Da das für gewöhnlich verwendete Maximum der IPCT-Bande aus den Feststoffspektren wegen Überlappung mit LF- und Monoanion-Banden nur ungenau zu entnehmen ist, wurde als  $E_{\text{IPCT}}$  der „Onset“ der IPCT-Bande verwendet, welcher aus den nach Kubelka-Munk transformierten Spektren<sup>[20]</sup> erhalten wird, indem der lineare Abfall der IPCT-Bande auf den Abszissenabschnitt extrapoliert wird. – Cyclische Voltammetrie: EG&G Princeton Applied Research (Model AE 0089 x-y Recorder, Polarographic Analyzer Model 264 A, Rotel A) mit Platin-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Rotierender Graphit-Gegenelektrode. Die Konzentrationen der Lösungen lagen im Bereich von  $2-5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumperchlorat (Konzentration 0.1 M), als interner Standard Ferrocen ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), dessen Potential in Acetonitril bei +0.39 V gegen SCE liegt.

**Kristallstrukturanalyse von **2d****<sup>[21]</sup>: Ein Einkristall wurde nach der Methode der kontrollierten Diffusion gewonnen. Die in einem NMR-Röhrchen vorgelegte, gesättigte Lösung von **2d** in DMSO wird mit weiterem DMSO überschichtet, bis die letzte Schicht Lösungsmittel nahezu farblos wird, und dann mit dem gleichen Volumen Methanol vorsichtig überschichtet. Nach 3 Wochen (im Dunkeln) entstanden Kristalle, die mit Aceton gewaschen und getrocknet wurden.  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{NiS}_4$  (657.49  $\text{g mol}^{-1}$ ), Kristallgröße ( $0.5 \times 0.3 \times 0.05 \text{ mm}$ , Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 668.3(1)$ ,  $b = 835.3(2)$ ,  $c = 1399.8(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 82.99(2)$ ,  $\beta = 80.01(2)$ ,  $\gamma = 67.00(2)^\circ$ ,  $V = 707(1) \cdot 10^{-6} \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.542 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 338$ ,  $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$ , 4873 Reflexe gemessen, 3070 unabhängige Reflexe, 2269 beobachtete Reflexe [ $F > 4\sigma(F)$ ], 213

verfeinerte Parameter, Absorptionskoeff. =  $1.004 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.049$ ,  $R_w$  ( $w = 1/\sigma^2$ ) = 0.038. Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V), Meßtemperatur 298 K, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (71.073 pm, Graphitmonochromator), Elementarzelle mit 18 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit  $3.0-15^\circ/\text{min}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXLTL-PLUS), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenyl- und Vinylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom herumgedreht, Wasserstoffatome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor.

**Synthesen:** Alle Ausgangsstoffe waren käuflich, außer  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ <sup>[22]</sup>,  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{mnt})_2]$ <sup>[22]</sup>,  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ <sup>[23]</sup>,  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ <sup>[23]</sup>,  $[\text{MV}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ <sup>[13]</sup> und das Diiodid von **a**<sup>[7,24]</sup>, die nach Literaturangaben synthetisiert wurden.

**Allgemeine Synthesevorschrift:**  $(\text{NBu}_4)_2[\text{ML}_2]$  wird in Aceton gelöst, falls nötig unter Zugabe einiger ml *N,N*-Dimethylacetamid (DMA). Zu dieser Lösung wird der Akzeptor  $\text{AX}_2$ ,  $\text{X}^- = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , gelöst in MeOH/Wasser (10:1; v/v) oder in Aceton ( $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$ ), getropft. Man läßt die Reaktionslösung einige Zeit im Dunkeln stehen, filtriert ab und wäscht abwechselnd mit Aceton und MeOH/Wasser (10:1; v/v) nach. Alle Komplexe haben Zersetzungspunkte oberhalb  $200^\circ\text{C}$ .

