

Synthese und Kristallstrukturbestimmung
von Radikalionensalzen aus
Derivaten des Tetrathiafulvalens –
Ein Beitrag zur TTF-Chemie

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Adriano Bof de Oliveira

aus

Vacaria, Brasilien

Bonn, 2008

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 03.12.2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
 2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum
- Fachnaher Gutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger
Fachfremder Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

„O. Maria immer hilf.“

(Schrift im Bonner Münster)

Für Helena, Alessandro und Valdevino†

Besonderes Dankeschön an Edilma, Maurício und Olesja,
an meine Kollegen Doris, Marcus und Guido

Danksagungen

An Prof. Dr. Johannes Beck für die ständige Unterstützung, Verständnis und Geduld, der mehr als ein Betreuer, ein Vorbild ist.

An Prof. Dr. Robert Glaum für die Teilnahme an der Promotionskommission.

An Prof. Dr. Sigurd Höger für die Teilnahme an der Promotionskommission.

An Prof. Dr. Karl Maier für die Teilnahme an der Promotionskommission.

An Dr. Jörg Daniels für die röntgenographische Untersuchungen.

An Norbert Wagner für die Leitfähigkeitsmessung und den entscheidenden Beitrag bei der magnetischen Messung.

An Prof. Dr. Gunnar Jeschke (ETH/Zürich) für die Durchführung und Auswertung der ESR-Messung.

An Volker Bendisch für die Infrarotmessung.

An Dr. Ralf Weisbarth für den Beitrag zur Korrektur dieser Arbeit.

An Jens Matthes für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

An Olesja Efa für den Beitrag zur Korrektur dieser Arbeit.

An Frau Monika Jakobi und Frau Katharina Shirop, die netten und kompetenten Damen im Sekretariat.

MSc. Aline J. R. W. A. Santos.

An alle Mitarbeiter des BK-Arbeitskreises.

An Frau Maria Salgado Martinez, beim Referat 415 – Lateinamerika Süd des DAAD, für die ständige Unterstützung.

An die CAPES für die finanzielle Unterstützung.

An den DAAD für das Promotionsstipendium.

Außerdem möchte ich mich gerne bei folgenden mir wichtigen Personen bedanken:

Prof. Dr. Manfredo Hörner und Rosmari Hörner

Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro und Familie

Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota

Prof. Dr. Cicero W. B. Bezerra

Prof. Dr. Douglas W. Franco

Prof. Dr. Herton Fenner

Prof. Dr. Aldalea L. B. Marques

Prof. Dr. Rita C. S. Luz

Prof. Dr. Leandro Bresolin

Prof. Dr. Vanessa S. Carratu

Prof. Dr. Marcelo B. da Rosa

Prof. Dr. Marcos J. A. Caldas

Dr. Jeferson A. Naue

Dr. Marlon Rebelatto, Silvana und Cassius

MSc. Adriana F. Cancelli

MSc. Phabyanno R. Lima

und bei allen meinen brasilianischen Freundinnen und Freunden, die mich ständig begleitet und unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Triiodide und Bromocuprate des Octamethylen-tetrathiafulvalens	16
2.1.	Das Octamethylen-tetrathiafulvalen (OMTTF)	16
2.2.	Eine neue Modifikation von OMTTF-Triiodid	23
2.2.1.	Synthese von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$	23
2.2.2.	Elektrische Leitfähigkeitsmessung von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$	24
2.2.3.	Elektronenspinresonanz-Untersuchung von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$	24
2.2.4.	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$	25
2.2.5.	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$	27
2.3.	OMTTF-Bromocuprate: $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$	52
2.3.1.	Synthese von α - und β -kristalliner Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$	52
2.3.2.	Einkristallstrukturanalyse von α - $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$	54
2.3.3.	Einkristallstrukturanalyse von β - $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$	77
2.4.	OMTTF-Bromocuprate: $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$	105
2.4.1.	Synthese von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$	105
2.4.2.	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$	106

2.4.3.	Magnetische Messung von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$	122
3.	Triiodid, Chlorocuprat und Chloroferrat des Bis(4,5-dihydronaphtho [1,2- <i>d</i>])tetrathiafulvalens	126
3.1.	Das Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2- <i>d</i>])tetrathiafulvalen (BDHNTTF)	126
3.2.	BDHNTTF-Triiodid	129
3.2.1.	Synthese von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$	129
3.2.2.	Elektrische Leitfähigkeitsmessung von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$	130
3.2.3.	Elektronenspinresonanz-Untersuchung von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$	130
3.2.4.	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$	131
3.3.	BDHNTTF-Chlorocuprat: $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$	145
3.3.1.	Synthese von $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$	145
3.3.2.	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$	146
3.4.	BDHNTTF-Chloroferrat: $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$	166
3.4.1.	Synthese von $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$	166
3.4.2.	Einkristallstrukturanalyse von $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$	167
4.	Das Polyiodid des Dimethyldiphenyltetrathiafulvalens	182
4.1.	Das 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF)	182
4.2.	Synthese und Einkristallstrukturanalyse von $(\text{DMDPhTTF})(\text{I}_5)_2$	187

4.2.1. Synthese von (DMDPhTTF)(I ₅) ₂	187
4.2.2. Einkristallstrukturanalyse von (DMDPhTTF)(I ₅) ₂	188
5. Zusammenfassung	202
6. Anhang	207
7. Literatur	209
8. Lebenslauf	213

1. Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit, ist einen Beitrag zur Chemie des Tetrathiafulvalens (TTF) zu leisten. Mit dem Begriff „TTF-Chemie“ fasst man die Synthese von Substitutionsderivaten des TTF sowie die Darstellung, Strukturaufklärung und Bestimmung der Eigenschaften von Verbindungen des TTF und seiner Derivate zusammen.

Tetrathiafulvalen ist ein nichtaromatischer schwefelhaltiger Heterocyclus und wurde erstmals 1970 hergestellt [1-3], obwohl das Dibenzotetrathiafulvalenderivat schon 1926 synthetisiert wurde [4]. Die Strukturformeln dieser beiden Derivate sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Erst in den 1970er Jahren begann eine systematische Untersuchung des Tetrathiafulvalens, seiner Derivate sowie seiner Verbindungen und Eigenschaften [2, 3, 5-19].

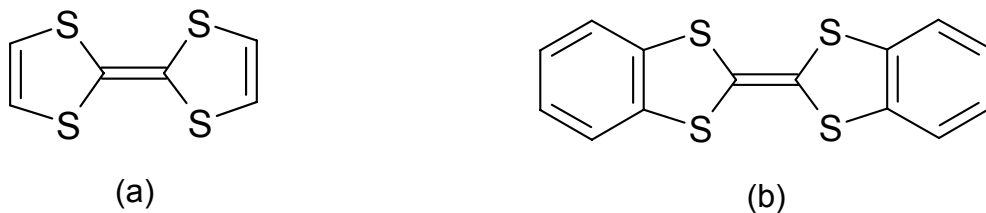
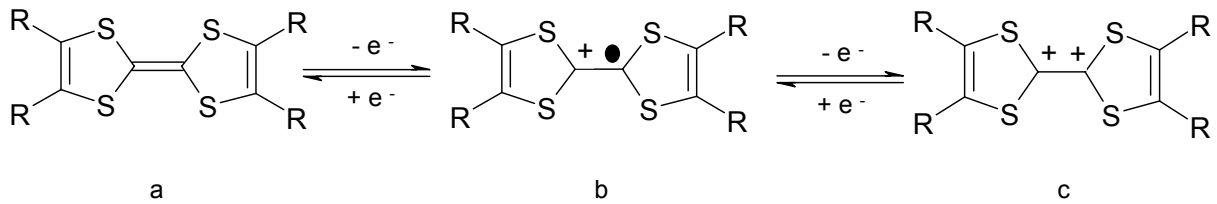


Abbildung 1.1: Strukturformel von (a) Tetrathiafulvalen (TTF) [1,2] und (b) Dibenzotetrathiafulvalen (DBTTF) [4].

Die TTF-Chemie ist vielfältig. Ihre Resultate führen zu Anwendungen in vielen verschiedenen Bereichen der Materialforschung. Die Verbindungen von TTF zeigen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, molekularer Magnetismus oder Eignung zur Sensorik [2, 3, 5, 20, 21]. Alles das ist möglich aufgrund der Fähigkeit des Tetrathiafulvalens, stabile radikalische Kationen sowohl in Lösung als auch im Festkörper zu bilden, zum anderen durch die Wechselwirkung dieser ungepaarten Elektronen untereinander oder mit anderen radikalischen Molekülen.

Tetrathiafulvalen und seine Derivate können chemisch oder elektrochemisch leicht zum Radikalkation (Ladung +1) oder zum Dikation (Ladung +2), wie in Gleichung 1.1 dargestellt, oxidiert werden. Die Halbstufenpotentiale für den Stammkörper Tetrathiafulvalen sind $E_1 = +0,45$ und $E_2 = +0,82$ V (in Acetonitril, gegen Ag/AgCl-Elektrode) [7].



Gleichung 1.1: Das neutrale (a) Tetrathiafulvalenderivat, das entsprechende (b) Radikalkation und das (c) Dikation [7].

Die Eigenschaften von Verbindungen mit solchen Ionen hängen von der Struktur und der Stabilität des Radikalkations ab. Um diese Stabilität zu erreichen, soll eine Substanz drei Bedingungen unbedingt erfüllen [22]:

- Niedrige Tendenz zur Polymerisation und zur Dimerisierung der Radikalkationen
- Niedrige Tendenz zur Disproportionierung
- Keine Tendenz zur Reaktion mit Lösungsmittel

In diesem Fall kommt noch ein wichtiger Faktor dazu. TTF und seine Derivate sind nicht-ebene Moleküle. Die zentrale $C_2S_2C=CS_2C_2$ -Einheit hat meist die Punktsymmetrie C_{2v} . Durch die Oxidation wird eine neue Elektronendichteverteilung erzeugt. Das Radikalkation ist annähernd planar, was zur Stabilität dieser Ionen beiträgt. Die Punktsymmetrie der Zentraleinheit erhöht sich auf D_{2h} . Die π -Orbitale der Tetrathiafulvaleneinheit richten sich parallel aus und die Elektronendichte wird in Richtung der zentralen $S_2C=CS_2$ -Einheit polarisiert, um die positive Ladung zu stabilisieren [18, 19, 23]. Ein wichtiges Beispiel für dieses Verhalten ist das in Abbildung 1.2 dargestellte Bisethylendithiotetrathiafulvalen BEDT-TTF. $(BEDT-TTF)_2[ReO_4]$ wurde 1983 als erster Tetrathiafulvalenderivat-Supraleiter hergestellt und heute sind mehr als fünfzig verschiedene organische Supraleiter auf Basis dieses Moleküls bekannt [3].

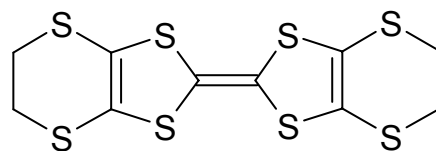


Abbildung 1.2: Strukturformel von Bisethylendithiotetrathiafulvalen (BEDT-TTF).

Abbildung 1.3 zeigt einen Vergleich zwischen dem neutralen BEDT-TTF und dem Radikalkation $BEDT-TTF^{\bullet+}$ [24, 25]. Es ist deutlich zu sehen, dass im oxidierten Zustand eine weniger abgewinkelte, ebenere Molekülkonformation vorliegt.

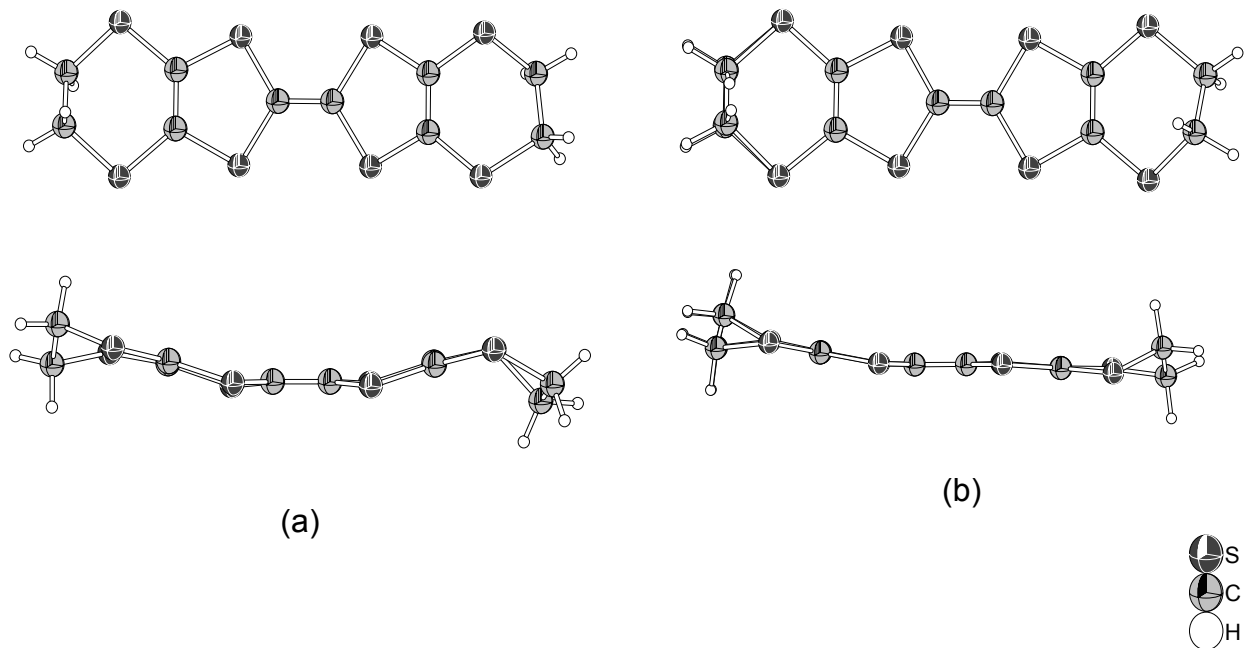


Abbildung 1.3: Strukturen von (a) BEDT-TTF [24] und (b) BEDT-TTF^{•+}-Radikation in der Verbindung (BEDT-TTF)₂I₃ [25].

Tetrathiafulvalen ist ein Elektronendonator, der mit vielen Elektronenakzeptoren reagiert und stabile Charge-Transfer-Komplexe bildet. Eine sehr wichtige Verbindung der Art $\text{TTF}_{\text{Donor}}\text{X}_{\text{Akzeptor}}$ wurde 1973 hergestellt [6]. Es handelt sich um das Produkt der Reaktion zwischen Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ), wobei das Erste (TTF) oxidiert und das Letzte (TCNQ) reduziert wird. In Abbildung 1.4 ist die Strukturformel von TTF-TCNQ dargestellt. Das oxidierte TTF und das reduzierte TCNQ bilden einen Charge-Transfer-Komplex, bei dem beide Moleküle als Radikationen vorliegen, planar sind und die Punktsymmetrie D_{2h} haben. TTF-TCNQ ist eine organische Verbindung, welche metallische elektrische Leitfähigkeit zeigt und dabei einen Wert von $1,47 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 66 K erreicht [6]. Obwohl man schon in den 1940er Jahren elektrische Leitfähigkeit in organischen Systemen erforscht hat, wurden erste Berichte über elektrische Leitfähigkeit einer organischen Verbindung erst 1954 an Perylenbromid veröffentlicht [3] und diese Verbindung wurde als erstes „organisches Metall“ bekannt. „Organische Metalle“ sind Kohlenstoff-Wasserstoff-haltige Verbindungen, die Eigenschaften von Metallen wie elektrische Leitfähigkeit und/oder Magnetismus zeigen. „Organische Metalle“, „Synthetische Metalle“ und „Molekulare Metalle“ sind gleichbedeutende Fachbegriffe.

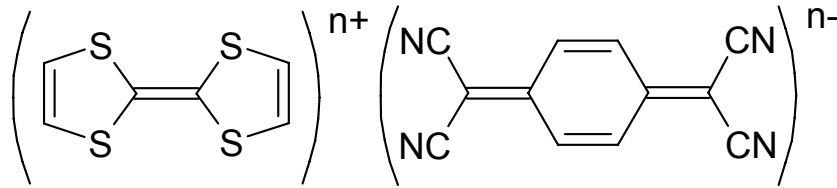


Abbildung 1.4: Strukturformel von TTF-TCNQ.

Die Eigenschaften der organischen Metalle hängen von den Elektronendonator- und akzeptorstrukturen, den Kationen und Anionen, sowie von den Wechselwirkungen zwischen diesen Teilchen ab. In Abbildung 1.5 sind die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften für TTF-Derivate dargestellt. Man sieht, dass es zwischen TTF und TCNQ eine nichtkovalente Wechselwirkung gibt, weil TTF oxidiert und TCNQ, ohne Entstehung einer neuen chemischen Bindung, reduziert wird [2].

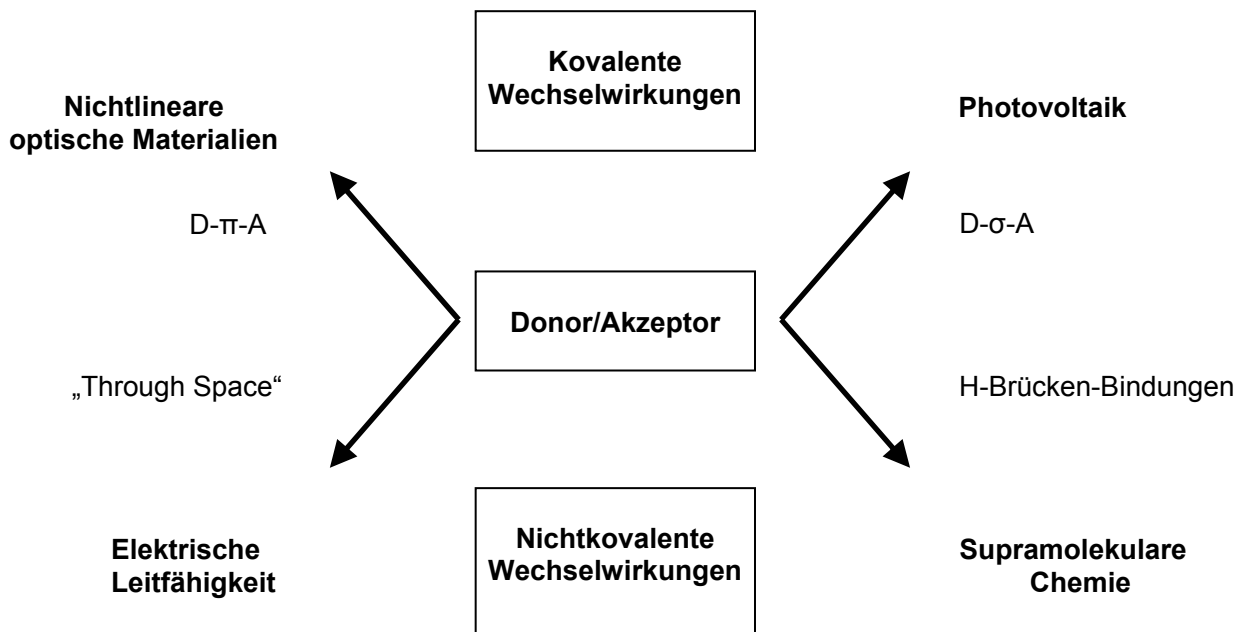


Abbildung 1.5: Zusammenfassung der Beziehung „Struktur-Eigenschaften“ für TTF-Derivate [2].

„Through Space“-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor in salzartigen Stoffen ist eine Eigenschaft von Charge-Transfer-Verbindungen, bei denen der Donor oxidiert und der Akzeptor reduziert wird. Der CT-Mechanismus kann als koordinative Bindung, bei der Valenzelektronen aus dem HOMO der Donorverbindung in das LUMO der Akzeptorverbindung fließen, betrachtet werden [2].

Man kann die Eigenschaften dieser Verbindungen auch durch die Isolobal-Theorie erklären. Diese besagt, dass ein $R_2C=CR_2$ -Fragment isolobal zu einer

Koordinationsverbindung ML_4 mit einem d^8 -konfigurierten Metall als Zentralatom ist. In Abbildung 1.6 ist diese Situation dargestellt. Die Fragmente C_2^{4+} , $M(d^8)$ und C_4^{6+} sind isolobal. Hieraus folgt, dass viele Eigenschaften, wie das Packungsmuster und die Wechselwirkungen zwischen Ionen, die in der Strukturchemie der entsprechenden Metallkomplexe auftreten, auch in der Tetrathiafulvalenradikalchemie vorkommen [26].

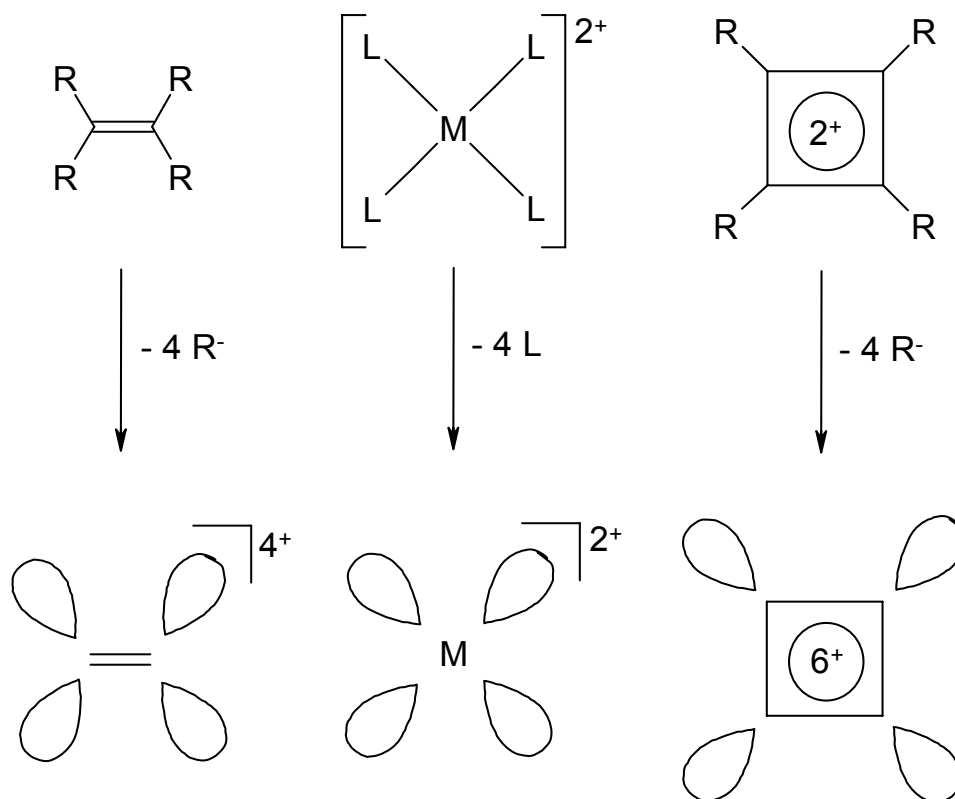


Abbildung 1.6: Grenzorbitale der isolobalen Fragmente C_2^{4+} , $M(d^8)$ und C_4^{6+} [26].

Im Festkörper zeigen die Radikalkationen des TTF und seiner Derivate eine interessante Ähnlichkeit mit d^8 -Metallkomplexen. Ein Radikalkation kann als diskrete Einheit vorkommen, die keine starke Wechselwirkung mit anderen Radikaleinheiten hat und nur von Solvaten oder nichtradikalischen Anionen umgeben ist. In diesem Fall hat das Tetrathiafulvalenderivat ungepaarte Elektronen und die Verbindung ist paramagnetisch und ein Halbleiter oder ein Isolator.

Wenn sich zwei Radikale näher kommen und einen Abstand haben, der kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien der Atome, ist eine Spinkopplung zwischen zwei ungepaarten Spins möglich. In diesem Fall ist die Verbindung noch ein Isolator, aber die Spinkopplung beeinflusst das ESR-Signal und den Magnetismus. Die

organischen kationischen Radikale sind noch kein Dimer, weil keine chemische Bindung entsteht. Sie sind aber nah genug für eine Spinkopplung. In diesem Fall bilden sich Paare von Radikalkationen. Diese Paare werden in den Strukturen von Anionen umgeben.

Die organischen Radikale können aber auch als Stapel angeordnet vorkommen. In diesem Fall sind die Verbindungen elektrische Halbleiter, Leiter oder sogar Supraleiter. Das Prinzip ist, dass die Radikalkationen so nah beieinander liegen, dass eine Überlappung der π -Orbitale möglich ist. Hierdurch besteht im Kristall ein Leitungsband, das nur teilweise besetzt ist. Kommt es nun nicht zur Paarbildung, was einer Peierls-Verzerrung entspräche, sondern liegen äquidistant gestapelte Moleküle vor, so können sich die Elektronen in diesem Leitungsband bewegen. Die Folge ist metallische elektrische Leitfähigkeit.

Eine andere Möglichkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist die Verteilung der Ladung in der Struktur. In einem Stapel müssen nicht alle TTF-Einheiten einfach oxidiert sein, sondern die Oxidationstufe kann nicht-ganzzahlig sein. Beispielweise bedeutet $(\text{TTF})_2^{2+}$, dass die positive Ladung auf zwei Einheiten verteilt ist. Die TTF-Einheiten sind dabei so nah bei einander, dass die π -Orbitale sich überlappen und eine Wechselwirkung zwischen den Einheiten besteht.

In Abbildung 1.7 sind die strukturellen Möglichkeiten vereinfacht dargestellt. Die Strukturen der Radikale der Tetrathiafulvalenderivate in einem Festkörper sind das Ergebnis aller Wechselwirkungen: „organisches Radikal-organisches Radikal“, „organisches Radikal-Anion“, und die Wechselwirkung mit anderen anwesenden Molekülen, wie z. B. Solvatmolekülen. Diese Abbildung zeigt nur die Kationen, aber keine anderen Teile der Struktur wie z. B. die Anionen, die aber eine wichtige Rolle spielen. Erstens sind die Anionen für den Ladungsausgleich verantwortlich, zweitens spielen sie eine wichtige Rolle bei der Packung der Ionen in der Struktur durch Wasserstoffbrücken und Coulomb-Wechselwirkungen.

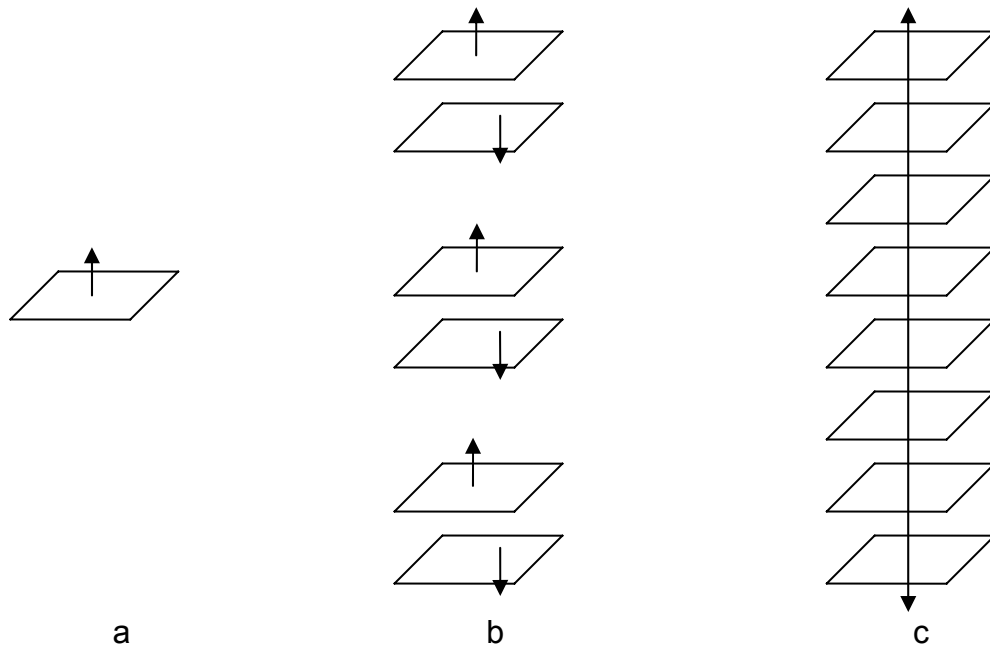
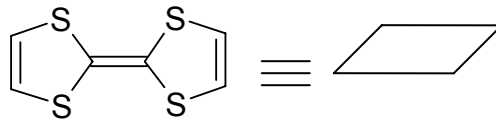
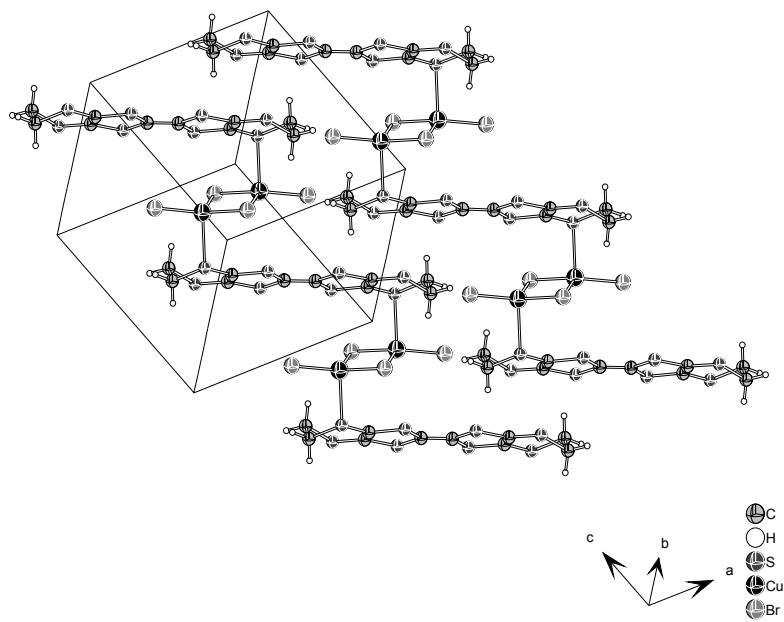
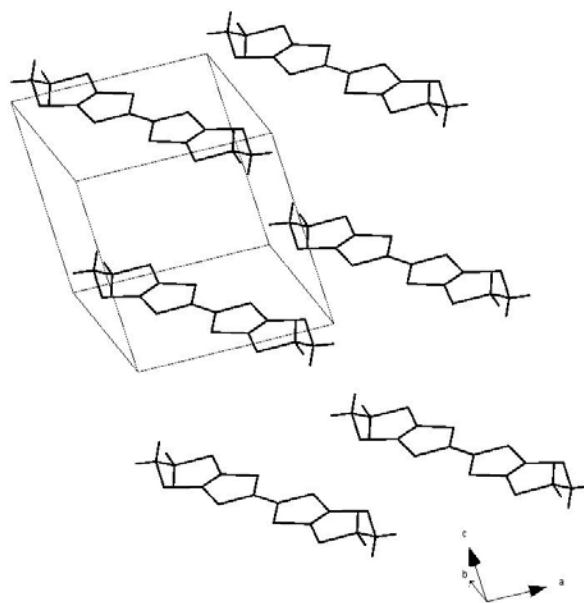


Abbildung 1.7: Drei Beispiele für verschiedene strukturelle Anordnungen von TTF-Radikalkationen im Festkörper: (a) als diskrete Einheit, (b) als Dimer und (c) als Stapel. Die Darstellung ist vereinfacht, Anionen sind nicht dargestellt.

Wenn die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion dominant ist, ist eine stapelartige Packung nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ [27]. Ein Ausschnitt der Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Hier ist BEDT-TTF oxidiert und zeigt eine starke $\text{Cu}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkung mit dem $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Anion mit einem $\text{Cu}\cdots\text{S}$ -Abstand von 2,384(8) Å. Das Ergebnis ist eine Struktur mit wechselnden Schichten $\text{BEDT-TTF}^{+\cdot}$, $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$, $\text{BEDT-TTF}^{+\cdot}$, usw. Kleinere Anionen, wie I_3^- , erlauben eine Annäherung der TTF-Einheiten und machen eine stapelförmige Packung möglich, während größere Anionen wie Polyoxometallat-Anionen, die TTF-Kationen in wirksamer Weise voneinander trennen.