***cis*-1,2-Di-4-pyridylethylen**<sup>[7b]</sup>: In einer Tauchlampenapparatur wird eine Lösung aus 100 mg (0.55 mmol) *trans*-1,2-Di-4-pyridylethylen und 25 mg (0.12 mmol) Benzil in 80 ml Acetonitril 10 min mit  $\text{N}_2$  gespült und anschließend 23 min mit einer Hochdruck-Hg-Lampe der Fa. Heraeus Hanau belichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultiert ein braunes Öl, aus welchem durch präparative Säulenchromatographie [Merck-Kieselgel 100, Mesh 70–230, Laufmittel: Acetonitril/EtOH (3:1, v/v)] das *cis*-Produkt nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan in langen farblosen Nadeln erhalten wird. Ausb. 65 mg (65%), Schmp.  $150^\circ\text{C}$ . Laut  $^1\text{H-NMR}$  beträgt der *cis*-Anteil 96%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.57$  (s, 2H, =CH), 6.94 (d,  $J = 3 \text{ Hz}$ , Aromat 4H), 8.34 (d,  $J = 3 \text{ Hz}$ , Aromat 4H). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$ . –  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (182.2): ber. C 79.10, H 5.53, N 15.37; gef. C 79.01, H 5.63, N 15.27.

***cis*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis(1-methylpyridinium)-diiodid**<sup>[7b]</sup>: 65 mg (0.36 mmol) *cis*-1,2-Di-4-pyridylethylen in 2.5 ml Acetonitril und 1 ml Methyljodid werden 5 min unter Rückfluß erhitzt, der entstandene rote Niederschlag wird nach Abkühlen (Eiskühlung) abfiltriert und mit EtOH nachgewaschen; Ausb. 85 mg (50%), rotes Pulver, Schmp.  $320^\circ\text{C}$  (Zers.). Laut  $^1\text{H-NMR}$  beträgt der *cis*-Anteil 90%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.38$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ , *cis-trans*), 7.37 (s, 2H, =CH, *cis*), 7.93 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4H, Aromat-H, *cis*), 8.10 (s, 2H, =CH, *trans*), 8.32 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4H, Aromat-H, *trans*), 8.75 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4H, *cis*), 8.95 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 4H, *trans*). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 288 nm (4.19). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{N}_2$  (466.1): ber. C 36.08, H 3.46, N 6.01; gef. C 35.87, H 3.57, N 6.00.

***trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis(1-butylpyridinium)-bis(hexafluorophosphat)** (**b**): 619 mg (3.40 mmol) *trans*-1,2-Di-4-pyridylethylen (E-4,4'-DPE) in 10 ml DMF und 2.56 ml (23.8 mmol) 1-Butylbromid werden 7 h unter Rückfluß ( $130^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Nach Abkühlen, Abfiltrieren und Waschen mit Aceton wird ein gelbes Pulver erhalten, welches in 20 ml Wasser gelöst und durch Zugabe von 1108 mg (6.80 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 20 ml Wasser als farblores  $\text{PF}_6^-$ -Salz gefällt wird. Nach Waschen mit Wasser erhält man 1.6 g (80%), Schmp.  $264^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 1.02$  (t,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.08 (quint,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.68 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 8.00 (s, 2H, =CH), 8.96 (d,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 4H, Aromat-H), 8.38 (d,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 4H, Aromat-H).

H). –  $C_{20}H_{28}F_{12}N_2P_2$  (586.4): ber. C 40.97, H 4.18, N 4.78; gef. C 40.60, H 4.73, N 4.41.

*trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis(1-pentylpyridinium)-dibromid (c): Die Synthese erfolgte analog zu b. Umkristallisieren aus MeOH/Me<sub>2</sub>CHOH ergibt ein gelbes Pulver; Ausb. 1.1 g (66%), Schmp. 280°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 0.88 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.62 (t, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.90 (s, 2H, =CH), 8.85 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H), 8.30 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H). –  $C_{22}H_{32}Br_2N_2$  (484.3): ber. C 54.56, H 6.66, N 5.78; gef. C 53.07, H 6.85, N 5.31.

*trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis[1-(3-cyanpropyl)pyridinium]-dibromid (d): Die Synthese erfolgte analog zu b. Gelbes mikrokristallines Pulver; Ausb. 1.34 g (72%), Schmp. 278°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 2.58 (m, 8H), 4.81 (t, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.95 (s, 2H, =CH), 8.34 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H), 8.94 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H). –  $C_{20}H_{22}Br_2N_4$  (478.2): ber. C 50.23, H 4.64, N 11.72; gef. C 50.65, H 4.76, N 11.65.

*trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis[1-(4-cyanbutyl)pyridinium]-bis(hexafluorophosphat) (e): Die Synthese erfolgte analog zu b. Farbloses Pulver, Ausb. 1.97 g (85%), Schmp. 200°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (t, 4H, J = 4 Hz), 4.65 (t, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.90 (s, 2H, =CH), 8.28 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H), 8.87 (d, J = 3 Hz, 4H, Aromat-H). –  $C_{20}H_{22}F_{12}N_4P_2$  (636.4): ber. C 41.52, H 4.11, N 8.80; gef. C 41.20, H 4.02, N 8.46.

*trans*-4,4'-(1,2-Ethendiyl)bis[1-(4-cyanbenzyl)pyridinium]-bis(hexafluorophosphat) (f): 751 mg (3.87 mmol) *trans*-4,4'-DPE in 12 ml DMF und 2.55 g (13 mmol) 4-Cyanbenzylbromid werden 21 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 8 ml Diethylether hinzu, filtriert ab und wäscht mit Diethylether. Nach Umkristallisation aus 70 ml Wasser und Austausch von Br<sup>−</sup> gegen PF<sub>6</sub><sup>−</sup> durch Lösen des Bromids in 180 ml Wasser und 10 ml DMSO unter Rückfluß und Zutropfen von KPF<sub>6</sub> in 25 ml H<sub>2</sub>O erhält man ein hellrosafarbenes Pulver; Ausb. 1.14 g (44%), Schmp. 259°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 6.07 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.82 (s, 2H, =CH), 8.17 (s, 8H, Aromat-H), 8.43 (d, J = 6 Hz, 4H, Aromat-H), 9.27 (d, J = 6 Hz, 4H, Aromat-H). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 228 nm (4.65), 315 sh (4.67), 325 (4.74), 339 (4.58). –  $C_{28}H_{22}F_{12}N_4P_2$  (704.2): ber. C 47.70, H 3.10, N 7.95; gef. C 47.70, H 2.99, N 7.75.

**Zink-Komplex 1a:** Zu 349 mg (0.42 mmol) von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(mnt)<sub>2</sub>] in 10 ml Aceton und 2 ml Dimethylacetamid wird eine Lösung von 196 mg (0.42 mmol) a in 18 ml MeOH, 4 ml H<sub>2</sub>O und 2 ml DMA getropft. Nach Stehenlassen im Dunkeln wird der violette Niederschlag abgetrennt und abwechselnd mit Aceton und MeOH/H<sub>2</sub>O (10:1; v/v) gewaschen. Violette Mikrokristalle; Ausb. 183 mg (78%). –  $C_{22}H_{16}N_6S_4Zn$  (558.0): ber. C 47.35, H 2.89, N 15.06, S 22.98; gef. C 47.98, H 2.96, N 15.24, S 23.63.

**Zink-Komplex 1b:** Violette Mikrokristalle; Ausb. 115 mg (38%). –  $C_{28}H_{28}N_6S_4Zn$  (642.2): ber. C 52.37, H 4.39, N 13.09, S 19.97; gef. C 52.54, H 4.47, N 13.27, S 19.82.

**Zink-Komplex 1c:** Violette Nadeln; Ausb. 216 mg (67%). –  $C_{30}H_{32}N_6S_4Zn$  (670.3): ber. C 53.76, H 4.81, N 12.54, S 19.14; gef. C 53.52, H 4.75, N 12.26, S 19.34.

**Zink-Komplex 1d:** Violette Mikrokristalle; Ausb. 175 mg (84%). –  $C_{28}H_{22}N_8S_4Zn$  (664.2): ber. C 50.63, H 3.34, N 16.87, S 19.31; gef. C 50.56, H 3.20, N 16.49, S 19.29.