(a)



(b)

Abbildung 1.8: (a) Ein Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ und (b) eine vereinfachte Darstellung dieser Struktur, bei der nur die $\text{BEDT-TTF}^{\cdot+}$ -Radikalkationen gezeigt sind [27].

Ein Beispiel für Dimere eines Tetrathiafulvalenderivats ist $(\text{OMMTTF})_2[\text{NiL}_2]$ (OMTTF = Octamethylenetetrathiafulvalen, und L = 1,2,5-thiadiazol-3,4-dithiolat) [28]. Die OMTTF-Radikalkationen liegen als Dimere und der planare Komplex NiL_2 liegt als Dianion vor. Die intramolekularen Abstände zwischen den Schwefelatomen von Kation und Anion sind unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für dieses Element. Der van der Waals-Radius für Schwefel beträgt 1,8 Å, die Summe ist 3,6 Å. Die S-S-Abstände zwischen den $\text{OMTTF}^{+\bullet}$ -Einheiten betragen 3,403 und 3,433 Å. Die OMTTF-Dimere bilden diskrete Einheiten und liegen als Dikationen in der Struktur vor. In Abbildung 1.9 sind die Strukturformel und die Elementarzelle von $(\text{OMMTTF})_2[\text{NiL}_2]$ dargestellt.

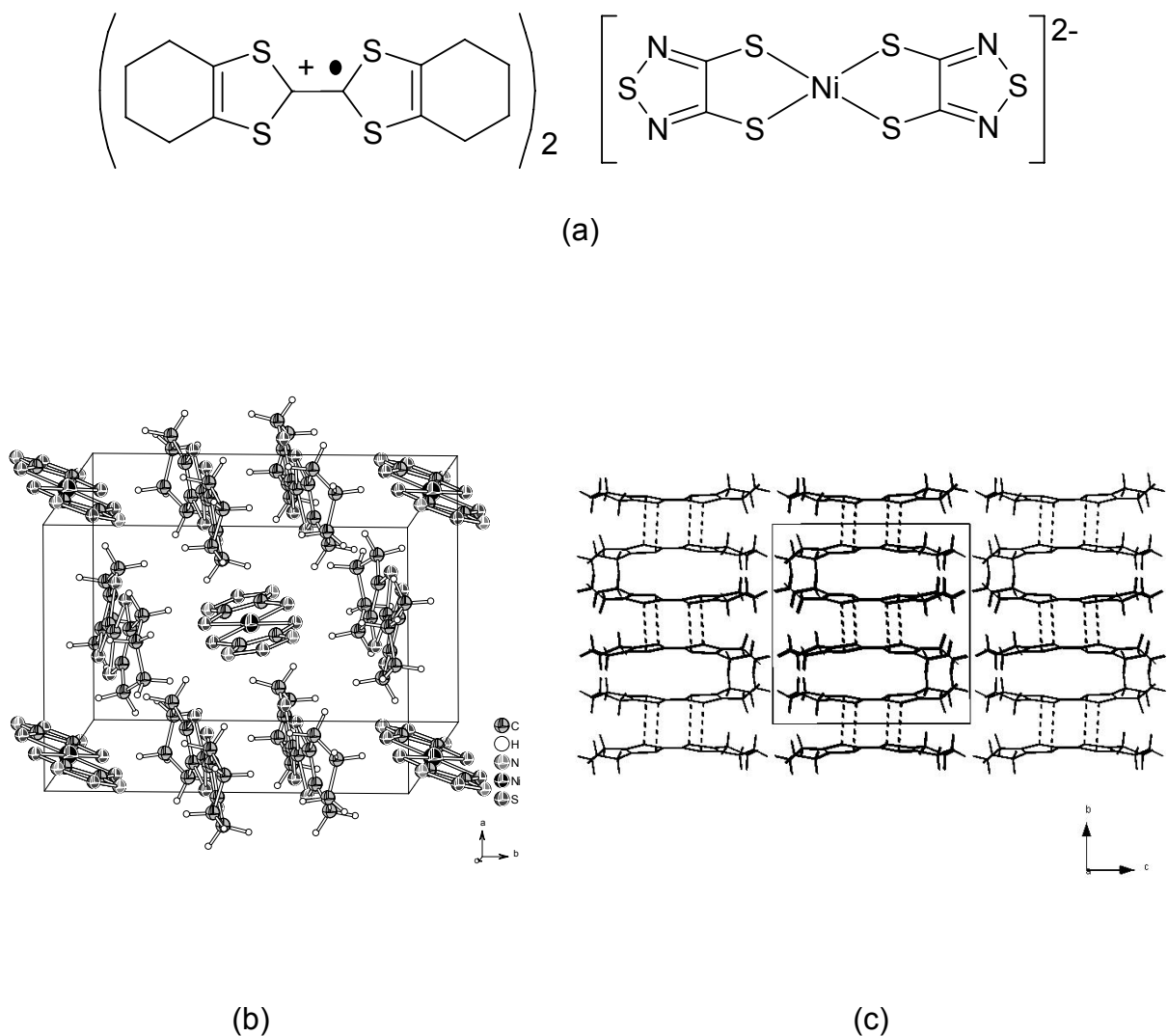


Abbildung 1.9: (a) Strukturformel, (b) Elementarzelle und (c) Ausschnitt der Elementarzelle von $(\text{OMMTTF})_2[\text{NiL}_2]$, bei der nur die OMTTF-Radikalkationen vereinfacht dargestellt sind [28].

Eine dritte Möglichkeit tritt auf, wenn die Wechselwirkung zwischen den Tetrathiafulvalenderivaten stark und dominant ist, es aber nicht zur Bildung von diskreten Dimeren kommt. In diesem Fall können die TTF-Einheiten als Stapel vorkommen.

Ein sehr interessantes Beispiel ist $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ($\text{BEDT-TTF} = \text{Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen}$, Strukturformel in Abbildung 1.2) [25]. Zur Synthese dieser Verbindung wurde dieses TTF-Derivat mit Iod chemisch oxidiert. Die Zusammensetzung der resultierenden Kristalle aus $\text{BEDT-TTF}^{\bullet+}$ und I_3^- ist 2:1. Das bedeutet, dass eine positive Ladung auf zwei Tetrathiafulvalen-Moleküle verteilt ist. Die Elementarzelle von $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ist in Abbildung 1.10 dargestellt.

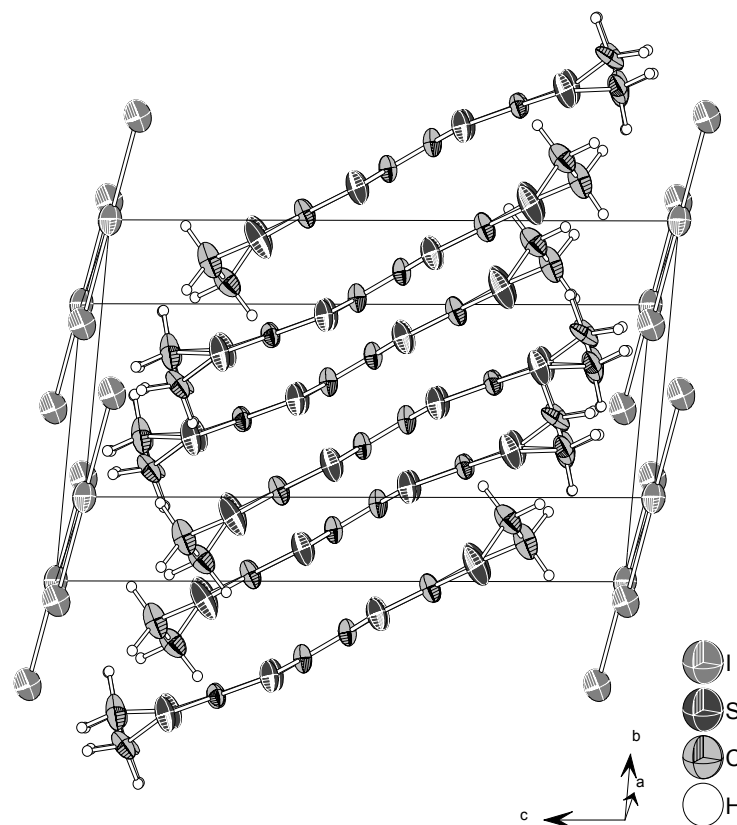


Abbildung 1.10: Elementarzelle von $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [25].

Das Triiodid-Anion ist ein relativ kleines, symmetrisches Molekül, das es erlaubt, dass sich die BEDT-TTF-Einheiten zu einer Säule stapeln. Die S-S-Abstände sind etwas kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel (3,6 Å) und betragen zwischen 3,4 und 3,6 Å. Die Verteilung der Ladung und die Stapelung sind dafür ursächlich, dass $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ bei tiefer Temperatur zu einem Supraleiter wird. $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ zeigt Supraleitfähigkeit bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von

7 K. Die Supraleitfähigkeit in organischen Verbindungen wurde 1980 erstmals bei einem Selenderivat des TTF gemessen, dem $[\text{PF}_6]^-$ -Salz von Tetramethyltetraselenofulvalen [3].

Natürlich beeinflussen nicht nur die Strukturen von Kationen und Anionen die Packung und Struktur dieser Verbindungen. Andere Faktoren, wie Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen, sind ebenfalls wichtig für die Entstehung bestimmter molekularer Anordnungen. Das Verständnis und die Anwendung dieser Parameter sind eine Herausforderung für die Materialwissenschaft. Die Wechselwirkung zwischen Radikalkation und einem Anion ist einer der wichtigsten Aspekte dieser Chemie für die Packungsmöglichkeiten und für die entsprechenden Eigenschaften. Die Darstellung sogenannter Hybridstrukturen eröffnet neue Möglichkeiten. Hierzu kombiniert man einen organischen Strukturteil, beispielsweise das Radikalkation eines Tetrathiafulvalenderivats, mit einem anorganischen Strukturteil, beispielsweise dem Anion einer Koordinationsverbindung. Wenn hierbei die Metallionen ungepaarte Elektronen haben und die Liganden am Metallion Halogenidionen sind, wird eine Spinkopplung mit dem Tetrathiafulvalenradikal möglich [29-31]. Dieser Effekt tritt auf, wenn der Abstand zwischen den Liganden (Halogen, X) und den Schwefelatomen des TTF-Kations kleiner ist als die Summe der van der Waals-Radien von S und X. Ein allgemeines Beispiel ist in Abbildung 1.11 dargestellt. Dieser Effekt kann auch mit anderen Liganden stattfinden, wenn es der Abstand zwischen dem Metallatom und dem Radikalkation erlaubt.

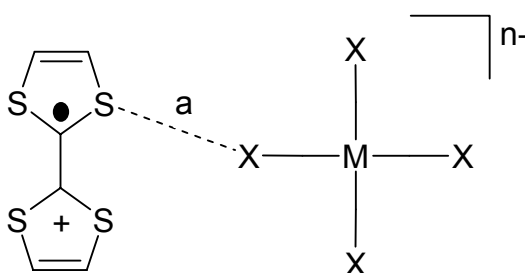


Abbildung 1.11: Wenn der Abstand „a“ kleiner als die Summe der van der Waals-Radien von S und X ist, wird eine Kopplung zwischen den Spins der freien Elektronen des TTF-Radikals und des Übergangsmetall-Ions möglich.

Ein Beispiel für eine Struktur mit dieser Art von Wechselwirkung ist in Abbildung 1.12 dargestellt, in der ein Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TTF})_7[\text{FeCl}_4]_2$ [29] gezeigt wird. Dies ist eine Hybridverbindung, wobei der organische Teil aus einem partiell oxidierten Tetrathiafulvalen besteht und der anorganische Teil aus $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexen

aufgebaut ist. Zwei positive Ladungen werden auf sieben TTF-Moleküle verteilt und durch zwei $[\text{FeCl}_4]^-$ -Komplexe als Gegenionen ausgeglichen.

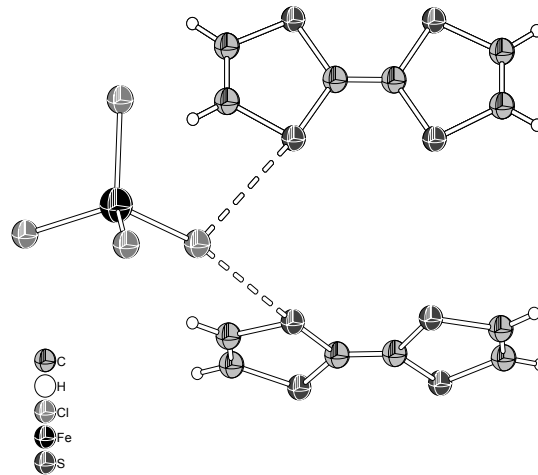


Abbildung 1.12: Wechselwirkung zwischen zwei TTF^+ -Radikalkationen und einem $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion in der Struktur von $(\text{TTF})_7[\text{FeCl}_4]_2$. Die $\text{Cl}\cdots\text{S}$ -Abstände betragen 3,381 und 3,584 Å und sind als gestrichelte Linien dargestellt [29].

Die Abstände zwischen dem Chloroligand und dem Schwefelatom sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Cl und S, die für Chlor und Schwefel 3,55 Å beträgt. Das Ergebnis ist eine Spinkopplung zwischen den d-Spins des Eisenatoms und den π -Spins des organischen Radikalkations TTF^+ . In Abbildung 1.13 ist ein Ausschnitt aus der $(\text{TTF})_7[\text{FeCl}_4]_2$ -Kristallstruktur dargestellt. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt nur die gestapelten TTF-Einheiten. Die TTF-Einheiten bilden in dieser Struktur Trimere.

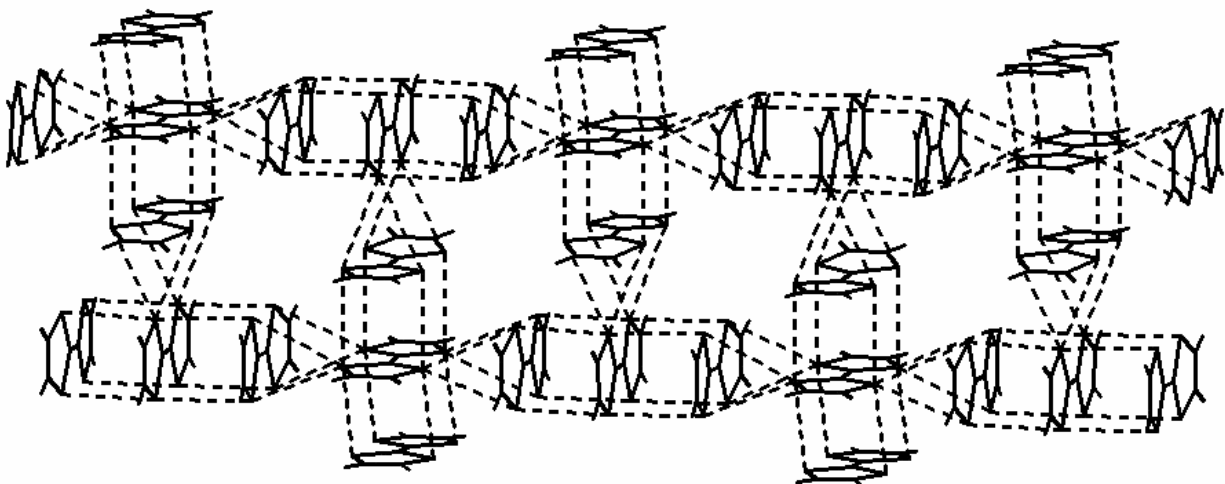


Abbildung 1.13: Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{TTF})_7[\text{FeCl}_4]_2$. Nur die gestapelten TTF^+ -Einheiten sind dargestellt. Die gestrichelte Linien stellen die intermolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände zwischen 3,450 und 3,787 Å dar [29].

(TTF)₇[FeCl₄]₂ ist ein organischer Halbleiter mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 0,055 S cm⁻¹ bei Raumtemperatur. Die Anwesenheit von Fe(III)-Ionen und die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen sind für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich. Auch die Stapelung von TTF-Einheiten trägt zur hohen elektrischen Leitfähigkeit bei. Das Ergebnis ist eine Verbindung, die ein elektrischer Halbleiter ist und antiferromagnetisches Verhalten zeigt. Es ist ein Beispiel für die Möglichkeit, elektrische Leitfähigkeit und Magnetismus in einer einzigen Verbindung zu vereinen.

Ein oxidiertes TTF-Molekül ist ein stabiles organisches Radikal und muss unter zwei wichtigen Aspekten analysiert werden: die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons und die Rolle, die das ungepaarte Elektron in den Strukturen von salzartigen Verbindungen dieses Radikalkations spielt.

Durch eine systematische Untersuchung von dreizehn verschiedenen Tetrathiafulvalenderivaten durch ESR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass die positive Ladung und das ungepaarte Elektron innerhalb des zentralen S₂C=CS₂-Fragments lokalisiert ist. Es wurde keine Delokalisierung der Spins über das gesamte Molekül beobachtet, sondern festgestellt, dass die Elektronendichteverteilung und die Spindichte konzentriert sind. Als Beispiele werden hier drei Radikale verschiedener Tetrathiafulvalenderivate verglichen. Das erste Derivat ist Tetracyanotetrathiafulvalen, das zweite ist der Stammkörper Tetrathiafulvalen und das dritte ist Bisethylendithiotetrathiafulvalen. Wenn alle drei Derivate einfach oxidiert sind, bilden sie stabile Radikalkationen. Die Spindichte der Radikalkationen ist auf das zentrale S₂C=CS₂-Fragment konzentriert, die Elektronendichteverteilung im Molekül ist gegenüber der nicht oxidierten Neutralform verändert. In Abbildung 1.14 sieht man das Ergebnis der Bestimmung der Kopplungskonstanten zwischen dem Elektronenspin des ungepaarten Elektrons und den Kernspins der ¹³C- und ³³S-Atome der zentralen S₂C=CS₂-Einheit. Das Radikalkation des Tetracyanotetrathiafulvalens hat vier stark elektronegative Cyanogruppen, die die Elektronendichte anziehen. Das erhöht die Spindichte im zentralen S₂C=CS₂-Fragment. Das Radikalkation des Bisethylendithiotetrathiafulvalens hat vier Schwefel-Atome, die die Elektronendichte in Richtung des zentralen S₂C=CS₂-Fragments polarisieren. Dadurch wird eine andere Elektronendichteverteilung erreicht und die Spindichte reduziert [18].

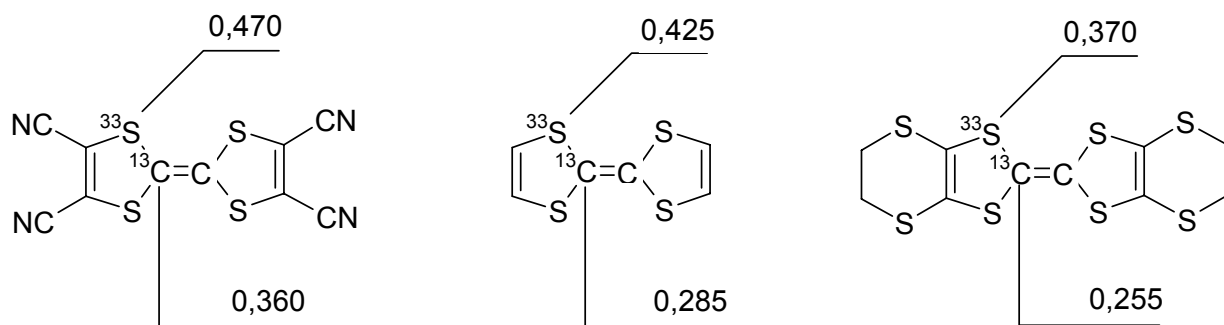


Abbildung 1.14: Kopplungskonstante (mT) von ^{33}S und ^{13}C mit dem ungepaarten Elektron im zentralen $S_2C=CS_2$ -Fragment der drei Tetrathiafulvalenkationen [18].

Es ist deutlich zu sehen, dass elektronenziehende Gruppen die Spindichte im $S_2C=CS_2$ -Fragment erhöhen und dass elektronenreiche Gruppen, mit einer polarisierbaren Elektronendichte, die Spindichte im zentralen Teil der Moleküle reduzieren.

Die Synthese neuer Tetrathiafulvalenderivate ist eine Möglichkeit, neue organische Materialien herzustellen. Ein Beispiel ist die Synthese einer Reihe von Tetrathiafulvalenderivaten, die Alkylgruppen als Substituenten haben. Die Konsequenzen dieser Strukturänderung sind eine Erhöhung der Elektronendichte in dem entsprechenden Zentralfragment, $S_2C=CS_2$, sowie eine Reduzierung der Spindichte des entsprechenden organischen Radikalkations. Außerdem wird eine Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten und eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum beobachtet. Tetrathiafulvalenderivate, die Arylgruppen haben, zeigen eine Tendenz, die diesen Eigenschaften gegenläufig ist.

Aus diesem Grund ist die TTF-Chemie vielfältig. Die Radikalkationen des TTF sind organische Moleküle, die im Festkörper interessante Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit bewirken können. Liegen sie als Bestandteil organisch-anorganischer Hybridmaterialien vor, treten Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in der Kristallstruktur auf. Strukturänderungen bei den TTF-Molekülen, verschiedene Herstellungsmethoden und Reaktionsbedingungen und die Kombination mit einer großen Zahl von Anionen bieten viele Möglichkeiten für die Synthese neuer Feststoffe [2, 3, 32, 33].

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Radikalionensalze auf der Basis von Derivaten des Tetrathiafulvalens darzustellen und ihre Eigenschaften zu bestimmen. Dabei sollen im Mittelpunkt „expanded TTF’s“ stehen, also solche Substitutionsderivate des

Tetrathiafulvalen, welche an den peripherem C-Atomen Alkyl- oder Arylsubstituenten tragen. In Abbildung 1.15 sind die Strukturen von 4,4',5,5',6,6',7,7'-Octamethylen-tetrathiafulvalen (OMTTF), Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-d])tetrathiafulvalen (BDHNTTF) und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2',5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF) zusammengestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden. Als Anionen sollen Halogenmetallate der Übergangsmetalle mit offenen d-Schalen und paramagnetischen Momenten und Polyiodidanionen eingesetzt werden.

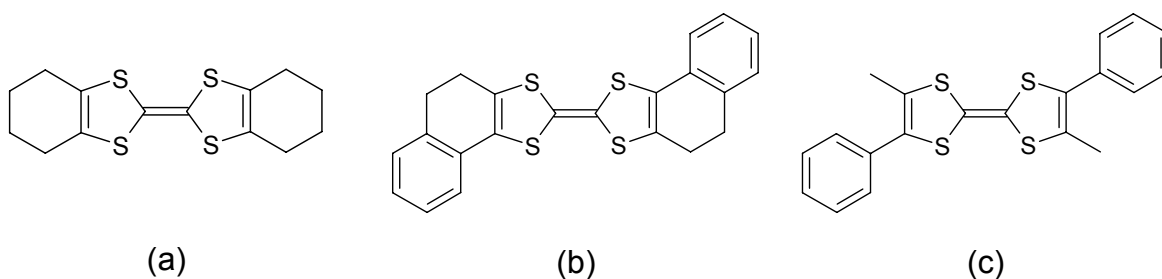


Abbildung 1.15: Strukturen von (a) OMTTF, (b) BDHNTTF und (c) DMDPhTTF.

2. Triiodide und Bromocuprate des Octamethylentetrathiafulvalens

2.1. Das Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF)

4,4',5,5',6,6',7,7'-Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF) ist ein Alkylderivat des Tetrathiafulvalens, welches schon in den 1970er Jahren hergestellt und untersucht wurde [7,8,34]. Im Vergleich zum unsubstituierten Tetrathiafulvalen weist das Octamethylentetrathiafulvalen zwei $-(\text{CH}_2)_4$ -Alkylgruppen auf, wie in Abbildung 2.1.1 dargestellt ist. Die schon zitierten Konsequenzen dieser Strukturänderung sind eine Erhöhung der Elektronendichte im $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$ -Zentralfragment sowie eine Erhöhung der Spindichte im entsprechenden organischen Radikal, wenn das Octamethylentetrathiafulvalen in die oxidierte Form gebracht wird. Außerdem ergibt sich eine Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten und eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum. Aufgrund der Strukturmodifikation können durch Reaktionen mit Elektronenakzeptoren organische Leiter mit modifizierten Eigenschaften entstehen. Hierdurch können sich neue Möglichkeiten für die Materialwissenschaft ergeben.

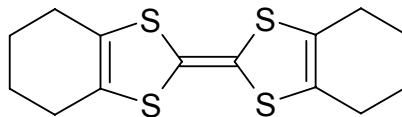
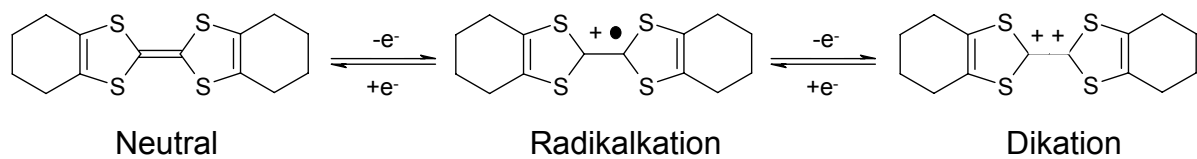


Abbildung 2.1.1: Strukturformel von Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF).

Die H-Atome der $-(\text{CH}_2)_4$ -Alkylgruppen sind auch für die Entstehung von Wasserstoffbrücken verantwortlich. Sie können einen wichtigen Beitrag zu neuen Strukturen und Wechselwirkungen im Kristall leisten.

Octamethylentetrathiafulvalen kann chemisch oder elektrochemisch oxidiert werden und bildet stabile Radikalkationen. In Gleichung 2.1.1 sind die Produkte der Redoxreaktion dieses Tetrathiafulvalenderivats dargestellt. In Tabelle 2.1.1 werden die Halbstufenoxidationspotentiale angegeben.



Gleichung 2.1.1: Redoxreaktion des Octamethyltetrathiafulvalens.

Tabelle 2.1.1: Halbstufenoxidationspotentiale/ V für TTF und OMTTF [7].

	E ₁	E ₂
Tetrathiafulvalen, TTF	+0,45	+0,82
Octamethyltetrathiafulvalen, OMTTF	+0,40	+0,80

Bedingungen: Acetonitril, Ag/AgCl-Elektrode

Eine Reaktion, die schon untersucht wurde, ist die zwischen Octamethyltetrathiafulvalen und Iod [35]. Diese Reaktion ist interessant, weil Iod die Tetrathiafulvalene leicht oxidieren kann, wobei das Tetrathiafulvalenderivat zum entsprechenden Radikalkation oxidiert und das Iod zu Anionen wie I⁻ oder I₃⁻ reduziert wird. Es besteht die Möglichkeit, dass iodhaltige Anionen Wasserstoffbrücken mit Alkylsubstituenten bilden und so eine Rolle beim Aufbau neuer Strukturen spielen. Diese Anionen sind relativ klein und symmetrisch. Sie erlauben eine Annäherung und fördern somit Wechselwirkungen zwischen den kationischen Radikalen, was entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit ist.

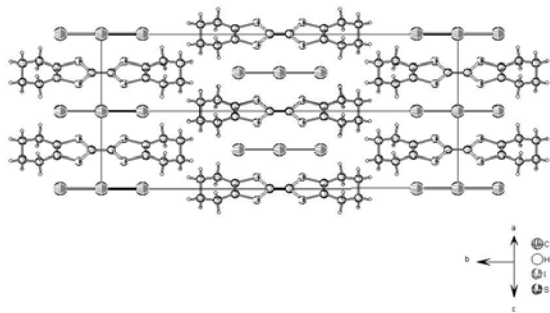
In Tabelle 2.1.2 sind die Daten der bisher publizierten Reaktionen zwischen OMTTF und Iod zusammengefasst. OMTTF ist hier ein Elektronendonator (D), wird oxidiert und liegt als Radikalkation vor. Iod ist ein Elektronenakzeptor (A) und wird reduziert.

Tabelle 2.1.2: Elektrische Leitfähigkeit von (OMTTF)_x-Verbindungen [35].

Produkte	Verhältnis D:A	Lösungsmittel	Elektrische Leitfähigkeit/ Ω ⁻¹ cm ⁻¹
(OMTTF) _{3.0}	1:1,5	Benzonitril	10 ⁻⁸
(OMTTF) _{3.5}	1:2	Benzonitril	2,5 • 10 ⁻⁸
(OMTTF) _{6.66}	1:3	Acetonitril	2 • 10 ⁻⁶

Obwohl (OMTTF)₃I₃ schon in den 1970er Jahren synthetisiert und untersucht wurde, wurden erst vor kurzem die ersten Einkristallstrukturen aufgeklärt. (OMTTF)₃I₃ kristallisiert in drei verschiedenen polymorphen Formen [36]. Die Kristalle der drei Formen A, B und C entstehen durch eine Reaktion von OMTTF, gelöst in Toluol, und Iod, gelöst in Acetonitril. In Abbildung 2.1.2 ist eine Zusammenfassung der kristallographischen Daten dargestellt.

Die Struktur von (OMTTF)₃I₃-A zeigt, dass die Octamethylentetrathiafulvalen-Radikalkationen und die Triiodid-Anionen parallel angeordnet sind. Kationen und Anionen wechseln sich in dieser salzartigen Struktur ab. Die Struktur von (OMTTF)₃I₃-B ist komplizierter. Die Octamethylentetrathiafulvalenium-Radikalkationen bilden Dimere und sind in Schichten gestapelt. Die intermolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände der OMTTF-Dimere liegen bei 3,379 Å, die Summe der van der Waals-Radien beträgt hingegen 3,60 Å. Die Triiodid-Anionen sind in zwei verschiedene Richtungen ausgerichtet. Die Struktur von (OMTTF)₃I₃-C zeigt die Octamethylentetrathiafulvalenium-Radikalkationen auch als Dimere, aber in einer „zick-zack“-Anordnung. Die intermolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände der OMTTF-Dimere liegen bei 3,36 Å. In dieser Struktur gibt es zwei verschiedene Anionen. Eines ist das Triiodid-Anion und das andere ist eine polymere - I⁻-I₂ - Kette.