**Zink-Komplex 1e:** Zu 246 mg (0.30 mmol) von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(mnt)<sub>2</sub>] in 7.5 ml Aceton wird eine Lösung aus 150 mg (0.30 mmol) e in 13 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (10:1; v/v) getropft. Nach Stehenlassen über Nacht kristallisierte das NBu<sub>4</sub>-Salz wieder aus. Nach Zu-

gabe von 10 ml Aceton und 5 ml MeOH/H<sub>2</sub>O bildet sich ein farbiger Niederschlag, der wie bei 1a beschrieben isoliert wird. Violette Mikrokristalle; Ausb. 116 mg (56%). –  $C_{30}H_{26}N_8S_4Zn$  (692.2): ber. C 52.05, H 3.79, N 16.19, S 18.53; gef. C 52.07, H 3.79, N 16.16, S 16.98.

**Zink-Komplex 1f:** Zu 250 mg (0.301 mmol) (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(mnt)<sub>2</sub>] in 10 ml Aceton wird eine Lösung aus 212 mg (0.301 mmol) f in 10 ml Aceton und 0.2 ml DMSO getropft. Die tiefviolette Lösung wird bis zur Hälfte eingengt und der feinkristalline Niederschlag abfiltriert. Waschen mit Aceton und anschließendes Trocknen ergeben bordeauxrote Kristalle; Ausb. 225 mg (98%). –  $C_{36}H_{22}N_8S_4Zn$  (760.3): ber. C 56.88, H 2.92, N 14.74, S 16.87; gef. C 56.78, H 3.19, N 13.86, S 16.35.

**Nickel-Komplex cis-2a:** Zu 415 mg (0.504 mmol) (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>] in 10 ml Aceton wird unter Eiskühlung im Dunkeln eine Lösung aus 235 mg (0.504 mmol) cis-a in 5 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (10:2; v/v) getropft. Der Niederschlag wird sofort abfiltriert und abwechselnd mit Aceton und MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen. Rotbraunes Pulver; Ausb. 231 mg (83%). –  $C_{22}H_{16}N_6NiS_4$  (551.4): ber. C 47.93, H 2.93, N 15.24, S 23.26; gef. C 47.75, H 2.90, N 15.20, S 23.05.

**Nickel-Komplex trans-2a:** Zu 363 mg (0.44 mmol) (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>] in 10 ml Aceton wird eine Lösung aus 205 mg (0.44 mmol) trans-a in 18 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (10:1; v/v), 3.5 ml Dimethylacetamid und 2 ml H<sub>2</sub>O getropft. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton und MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen. Rotbraunes Pulver; Ausb. 195 mg (80%). –  $C_{22}H_{16}N_6NiS_4$  (551.4): ber. C 47.93, H 2.93, N 15.24, S 23.26; gef. C 47.25, H 2.74, N 14.92, S 23.24.

**Nickel-Komplex 2b:** Schwarze Kristalle; Ausb. 244 mg (74%). –  $C_{28}H_{28}N_6NiS_4$  (635.5): ber. C 52.92, H 4.44, N 13.22, S 20.18; gef. C 53.66, H 4.48, N 13.30, S 20.88.

**Nickel-Komplex 2c:** Schwarzes Pulver; Ausb. 237 mg (83%). –  $C_{30}H_{32}N_6NiS_4$  (663.6): ber. C 54.30, H 4.86, N 12.66, S 19.33; gef. C 54.60, H 4.82, N 12.47, S 19.61.

**Nickel-Komplex 2d:** Dunkelbraunes Pulver; Ausb. 273 mg (86%). –  $C_{28}H_{22}N_8NiS_4$  (657.5): ber. C 51.15, H 3.37, N 17.04, S 19.50; gef. C 51.38, H 3.42, N 16.74, S 19.73.

**Nickel-Komplex 2e:** Rotbraunes Pulver; Ausb. 298 mg (85%). –  $C_{30}H_{26}N_8NiS_4$  (685.5): ber. C 52.56, H 3.82, N 16.35, S 18.71; gef. C 52.27, H 3.98, N 15.98, S 18.41.

**Nickel-Komplex 2f:** Rotbraunes Pulver; Ausb. 151 mg (85%). –  $C_{36}H_{22}N_8NiS_4$  (753.6): ber. C 57.38, H 2.94, N 14.87, S 17.02; gef. C 57.29, H 2.98, N 14.75, S 16.74.

**Zink-Komplex 3a:** Schwarzes Pulver; Ausb. 155 mg (75%). –  $C_{20}H_{16}N_2S_{10}Zn$  (670.4): ber. C 35.83, H 2.41, N 4.18, S 47.83; gef. C 35.97, H 2.36, N 4.14, S 45.55.

**Zink-Komplex 3b:** Dunkelgrüne Kristalle; Ausb. 139 mg (63%). –  $C_{26}H_{28}N_2S_{10}Zn$  (754.6): ber. C 41.39, H 3.74, N 3.71, S 42.50; gef. C 40.99, H 3.72, N 3.70, S 41.84.

**Zink-Komplex 3c:** Dunkelgrünes Pulver; Ausb. 215 mg (69%). –  $C_{28}H_{32}N_2S_{10}Zn$  (782.6): ber. C 42.97, H 4.12, N 3.58, S 40.97; gef. C 42.66, H 3.98, N 3.26, S 40.39.

**Zink-Komplex 3d:** Dunkelgrüne Mikrokristalle; Ausb. 176 mg (71%). –  $C_{26}H_{22}N_4S_{10}Zn$  (776.5): ber. C 40.22, H 2.86, N 7.21, S 41.29; gef. C 40.05, H 2.83, N 7.18, S 41.41.

**Zink-Komplex 3e:** Dunkelgrüne Mikrokristalle; Ausb. 183 mg (82%). –  $C_{28}H_{26}N_4S_{10}Zn$  (804.6): ber. C 41.80, H 3.26, N 6.96, S 39.85; gef. C 41.75, H 3.14, N 6.89, S 39.94.

**Zink-Komplex 3f:** Dunkelbraunes Pulver; Ausb. 85 mg (81%). —  $C_{34}H_{22}N_4S_{10}Zn$  (872.6): ber. C 46.80, H 2.54, N 6.42, S 36.74; gef. C 46.76, H 2.52, N 6.42, S 36.60.

**Nickel-Komplex cis-4a:** Zu 290 mg (0.31 mmol)  $(NBu_4)_2[Ni(dmit)_2]$  in 15 ml Aceton und 4 ml Dimethylacetamid wird unter Eiskühlung im Dunkeln eine Lösung aus 145 mg (0.31 mmol) **cis-a** in 18 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (10:1; v/v) und 2 ml H<sub>2</sub>O, die filtriert wurde, getropft. Der entstandene dunkelvioletten Niederschlag wird sofort abfiltriert und abwechselnd mit Aceton und MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen. Dunkelviolett Pulver; Ausb. 185 mg (90%). —  $C_{20}H_{16}N_2NiS_{10}$  (663.7): ber. C 36.19, H 2.43, N 4.22, S 48.31; gef. C 36.24, H 2.44, N 4.27, S 46.78.

**Nickel-Komplex trans-4a:** Zu 290 mg (0.31 mmol) von  $(NBu_4)_2[Ni(dmit)_2]$  in 15 ml Aceton und 4 ml Dimethylacetamid wird eine Lösung aus 145 mg (0.31 mmol) **trans-a** in 18 ml MeOH/H<sub>2</sub>O (10:1; v/v) und 2 ml H<sub>2</sub>O, die filtriert wurde, getropft. Der dunkelviolette Niederschlag wird abfiltriert und abwechselnd mit Aceton und MeOH/H<sub>2</sub>O gewaschen. Dunkelviolett Pulver, Ausb. 195 mg (95%). —  $C_{20}H_{16}N_2NiS_{10}$  (663.7): ber. C 36.19, H 2.43, N 4.22, S 48.31; gef. C 35.96, H 2.37, N 3.97, S 48.05.

**Nickel-Komplex 4b:** Violett Pulver; Ausb. 440 mg (88%). —  $C_{26}H_{28}N_2NiS_{10}$  (747.9): ber. C 41.76, H 3.77, N 3.75, S 42.88; gef. C 41.66, H 3.61, N 3.36, S 44.62.