(OMTTF)I₃-A

Kristallsystem Monoklin

Raumgruppe *C* 2/*m* (Nr. 12)

Gitterkonstanten:

$$a = 7,7696(8) \text{ \AA}$$

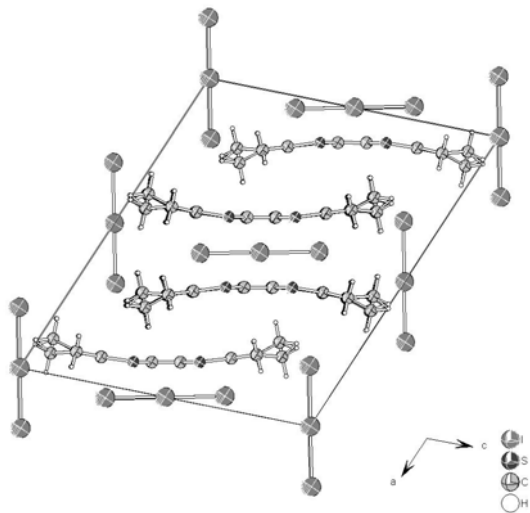
$$b = 25,2965(15) \text{ \AA}$$

$$c = 5,7335(6) \text{ \AA}$$

$$\beta = 118,87(1)^\circ$$

$$\text{Zellvolumen } 986,82(16) \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten pro Zelle: 2



(OMTTF)I₃-B

Kristallsystem Monoklin

Raumgruppe *C* 2/*m* (Nr. 12)

Gitterkonstanten:

$$a = 16,670(1) \text{ \AA}$$

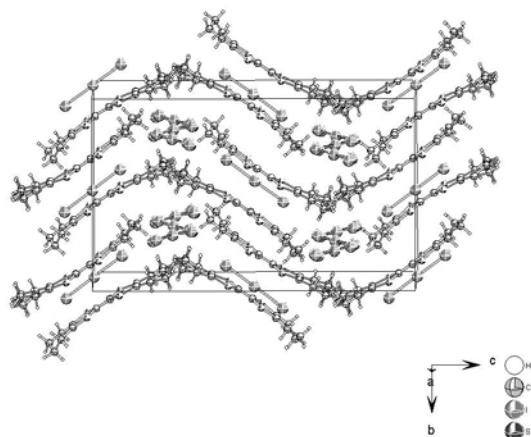
$$b = 9,182(1) \text{ \AA}$$

$$c = 14,426(1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 112,41(0)^\circ$$

$$\text{Zellvolumen } 2041,33(30) \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten pro Zelle: 4



(OMTTF)I₃-C

Kristallsystem Orthorhombisch

Raumgruppe *C* 2 2 2₁ (Nr. 20)

Gitterkonstanten:

$$a = 9,581(1) \text{ \AA}$$

$$b = 15,824(1) \text{ \AA}$$

$$c = 26,594(2) \text{ \AA}$$

$$\text{Zellvolumen } 4031,91(60) \text{ \AA}^3$$

Formeleinheiten pro Zelle: 8

Abbildung 2.1.2: Elementarzelle und kristallographische Daten der drei bekannten Formen von (OMTTF)I₃ [36].

Ein anderes Beispiel aus der Fachliteratur ist das Produkt der Reaktion zwischen Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF) und Cyananilsäure (H_2CNAL) in Tetrahydrofuran und CS_2 [37]. Es bildet sich eine Charge-Transfer-Verbindung mit der Formel $(\text{OMTTF})_3(\text{HCNAL})_2$, wobei OMTTF oxidiert und H_2CNAL deprotoniert wird¹⁾. Die Strukturformeln der Ionen in der $(\text{OMTTF})_3(\text{HCNAL})_2$ -Verbindung ist in Abbildung 2.1.3 dargestellt. OMTTF liegt hier als Trimer vor, wobei zwei positive Ladungen auf drei OMTTF-Einheiten verteilt sind. Cyananilsäure liegt als einfach deprotoniertes Anion in der Struktur vor.

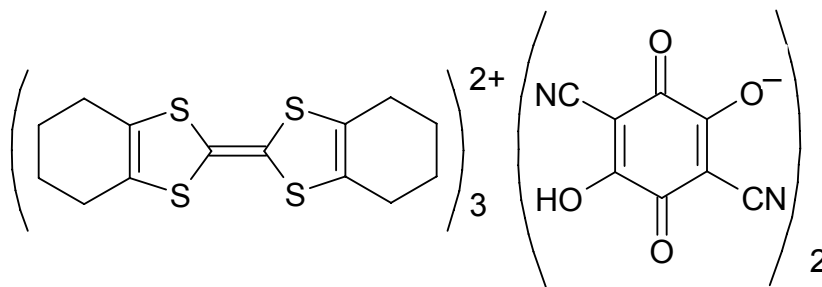


Abbildung 2.1.3: Strukturformeln der Moleküle im $(\text{OMTTF})_3\text{HCNAL}_2$.

In Abbildung 2.1.4 ist die Elementarzelle und ein Strukturausschnitt von $(\text{OMTTF})_3(\text{HCNAL})_2$ gezeigt. Es ist deutlich ein Trimer von OMTTF-Einheiten zu erkennen, welches von einfach deprotonierten HCNAL^- -Ionen umgeben ist.

¹⁾ Auf den Reaktionsmechanismus wird in der Originalarbeit [37] nicht näher eingegangen. Da das Potential der ersten Oxidation von OMTTF +0,4V beträgt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass H^+ als Oxidationsmittel fungiert und H_2 in Freiheit gesetzt wird. Wahrscheinlicher ist, dass ein Teil des eingesetzten H_2CNAL als Oxidationsmittel fungiert und in andere, nicht näher charakteristische Substanzen übergeht.

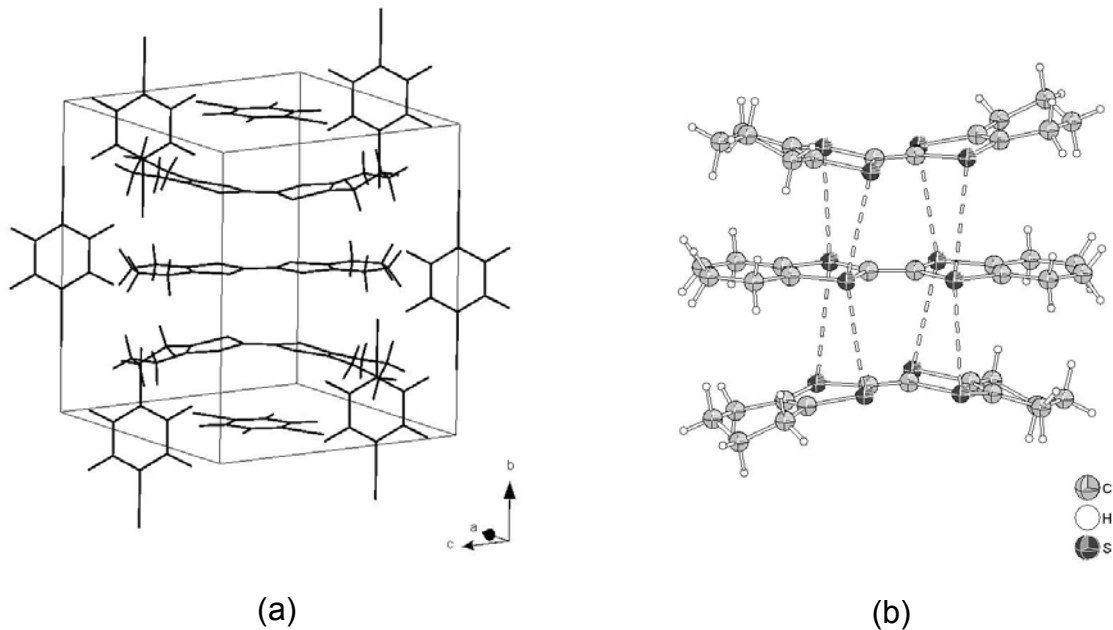


Abbildung 2.1.4: Vereinfachte Darstellung der (a) Elementarzelle von $(\text{OMTTF})_3(\text{HCNAL})_2$ und Darstellung der (b) $(\text{OMTTF})_3^{2+}$ -Trimer-Einheit [37].

Die intermolekularen Abstände zwischen diesen drei OMTTF-Einheiten sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für die vorliegenden Atome. Der van der Waals-Radius für Schwefel beträgt 1,8 Å. In diesem Trimer liegen die intramolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände zwischen 3,445 und 3,616 Å. Diese sind in Abbildung 2.1.4 (b) als gestrichelte Linien dargestellt. Die Substanz ist ein Halbleiter mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, die an einem Einkristall bei Raumtemperatur gemessen wurde. Dieses Verhalten liegt in der Struktur begründet. Die Stapelung der OMTTF-Moleküle bricht nach drei Einheiten ab. Daher liegen keine unendlichen Leitfähigkeitsbänder im Kristall vor.

Oxidiertes Octamethylentetrathiafulvalen, $\text{OMTTF}^{\bullet+}$, kann mit vielen verschiedenen Anionen oder anderen Molekülen wechselwirken und interessante Strukturen ermöglichen. Ein Beispiel ist die Reaktion zwischen $\text{OMTTF}^{\bullet+}\text{I}_3^-$ und Fulleren C_{60} in einer Acetonitril/Toluen-Mischung [36]. Das Ergebnis ist eine $\text{OMTTF}^{\bullet+}\text{I}_3^- \cdot \text{C}_{60}$ -Adduktverbindung, in der $\text{OMTTF}^{\bullet+}\text{I}_3^-$ -Einheiten und C_{60} -Moleküle abwechselnd Schichten bilden. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen den Octamethylentetrathiafulvalen-Radikalkationen und dem elektronenarmen Fulleren.

Abbildung 2.1.5 zeigt eine Darstellung der Struktur von $\text{OMTTF}^{\bullet+}\text{I}_3^- \cdot \text{C}_{60}$. Die intermolekularen S-C-Abstände, die zwischen 3,377 und 3,640 Å liegen, sind mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Summe der van der Waals-Radien für S und C

beträgt 3,5 Å. Das Resultat ist ein organischer Halbleiter mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur.

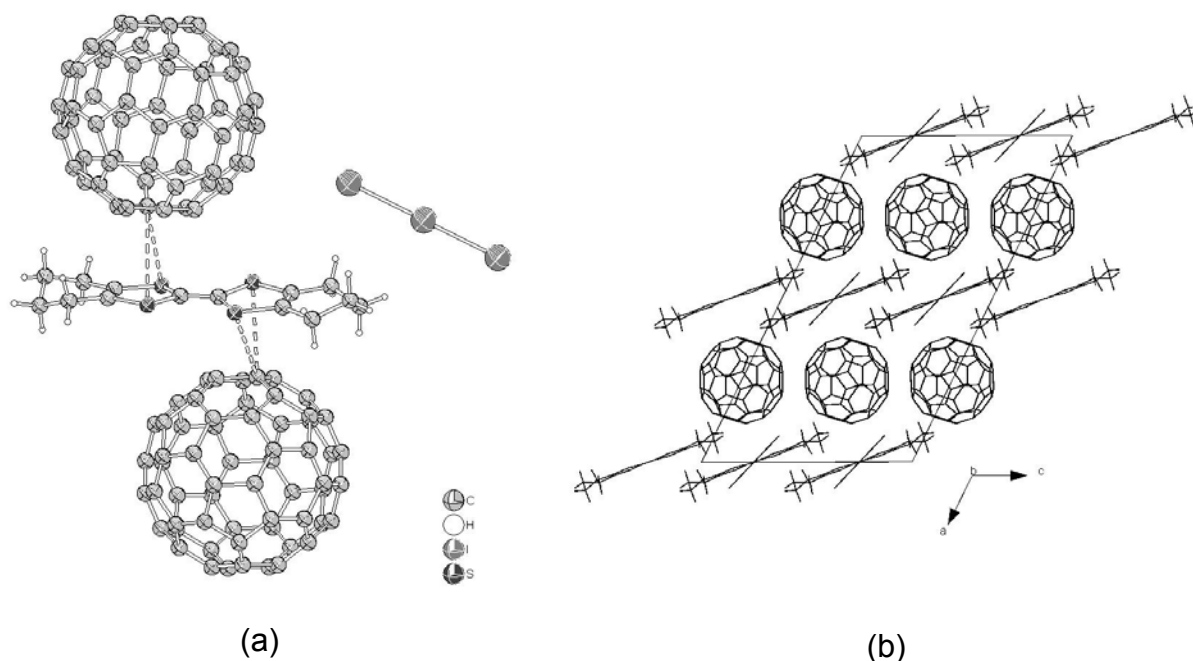


Abbildung 2.1.5: Ausschnitt aus der Struktur von OMTTF-I₃·C₆₀ mit (a) Darstellung der kürzesten intermolekularen S-C-Abstände und (b) die Elementarzelle von (OMTTF)I₃·C₆₀ [36].

Über die Oxidation von Octamethylentetrathiafulvalen mit Übergangsmetallsalzen wie H₂PtCl₆, H₂IrCl₆ und H₂OsCl₆ wurde schon berichtet [38]. Die (OMTTF)₂[PtCl₄]-, (OMTTF)₂[IrCl₆]·2H₂O- und (OMTTF)[OsCl₅]·THF-Verbindungen wurden spektroskopisch untersucht und einer elektrischen Leitfähigkeit von $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur wurde festgestellt. Metallchloride wie CuCl₂, FeCl₃, HgCl₂, können Tetrathiafulvalenderivate leicht oxidieren [39-40]. Als Anionen werden dabei Übergangsmetallhalogeno-Komplexe gebildet. Dies eröffnet eine Möglichkeit, Eigenschaften von Tetrathiafulvalen-Radikalkationen und Übergangsmetallkomplex-Anionen in einer einzigen Verbindung zusammen zu bringen.

Trotz der Möglichkeiten, welche dieses TTF-Derivat bietet, sind kaum Einkristallstrukturen von Octamethylentetrathiafulvalenium-Radikalen bekannt.

In diesem Kapitel wird eine neue, vierte Form von (OMTTF)I₃ präsentiert sowie drei weitere neue Strukturen, bei denen OMTTF mit CuBr₂ oxidiert wurde. Hierbei wurden neue, bislang unbekannte Bromocuprat-Anionen gebildet.

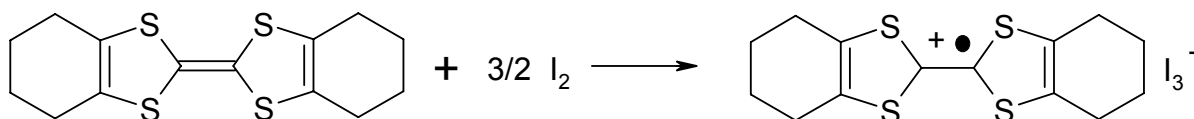
2.2. Eine neue Modifikation von OMTTF-Triiodid

2.2.1. Synthese von (OMTTF)₃I₃

Durch die im Folgenden beschriebene Synthese wurde eine neue Octamethylentetrathiafulvalenium-Triiodid (OMTTF)₃-Modifikation hergestellt. Die Struktur dieser Verbindung unterscheidet sich von den drei bisher veröffentlichten (OMTTF)₃-Strukturen. Das zeigt, wie wichtig Faktoren wie stöchiometrisches Verhältnis der Edukte, Lösungsmittel und Arbeitsverfahren für die Entstehung neuer Kristallmodifikationen sind.

(OMTTF)₃I₃ wurde durch eine Reaktion zwischen Octamethylentetrathiafulvalen und Iod in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einem „U“-Rohr hergestellt. Das „U“-Rohr ist für Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre geeignet und hat in der Mitte eine Glasfilterplatte mit Porosität 3. OMTTF und Iod waren kommerzielle Substanzen und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von I₂ verwendet.

0,1 g OMTTF ($3,2051 \cdot 10^{-4}$ mol) und 1,2203 g Iod ($4,8077 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden jeweils in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen wurden gleichzeitig in das „U“-Rohr gegeben und blieben zunächst durch die Glasfilterplatte getrennt. Die BDHNTTF-Tetrahydrofuran-Lösung zeigt eine gelb-orange Farbe und die Iod-Lösung hat eine dunkelviolette Farbe. Durch die langsame Diffusion beider Lösungen durch die Glasfilterplatte beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. In Gleichung 2.2.1 ist die Reaktionsgleichung für die OMTTF-I₃-Herstellung dargestellt.



Gleichung 2.2.1: Reaktionsgleichung für die OMTTF-I₃-Synthese.

OMTTF wird zum OMTTF^{•+}-Radikalkation oxidiert und I₂ wird, wie schon für diese Reaktion in der Literatur beschrieben ist, zum I⁻ reduziert, welches dann mit überschüssigem Iod Triiodidionen I₃⁻ bildet.

Bei mikroskopischer Betrachtung zeigte sich allerdings, dass verschiedene Produkte entstehen, die Reaktion also uneinheitlich verläuft. Die anderen Produkte konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden. (OMTTF)I₃-Kristalle wurden unter einem Mikroskop durch Auslesen isoliert. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Die Reaktion erwies sich allerdings als reproduzierbar.

2.2.2. Elektrische Leitfähigkeitsmessung von (OMTTF)I₃

Es wurde ein Pressling von 6 mm Durchmesser und 1 mm Dicke hergestellt und nach der Zwei-Punkt-Methode bei Normaldruck und Raumtemperatur gemessen. Der Messbereich des Gerätes endet bei $2 \cdot 10^9 \Omega$. Die Leitfähigkeit des Presslings lag unterhalb des Messbereiches des Instruments, deswegen wurde keine signifikante elektrische Leitfähigkeit festgestellt.

2.2.3. Elektronenspinresonanz-Untersuchung von (OMTTF)I₃^{*}

Die Messung einer Pulverprobe von (OMTTF)I₃ zeigt ein typisches Signal für organische Radikalkationen [41]. Ein OMTTF^{•+}-Radikalkation wurde schon in Lösung untersucht. Die Festkörper- und Lösung-ESR-Spektren sind allerdings generell nicht vergleichbar [7].

Die Messung im Rahmen dieser Arbeit zeigt ein deutliches Signal für den ungepaarten Spin der OMTTF^{•+}-Radikalkationen. Der *g*-Wert beträgt 2,0054 bei Raumtemperatur. Das ESR-Spektrum ist in Abbildung 2.2.3.1 dargestellt.

* Die Messung und Auswertung der ESR-Untersuchung wurden von Prof. Dr. Gunnar Jeschke, ETH-Zürich/Schweiz, durchgeführt.

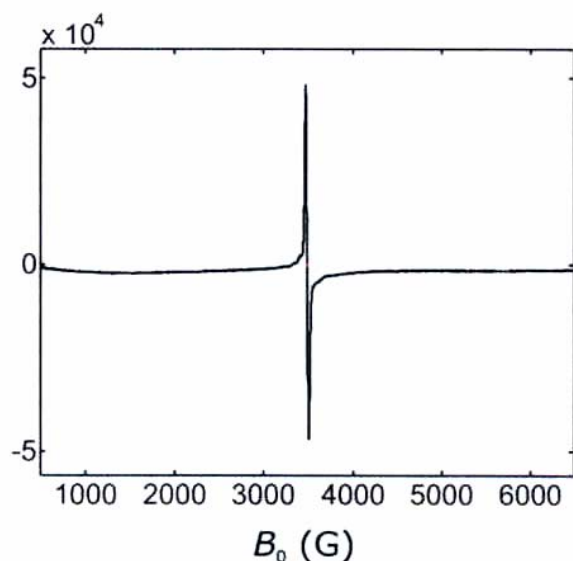


Abbildung 2.2.3.1: ESR-Spektrum von (OMTTF)₃I₃.

2.2.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchung von (OMTTF)₃I₃

Das Infrarotspektrum eines KBr-Presslings wurde im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Das Spektrum zeigt das Octamethylentetrathiafulvalen-Molekül als organisches radikalische Kation. Wenn ein auf TTF basiertes Molekül oxidiert ist, beobachtet man im Schwingungsspektrum eine Verschiebung bestimmter Banden [11, 42-44]. Es gibt einen Bezug zwischen der Verschiebung dieser Banden und der Ladung des Tetrathiafulvalenderivats. Für das unsubstituierte Tetrathiafulvalen gibt es zum Beispiel die $\nu_{\text{C-S}}$ -Schwingung. Das neutrale TTF zeigt diese Bande bei 781 cm^{-1} . Für das TTF^{•+}-Radikalkation liegt $\nu_{\text{C-S}}$ bei einem Wert von 836 cm^{-1} . Aufgrund der Oxidation des Tetrathiafulvalens beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung um ca. 50 cm^{-1} . Im Bereich des Infrarotspektrums von 500 bis 1000 cm^{-1} ist $\nu_{\text{C-S}}$ die intensivste Bande und dient als Referenz für die Abschätzung der Oxidationstufe des TTF [45].

Beim OMTTF gibt es im entsprechenden Bereich des Spektrums eine intensive Bande bei 773 cm^{-1} , so dass man sie der $\nu_{\text{C-S}}$ -Schwingung zuordnen kann. Im IR-Spektrum des OMTTF^{•+}I₃⁻ erscheint diese Bande bei einer Wellenzahl von 806 cm^{-1} . Durch die ESR-Messung wurde festgestellt, dass das OMTTF zum Radikal oxidiert wurde. Es handelt sich daher um ein Radikalkation mit einer Ladung von +1. Deswegen kann man die beobachtete Verschiebung um 33 cm^{-1} als Konsequenz der

OMTTF-Oxidation deuten. Der Unterschied der Verschiebung zwischen dem unsubstituierten TTF und OMTTF lässt sich durch den Einfluss der Alkylgruppe begründen. Die Abbildung 2.2.4.1 zeigt den OMTTF- und OMTTF^{•+}I₃⁻-Infrarotspektrum. Die ν_{C-S} -Schwingung von neutralem OMTTF und des oxidiertem OMTTF^{•+}-Kations sind entsprechend gekennzeichnet.

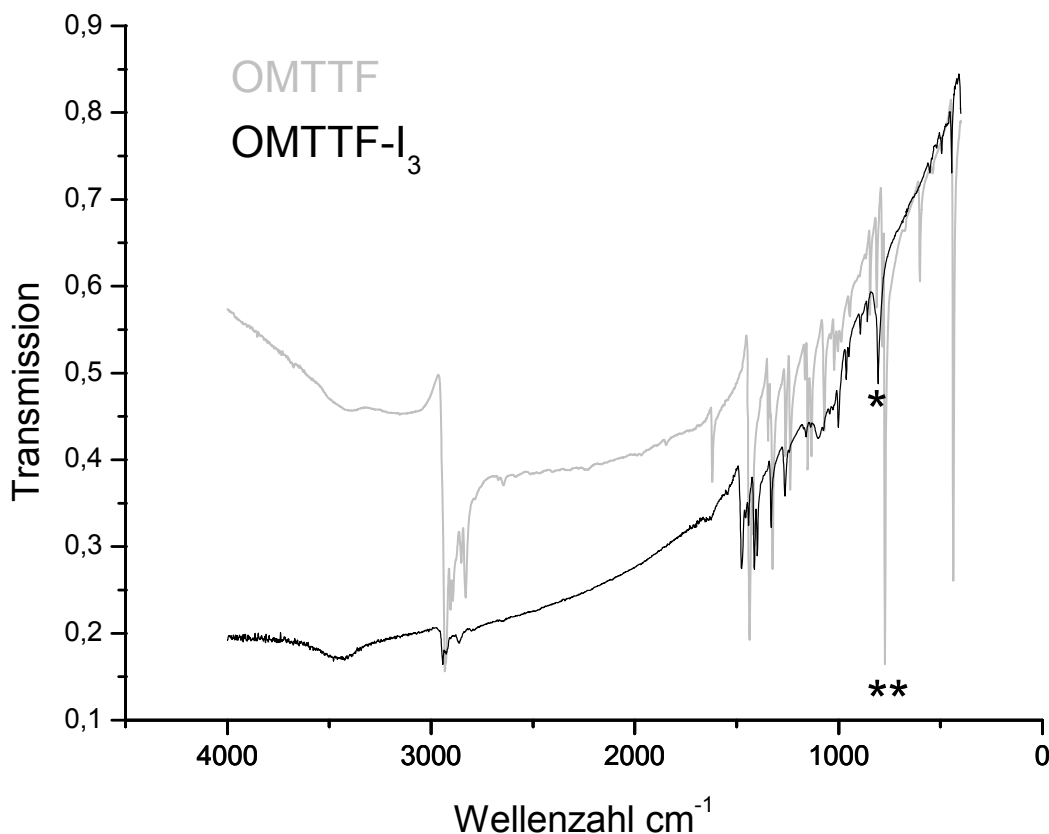


Abbildung 2.2.4.1: Infrarotspektrum von OMTTF und (OMTTF)I₃. Die ausgewählten C-S-Streckschwingungen sind gekennzeichnet: (*) für OMTTF^{•+} bei 806 cm^{-1} und (**) für OMTTF bei 773 cm^{-1} .

Für die schon bekannte (OMTTF)I₃-Struktur ((OMTTF)I₃-C, siehe Abbildung 2.1.2) hat das Infrarotspektrum folgende Werte (cm^{-1}): 1554, 1540, 1457, 1418, 1344, 1331, 1260, 1236, 1074, 992, 811, 461. Entsprechende Werte 1412, 1327, 1260, 1075, 999, 806, 445 cm^{-1} wurden in dieser Arbeit ermittelt.

2.2.5. Einkristallstrukturanalyse von (OMTTF)₃I₃

Die Kristalle von (OMTTF)₃I₃ sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen zeigte gute Qualität, was die Beugung von Röntgenstrahlen betrifft. Die Analyse des Beugungsbildes ergab die triklinische Symmetrie.

Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Im Verlauf der Strukturbestimmung erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) als zutreffend. Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Koeffizienten der Schwingungsauslenkung verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die C-H-Bindungen wurden auf eine Länge von $0,9700 \text{ \AA}$ und die C-C-H- und H-C-H-Winkel auf $109,5$ und $108,0^\circ$ festgelegt. Diese Werte werden für alle Strukturen dieser Dissertation verwendet. Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.2.5.1 dargestellt und die kristallographischen Daten sind in Tabellen 2.2.5.1 bis 2.2.5.5 gezeigt.

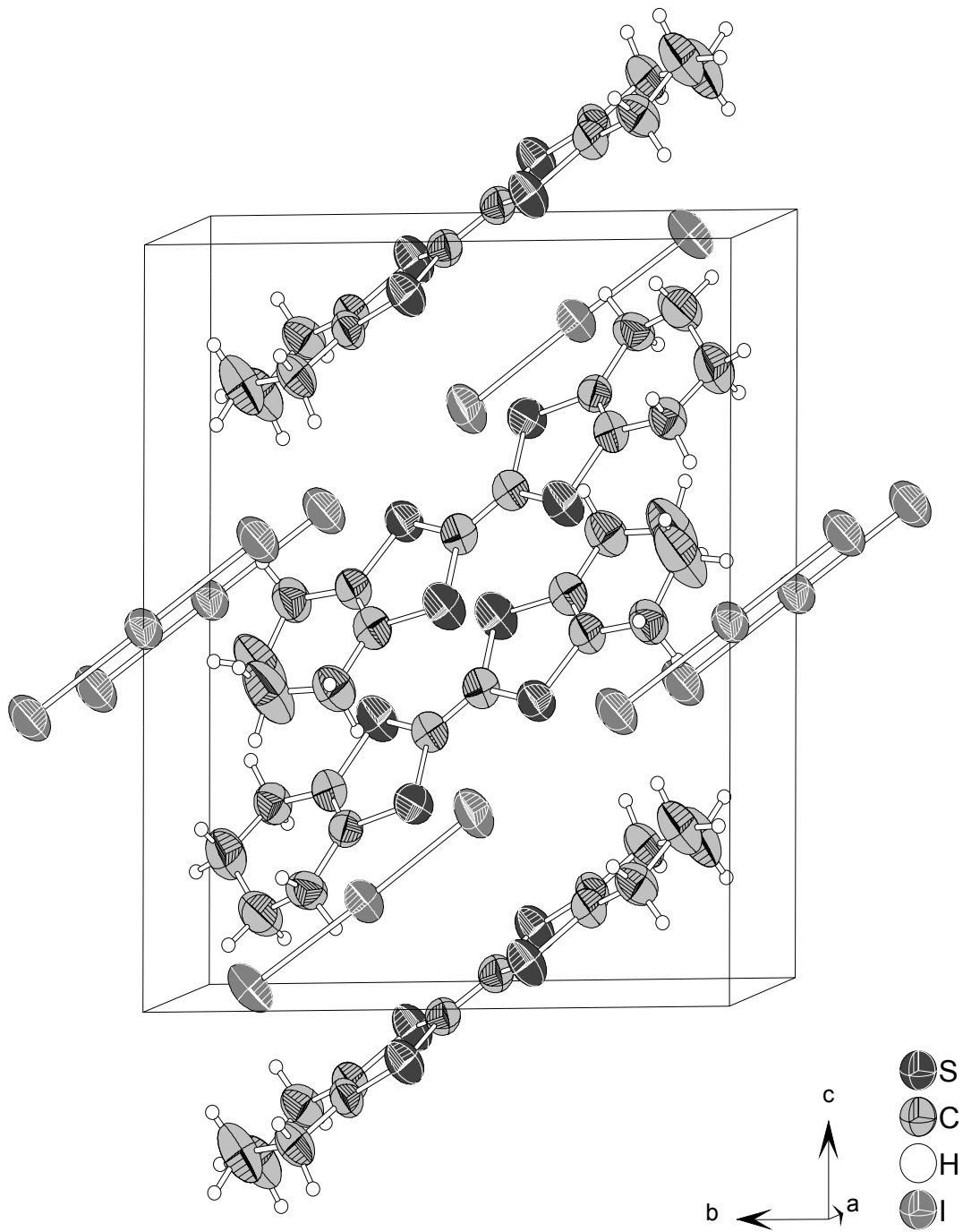


Abbildung 2.2.5.1: Elementarzelle von (OMTTF)₃. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

Tabelle 2.2.5.1: Kristallographische Daten von (OMTTF)I₃.

Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ I ₃ S ₄
Molmasse	693,259 g · mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8,4334(1) Å <i>b</i> = 12,1857(2) Å <i>c</i> = 14,9874(3) Å α = 90,063(1) ° β = 94,279(1) ° γ = 104,063(1) °
Zellvolumen	1489,59(4) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	3
Berechnete Dichte	2,318 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	5,133 mm ⁻¹
F(000)	969
Kristallgröße	0,210 · 0,20 · 0,03 mm ³
Messbereich	2,92 ≤ 2θ ≤ 27,55°
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	30900
Zahl der unabhängigen Reflexe	6626 (R _{int} = 0,0638)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	4522
Vollständigkeit des Datensatzes	0,965
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Anzahl der Parameter	287
Goodness-of-fit auf F ²	1,002
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0307 wR ₂ = 0,0577
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,0641 wR ₂ = 0,0658
Max. und min. Restelektronendichte	+0,555 und -0,610 e Å ⁻³

Tabelle 2.2.5.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für (OMTTF)₃I₃. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	4854(5)	4536(3)	284(3)	37(1)
C(2)	3545(5)	2805(3)	1171(3)	37(1)
C(3)	5170(5)	2932(3)	1322(3)	38(1)
C(4)	5915(5)	2130(4)	1887(3)	44(1)
C(5)	4663(6)	1053(4)	2036(4)	69(2)
C(6)	3024(6)	1194(4)	2222(3)	62(1)
C(7)	2271(5)	1844(4)	1524(3)	46(1)
C(8)	6524(5)	5856(3)	3375(3)	36(1)
C(9)	6279(5)	4953(3)	3949(3)	37(1)
C(10)	7740(5)	7703(3)	2585(3)	36(1)
C(11)	8901(5)	8798(4)	2379(3)	42(1)
C(12)	8011(6)	9496(4)	1764(3)	57(1)
C(13)	6975(6)	8783(4)	1019(3)	60(1)
C(14)	5614(5)	7849(4)	1366(3)	45(1)
C(15)	6318(5)	7259(3)	2135(3)	36(1)
C(16)	5244(5)	3031(4)	4687(3)	41(1)
C(17)	6682(5)	3522(4)	5147(3)	41(1)
C(18)	7418(5)	2958(4)	5902(3)	49(1)
C(19)	6557(7)	1740(5)	5972(4)	87(2)
C(20)	4875(7)	1409(5)	5695(4)	95(2)
C(21)	4229(6)	1875(4)	4864(3)	52(1)
S(1)	6429(1)	4054(1)	813(1)	43(1)
S(2)	2918(1)	3792(1)	491(1)	46(1)
S(3)	8253(1)	6944(1)	3495(1)	47(1)
S(4)	5156(1)	5979(1)	2495(1)	42(1)
S(5)	4580(1)	3826(1)	3837(1)	44(1)
S(6)	7665(1)	4858(1)	4836(1)	48(1)
I(1)	10000	0	5000	42(1)
I(2)	9606(1)	1896(1)	3870(1)	59(1)
I(3)	230(1)	4396(1)	2542(1)	57(1)
I(4)	872(1)	6333(1)	1389(1)	43(1)
I(5)	1540(1)	8347(1)	251(1)	57(1)

Tabelle 2.2.5.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für (OMTTF)I₃.