**Nickel-Komplex 4c:** Violette Mikrokristalle; Ausb. 265 mg (89%). —  $C_{28}H_{32}N_2NiS_{10}$  (775.9): ber. C 43.34, H 4.16, N 3.61, S 41.33; gef. C 43.60, H 4.13, N 3.42, S 41.43.

**Nickel-Komplex 4d:** Violett Pulver; Ausb. 327 mg (82%). —  $C_{26}H_{22}N_4NiS_{10}$  (769.8): ber. C 40.57, H 2.88, N 7.28, S 41.65; gef. C 40.56, H 2.83, N 7.07, S 42.35.

**Nickel-Komplex 4e:** Violett Pulver; Ausb. 275 mg (87%). —  $C_{28}H_{26}N_4NiS_{10}$  (797.9): ber. C 42.15, H 3.28, N 7.02, S 40.19; gef. C 42.16, H 3.28, N 7.09, S 41.22.

**Nickel-Komplex 4f:** Violett Pulver; Ausb. 180 mg (95%). —  $C_{34}H_{22}N_4NiS_{10}$  (865.9): ber. C 47.16, H 2.56, N 6.47, S 37.03; gef. C 47.15, H 2.65, N 6.60, S 35.95.

☆ Herrn Prof. Dr. C. Krüger zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] XII. Mitteilung: H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 155–172.  
 [2] [2a] G. J. Ashwell (Ed.), *Molecular Electronics*, Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England, **1992**. — [2b] F. L. Carter (Ed.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **1982**.  
 [3] [3a] H. Kisch, F. Nüsslein, I. Zenn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 67–71. — [3b] H. Kisch, W. Dümmler, F. Nüsslein, I. Zenn, C. Chiorboli, F. Scandola, W. Albrecht, H. Meier, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *170*, 117–127.  
 [4] [4a] Jpn. Kokai Tokyo Koho 79,143,782 (Cl. C09K9/02), Appl. 74/109,807; *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 172483a. — [4b] Jpn. Tokyo

- Koho JP 81 15,485 (Cl. G02F1/17); *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 13700k. — [4c] Jpn. Tokyo Koho JP 57 54,775 [82 54,775] (Cl. G02F1/17), Appl. 74/109,807; *Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 43114r.  
 [5] [5a] U. T. Müller-Westerhoff, B. Vance, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, New York, **1987**, S. 551. — [5b] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 303–348.  
 [6] [6a] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *106*, 171–203. — [6b] P. Cassoux, L. V. Interrante, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 47–66.  
 [7] [7a] S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 324–338. — [7b] T. W. Ebbesen, R. Akaba, K. Tokumaru, M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2147–2151. — [7c] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1–44.  
 [8] J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 49–221.  
 [9] [9a] W. Dümmler, H. Kisch, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 649–656. — [9b] E. G. Megehee, C. E. Johnson, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2423–2431. — [9c] J. L. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3833–3839.  
 [10] [10a] G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2141–2145. — [10b] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3926–3930.  
 [11] [11a] N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444. — [11b] R. A. Marcus, N. Sutin, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 119–133.  
 [12] H. E. Toma, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2079–2084.  
 [13] H. Kisch, A. Fernández, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 292–297.  
 [14] A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2650–2656.  
 [15] J. Vansant, S. Toppet, G. Smets, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1565–1573.  
 [16] C. K. Prout, J. D. Wright, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 688–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 659–667.  
 [17] M. Lemke, H. Kisch, *Acta Crystallogr., Sec. C*, **1993**, *49*, 1630–1632.  
 [18] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.  
 [19] H. Meier, *Organic Semiconductors*, Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**, S. 118.  
 [20] [20a] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, *12*, 593–598. — [20b] B. Karvaly, I. Hevesi, *Z. Naturforsch., Teil A*, **1971**, *26*, 245–250. — [20c] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, **1969**.  
 [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400223, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [22] [22a] H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3596–3597. — [22b] E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 663–666.  
 [23] G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **1979**, *7*, 49–55.  
 [24] E. D. Bergmann, F. E. Crane, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5979–5982.  
 [25] I. Nunn, B. Eisen, H. Kisch, in Vorbereitung.  
 [26] D. R. Rosseinsky, R. E. Malpas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 749–752.

[230/93]