S(1)-C(1)	1,721(4)	S(1)-C(3)	1,731(4)
S(2)-C(1)	1,715(4)	S(2)-C(2)	1,730(4)
C(1)-C(1i)	1,400(8)	C(2)-C(3)	1,343(6)
C(2)-C(7)	1,510(6)	C(3)-C(4)	1,513(5)
C(4)-C(5)	1,500(6)	C(5)-C(6)	1,480(6)
C(6)-C(7)	1,508(5)	S(3)-C(8)	1,714(4)
S(3)-C(10)	1,736(4)	S(4)-C(8)	1,718(4)
S(4)-C(15)	1,738(4)	S(5)-C(9)	1,724(4)
S(5)-C(16)	1,742(4)	S(6)-C(17)	1,720(5)
S(6)-C(9)	1,727(4)	C(8)-C(9)	1,382(5)
C(10)-C(15)	1,322(5)	C(10)-C(11)	1,498(6)
C(11)-C(12)	1,531(5)	C(12)-C(13)	1,499(6)
C(13)-C(14)	1,529(6)	C(14)-C(15)	1,518(5)
C(16)-C(17)	1,351(6)	C(16)-C(21)	1,496(6)
C(17)-C(18)	1,497(5)	C(18)-C(19)	1,493(7)
C(19)-C(20)	1,407(7)	C(20)-C(21)	1,491(6)
I(1)-I(2)	2,9344(3)	I(1)-I(2ii)	2,9344(3)
I(3)-I(4)	2,8952(4)	I(4)-I(5)	2,9550(4)
C(1)-S(1)-C(3)	95,3(2)	C(1)-S(2)-C(2)	95,7(2)
C(1i)-C(1)-S(2)	122,7(4)	C(1i)-C(1)-S(1)	121,9(4)
S(2)-C(1)-S(1)	115,3(2)	C(3)-C(2)-C(7)	124,2(4)
C(3)-C(2)-S(2)	116,5(3)	C(7)-C(2)-S(2)	119,3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	123,0(4)	C(2)-C(3)-S(1)	117,1(3)
C(4)-C(3)-S(1)	119,9(3)	C(5)-C(4)-C(3)	111,1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	115,2(4)	C(5)-C(6)-C(7)	114,3(4)
C(2)-C(7)-C(6)	111,5(4)	C(8)-S(3)-C(10)	96,1(2)
C(8)-S(4)-C(15)	95,2(2)	C(9)-S(5)-C(16)	95,9(2)
C(17)-S(6)-C(9)	96,2(2)	C(9)-C(8)-S(3)	121,6(3)
C(9)-C(8)-S(4)	123,5(3)	S(3)-C(8)-S(4)	114,9(2)
C(8)-C(9)-S(6)	122,5(3)	C(8)-C(9)-S(5)	123,1(3)
S(6)-C(9)-S(5)	114,4(2)	C(15)-C(10)-C(11)	125,4(4)
C(15)-C(10)-S(3)	116,0(3)	C(11)-C(10)-S(3)	118,5(3)

C(10)-C(11)-C(12)	109,8(4)	C(13)-C(12)-C(11)	111,6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	112,1(4)	C(15)-C(14)-C(13)	109,6(4)
C(10)-C(15)-C(14)	123,1(4)	C(10)-C(15)-S(4)	117,8(3)
C(14)-C(15)-S(4)	119,0(3)	C(17)-C(16)-C(21)	124,3(4)
C(17)-C(16)-S(5)	116,2(3)	C(21)-C(16)-S(5)	119,6(3)
C(16)-C(17)-C(18)	122,9(4)	C(16)-C(17)-S(6)	117,0(3)
C(18)-C(17)-S(6)	120,0(3)	C(19)-C(18)-C(17)	112,3(4)
C(20)-C(19)-C(18)	118,1(5)	C(19)-C(20)-C(21)	120,1(5)
C(20)-C(21)-C(16)	111,1(4)	I(2)-I(1)-I(2ii)	180,0
I(3)-I(4)-I(5)	178,59(2)		

i = 1-x,1-y,-z

ii = 2-x,-y,1-z

Tabelle 2.2.5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für (OMTTF)₃.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	36(3)	36(3)	36(2)	-2(2)	-2(2)	8(2)
C(2)	34(3)	33(3)	42(3)	6(2)	-1(2)	7(2)
C(3)	44(3)	31(2)	40(3)	10(2)	6(2)	9(2)
C(4)	40(3)	46(3)	50(3)	15(2)	4(2)	19(2)
C(5)	63(4)	61(4)	88(4)	38(3)	13(3)	25(3)
C(6)	60(4)	52(3)	71(4)	28(3)	2(3)	7(3)
C(7)	37(3)	50(3)	47(3)	12(2)	4(2)	4(2)
C(8)	27(2)	39(3)	41(3)	3(2)	2(2)	8(2)
C(9)	31(2)	37(3)	41(2)	3(2)	0(2)	6(2)
C(10)	27(2)	35(3)	45(3)	3(2)	7(2)	6(2)
C(11)	36(3)	41(3)	45(3)	7(2)	4(2)	2(2)
C(12)	60(3)	42(3)	64(3)	15(3)	4(3)	6(3)
C(13)	69(4)	53(3)	50(3)	15(3)	-7(3)	5(3)
C(14)	51(3)	46(3)	37(2)	5(2)	-3(2)	12(2)
C(15)	37(3)	33(2)	36(2)	1(2)	7(2)	6(2)
C(16)	40(3)	37(3)	43(3)	5(2)	1(2)	7(2)
C(17)	35(3)	44(3)	44(3)	7(2)	8(2)	12(2)
C(18)	37(3)	55(3)	55(3)	12(2)	-5(2)	13(2)
C(19)	75(4)	81(5)	103(5)	46(4)	-8(4)	18(4)
C(20)	79(4)	75(4)	111(5)	52(4)	-31(4)	-8(3)
C(21)	59(3)	40(3)	50(3)	11(2)	-1(2)	-1(2)
S(1)	33(1)	44(1)	50(1)	15(1)	1(1)	7(1)
S(2)	36(1)	46(1)	56(1)	18(1)	2(1)	10(1)
S(3)	33(1)	48(1)	54(1)	14(1)	-5(1)	4(1)
S(4)	37(1)	41(1)	41(1)	5(1)	-2(1)	0(1)
S(5)	43(1)	40(1)	43(1)	6(1)	-7(1)	3(1)
S(6)	33(1)	49(1)	57(1)	14(1)	-5(1)	1(1)
I(1)	44(1)	38(1)	42(1)	8(1)	3(1)	2(1)
I(2)	75(1)	53(1)	53(1)	21(1)	8(1)	21(1)
I(3)	60(1)	44(1)	62(1)	20(1)	1(1)	6(1)
I(4)	41(1)	43(1)	46(1)	11(1)	1(1)	10(1)
I(5)	55(1)	58(1)	60(1)	29(1)	9(1)	17(1)

Tabelle 2.2.5.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von (OMTTF)₃.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	1741	1336	1032	55
H(2)	1439	2144	1782	55
H(3)	3112	1581	2796	75
H(4)	2293	450	2270	75
H(5)	4543	568	1510	82
H(6)	5075	668	2535	82
H(7)	6812	1958	1590	53
H(8)	6356	2491	2460	53
H(9)	4758	8173	1568	54
H(10)	5136	7305	888	54
H(11)	7666	8442	673	71
H(12)	6488	9261	623	71
H(13)	7321	9834	2111	68
H(14)	8812	10102	1512	68
H(15)	9819	8647	2089	50
H(16)	9324	9221	2930	50
H(17)	3106	1911	4924	63
H(18)	4232	1374	4360	63
H(19)	4283	1592	6182	114
H(20)	4585	591	5626	114
H(21)	7117	1299	5624	105
H(22)	6691	1530	6592	105
H(23)	8563	3016	5813	59
H(24)	7369	3350	6459	59

Die Elementarzelle von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$ enthält zwei kristallographisch unabhängige $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen und zwei kristallographisch unabhängige I_3^- -Anionen. Um diese Struktur und die entsprechenden Eigenschaften zu beschreiben, ist eine Analyse jeder kristallographisch unabhängigen Einheit und ihrer Umgebung notwendig. Deswegen werden die Octamethylentetrathiafulvalen-Radikalkationen als $\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ und $\text{OMTTF}^{\bullet+}(2)$ gekennzeichnet und die Triiodid-Anionen werden in ähnlicher Weise als $\text{I}_3^-(1)$ und $\text{I}_3^-(2)$ gekennzeichnet. Abbildung 2.2.5.2 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle mit der Kennzeichnung der kristallographisch unabhängigen Einheiten.

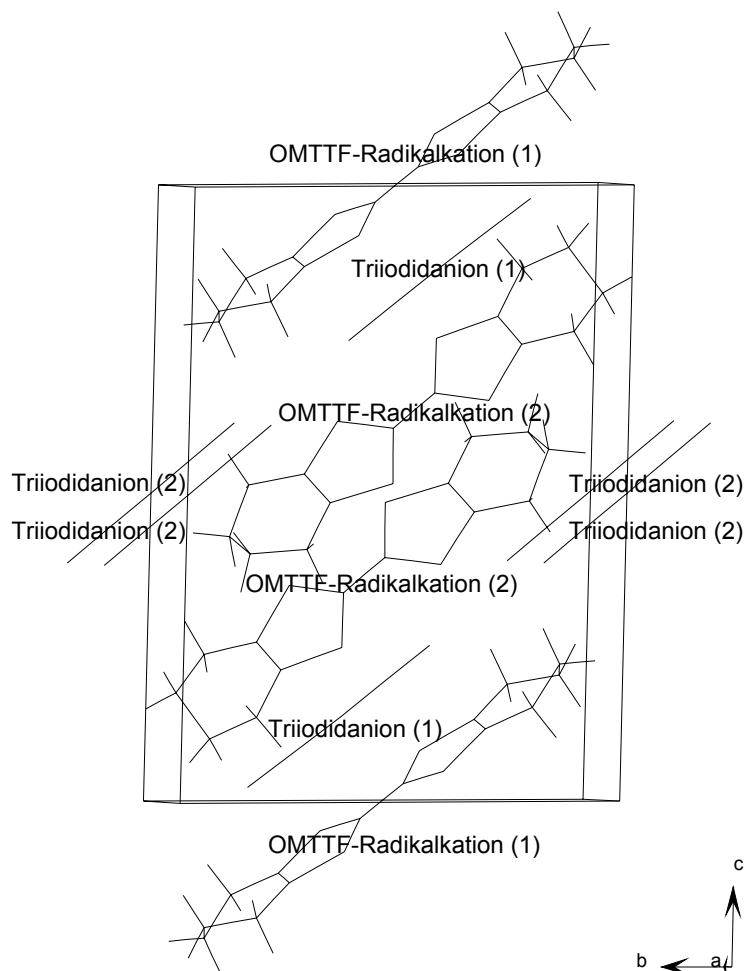


Abbildung 2.2.5.2: Elementarzelle von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt die Nummerierung der kristallographisch unabhängigen Kationen ($\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ und $\text{OMTTF}^{\bullet+}(2)$) und Anionen ($\text{I}_3^-(1)$ und $\text{I}_3^-(2)$). Diese Nummerierung wird im Text und den Abbildungen zur Strukturbeschreibung und zur Unterscheidung verschiedener kristallographisch unabhängiger Einheiten verwendet.

Das $\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ -Radikalkation ist in Abbildung 2.2.5.3 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.2.5.6 präsentiert. Das C1-Atom des zentralen C_3S_2 -Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von

0,0139 Å. Es gibt ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung. Hierdurch sind die beiden C₃S₂-Ringe streng coplanar.

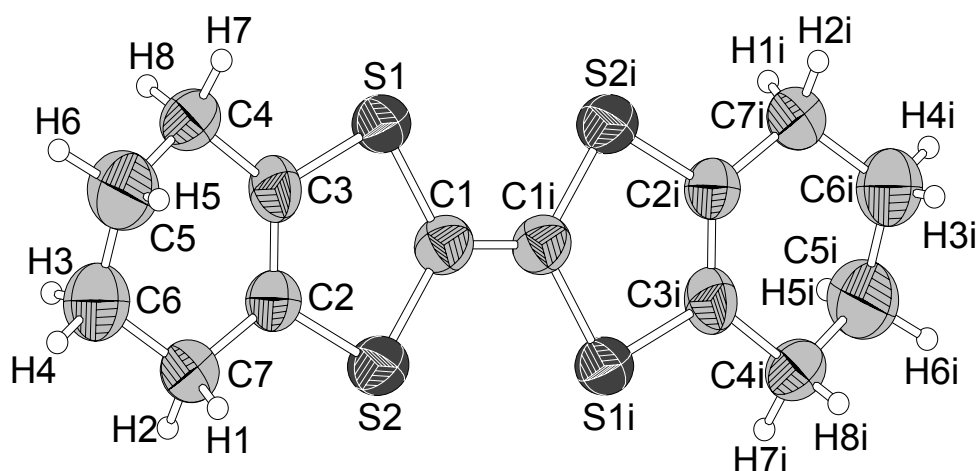


Abbildung 2.2.5.3: Darstellung des OMTTF^{•+}(1)-Radikalkations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

Tabelle 2.2.5.6: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTF^{•+}(1).

C1-C1i	1,400(8)		
C1-S1	1,721(4)	S1-C3	1,731(4)
		C2-C3	1,343(6)
C1-S2	1,715(4)	S2-C2	1,730(4)

Indices für ausgewählte Symmetrieoperationen wie sie im diesen Abschnitt benutzt werden:

i	1-x,1-y,-z	vii	x,1+y,z
ii	2-x,-y,1-z	viii	1-x,2-y,-z
iii	1-x,1-y,1-z	ix	x,-1+y,z
iv	-x,1-y,-z	x	1-x,-y,1-z
v	1+x,y,z	xi	2-x,1-y,1-z
vi	-1+x,y,z		

Das OMTTF^{•+}(2)-Radikalkation ist in Abbildung 2.2.5.4 dargestellt. Seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.2.5.7 präsentiert. Das OMTTF^{•+}(2)-Radikalkation ist kristallographisch unabhängig und hat keine Symmetrieoperation. Das C15-Atom des zentralen C8-S3-C10-C15-S4-Ringes zeigt eine maximale Auslenkung

von der besten Ebene von 0,047 Å. Ebenso zeigt das C9-Atom des C9-S6-C17-C16-S5-Ringes eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0373 Å. Die beiden C₃S₂-Ringe sind damit fast vollständig planar. Das C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment ist jedoch nicht vollständig planar und die C₃S₂-Ringe bilden einen Interplanarwinkel von 5,086° zueinander.

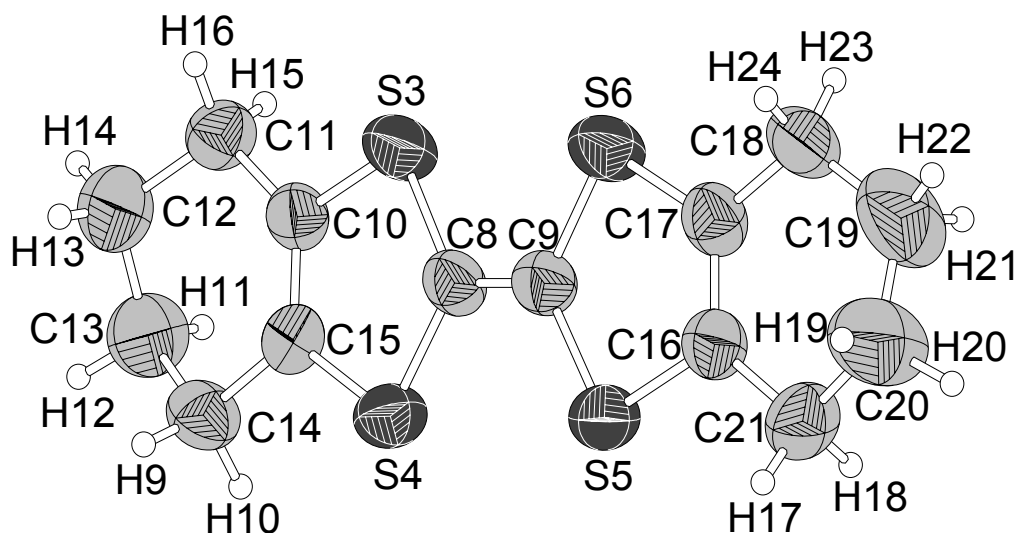


Abbildung 2.2.5.4: Darstellung des OMTTF⁺⁽²⁾-Radikalkations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

Tabelle 2.2.5.7: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTF⁺⁽²⁾.

C8-C9	1,382(5)		
C8-S3	1,714(4)	S3-C10	1,736(4)
C8-S4	1,718(4)	S4-C15	1,738(4)
		C10-C15	1,322(5)
C9-S6	1,727(4)	S5-C16	1,742(4)
C9-S5	1,724(4)	S6-C17	1,720(5)
		C16-C17	1,351(6)

Das I₃⁻(1)-Anion ist in Abbildung 2.2.5.5 dargestellt. Der I1-I2-Abstand beträgt 2,9344(3) Å und stimmt mit den Werten überein, die man in der Fachliteratur für I₃⁻-Anionen findet und die im Intervall zwischen 2,90 und 2,94 Å liegen, überein. Das Triiodid-Anion ist mit dem I1-Atom auf einem Inversionszentrum lokalisiert. Das Ion

weist daher zwei identische I-I-Bindungslängen auf und ist streng symmetrisch mit der Punktgruppe $D_{\infty h}$.

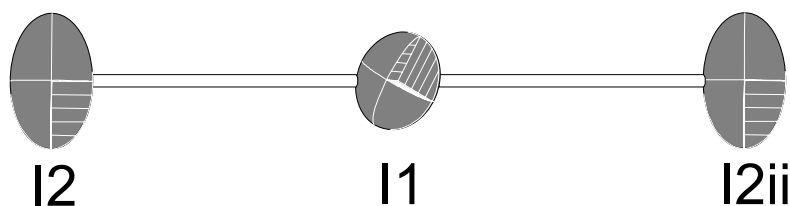


Abbildung 2.2.5.5: Darstellung des $I_3^-(1)$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

In Tabelle 2.2.5.8 sind die I-I-Bindungslängen für I_3^- -Anionen in den drei OMTTF- I_3 -Modifikationen und in dem OMTTF- $I_3 \cdot C_{60}$ -Addukt zusammengestellt. Alle Anionen der Tabelle sind auf Inversionszentren lokalisiert und damit linear und symmetrisch.

Tabelle 2.2.5.8: I-I-Bindungslängen/ Å von I_3^- -Anionen in verschiedenen Kristallstrukturen*. Die zentralen I-Atome der I_3^- -Anionen liegen jeweils auf einem Inversionszentrum.

Verbindung	Bindungslängen/ Å	Literatur
(OMTTF) I_3 -A	2,914(1)	[36]
(OMTTF) I_3 -B	2,908(2)	[36]
(OMTTF) I_3 -C	2,914(1)	[36]
(OMTTF) $I_3 \cdot C_{60}$	2,932(2)	[36]
(OMTTF) I_3	2,934(1)	Diese Arbeit

*Die drei OMTTF- I_3 -Modifikationen und das (OMTTF) $I_3 \cdot C_{60}$ -Addukt wurden im Abschnitt 2.1 dargestellt.

Der Vergleich zeigt, dass die Ionen Bindungslängen in einem sehr engen Intervall aufweisen und damit isostrukturell sind.

Das $I_3^-(2)$ -Anion ist in Abbildung 2.2.5.6 dargestellt. Der I3-I4-Abstand beträgt 2,8952(4) Å und der I4-I5-Abstand 2,9550(4) Å. Der Bindungswinkel beträgt 178,6°. Dieses Anion besitzt keine Symmetrieoperation. Es zeigt deutliche Abweichungen von der $D_{\infty h}$ -Symmetrie, die für $I_3^-(1)$ beobachtet wird.

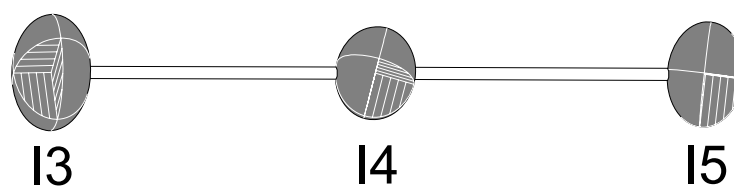


Abbildung 2.2.5.6: Darstellung des $I_3(2)$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 70%.

Der Unterschied der Bindungslängen beträgt 0,06 Å. Solche Asymmetrien werden bei I_3^- -Anionen häufig beobachtet. Sie sind ein Zeichen für eine Polarisierung des Anions durch die Wechselwirkung mit der Kationen in der Struktur. In Tabelle 2.2.5.9 sind die I-I-Bindungslängen von einigen, aus der Fachliteratur ausgewählten unsymmetrischen I_3^- -Anionen zusammengestellt. Diese I_3^- -Anionen liegen nicht auf einem Inversionszentrum. Das bedeutet, dass die Umgebung der endständigen I-Atome unterschiedlich sein kann. Durch diese Unterschiede, die verschiedene Wechselwirkungen mit benachbarten Einheiten der endständigen I-Atome verursachen, wird die Elektronendichteverteilung in dem Anion polarisiert und die I-I-Bindungslängen werden unterschiedlich.

Tabelle 2.2.5.9: I-I-Bindungslängen/ Å von unsymmetrischen I_3^- -Anionen in verschiedenem Kristallstrukturen.

Verbindung	Bindungslängen/ Å	Literatur
$(BEDT-TTF)_2(I_3)(I_5)$	2,88(2) und 2,93(2)	[46]
$[Ni(C_{41}H_{39}P_3)]I_3 \cdot 0,5 C_3H_6O$	2,908(1) und 2,963(1)	[47]
$[Fe(C_5H_5)(C_9H_{15}N)]I_3$	2,872(4) und 3,006(4)	[48]
$[Cs_2(C_{104}H_{158}N_6O_{14})](I_3)_2$	2,881(1) und 2,947(1)	[49]
$(OMTTF)I_3$	2,8952(4) und 2,9550(4)	Diese Arbeit

Die Diskussion dieser Struktur betrifft im Weiteren folgende wichtige Punkte: die Ladung von OMTTF, die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen und die Folge dieser Strukturmuster für die Eigenschaften dieser Verbindung.

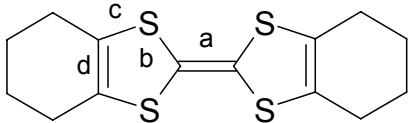
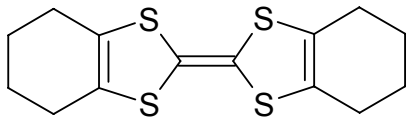
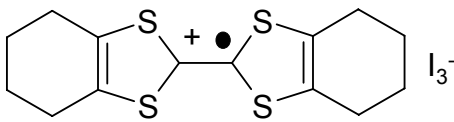
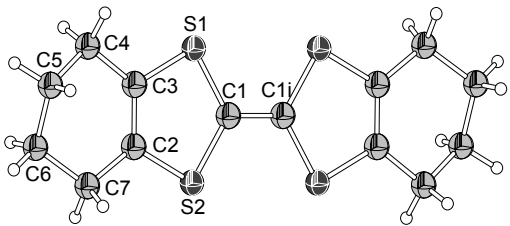
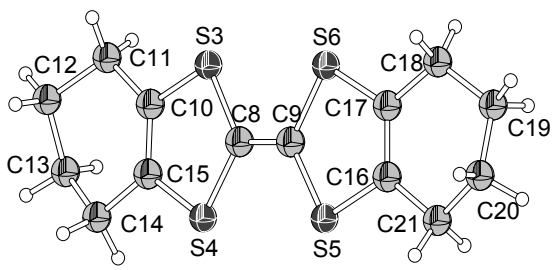
Die Strukturanalyse erlaubt eine indirekte Ladungsabschätzung des Tetrathiafulvalenderivates. In Tabelle 2.2.5.10 sind die Werte für die wichtigsten Bindungsabstände des OMTTF und des entsprechenden Radikalkations

zusammengestellt. Wie schon diskutiert wurde, ist die positive Ladung auf dem $S_2C=CS_2$ -Zentralfragment lokalisiert. Deswegen ist es zu erwarten, dass die C-C-Zentralbindung wegen der Erniedrigung der Elektronendichte durch Oxidation länger wird. Außerdem ändert sich die Elektronendichteverteilung im Molekül, um diese positive Ladung zu stabilisieren. Auch die Bindungslängen in den C_3S_2 -Ringen müssen sich ändern. Die C-S-Bindungslängen werden kleiner und die C-C-Bindungslängen im C_3S_2 -Ring werden größer. Durch einen Vergleich mit Literaturdaten ist es möglich, die OMTTF-Ladung abzuschätzen. Die C-C- und C-S-Bindungslängen der kristallographisch unabhängigen OMTTF $^{\bullet+}$ (1)- und OMTTF $^{\bullet+}$ (2)-Radikalkationen stimmen mit den Werten aus der Literatur überein.

Die C-C-Bindungslängen der Alkylgruppen spielen keine Rolle bei der Ladungsabschätzung des Octamethylentetrathiafulvalenium-Radikalkations. Diese sind weit von der positiven Ladung im Zentralfragment entfernt und werden deswegen fast nicht beeinflusst.

Das Ergebnis der Analyse der Daten in Tabelle 2.2.5.10 ist, dass es sich bei beiden kristallographisch unabhängigen Octamethylentetrathiafulvalen-Molekülen um organische Radikalkationen handelt und dass die Ladung +1 ist. Dieser Vergleich zur Ladungsabschätzung wird auch für alle anderen Tetrathiafulvalenderivate herangezogen und wird allgemein angewendet.

Tabelle 2.2.5.10: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von OMTTF-Verbindungen*.

	a	b	c	d	Lit.
 OMTTF Neutral	1,326(4)	1,759(3)	1,754(3)	1,330(4)	[37]
 (OMTTF) ^{•+} I ₃ ⁻	1,401 1,393 1,388	1,713 1,719 1,718	1,728 1,742 1,754	1,350 1,337 1,323	[36]
 OMTTF ^{•+} (1)	1,400	1,717	1,730	1,344	**
 OMTTF ^{•+} (2)	1,382	1,721	1,732	1,335	**

* Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungslängen sind gemittelt.

** Diese Arbeit

Der zweite wichtige Punkt betrifft die Wechselwirkung zwischen den Einheiten. Wechselwirkungen werden zwischen Radikalkationen, zwischen Anionen und zwischen Radikalkationen und Anionen beobachtet.

Die OMTTF^{•+}(2)-Kationen bilden Dimere, wie in Abbildung 2.2.5.7 dargestellt ist. Zwischen den zwei Radikalkationen gibt es ein Inversionszentrum. Die beiden S5⋯S6-

Abstände betragen $3,484(2)$ Å und sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Summe der van der Waals-Radien für Schwefelatome beträgt zum Vergleich $3,60$ Å.

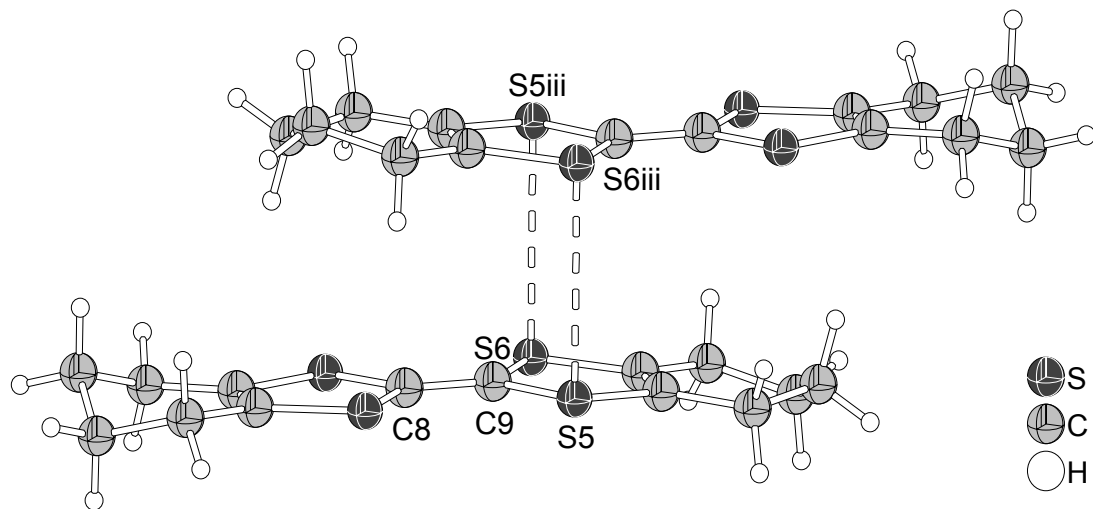


Abbildung 2.2.5.7: Darstellung eines $(\text{OMTTF}^{+\bullet}(2))_2$ -Dimers.

Das $\text{OMTTF}^{+\bullet}(1)$ -Kation bildet kein Dimer und kommt isoliert von anderen Radikalkationen in der Struktur vor. Die Abstände der S-Atome dieses Kations zu S-Atomen der benachbarten Kationen betragen mehr als $3,6$ Å. Dies ist in Abbildung 2.2.5.8 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass Dimere und diskrete Einheiten von Radikalkationen sich in der Struktur abwechseln. Es gibt eine Annäherung der Radikalkationen, die aber für eine stapelförmige Struktur mit starken Kation-Kation-Wechselwirkung nicht ausreicht.

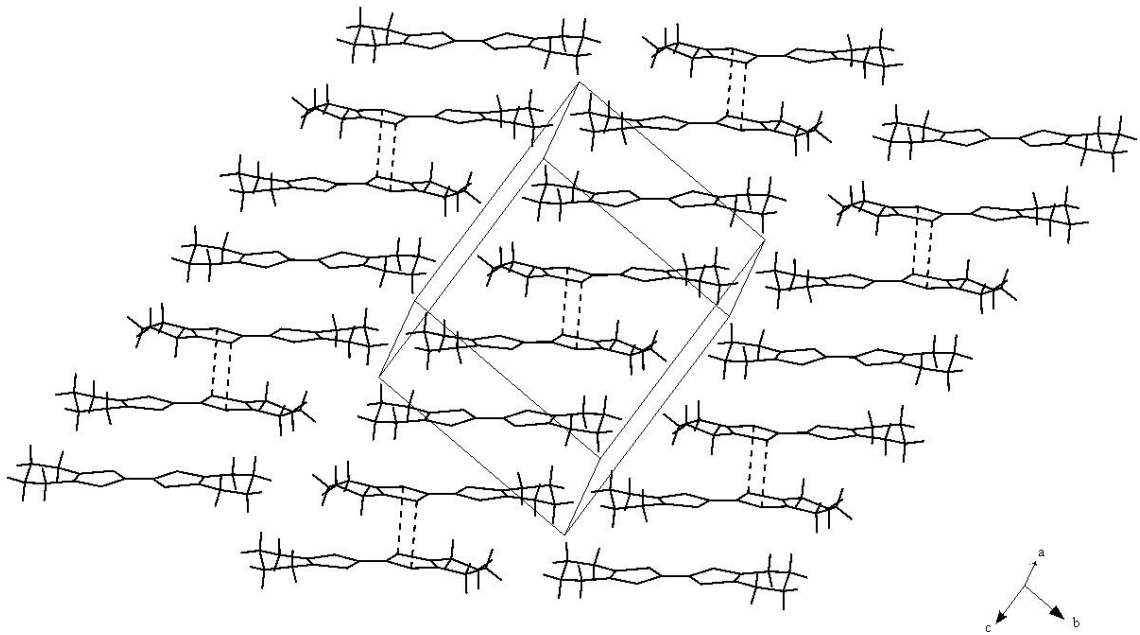


Abbildung 2.2.5.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{OMTTF})\text{I}_3$. Nur die $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen sind dargestellt und die Darstellung ist vereinfacht.

Die Packung der $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen in dieser Struktur unterscheidet sich eindeutig von denen der $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Einheiten in den drei anderen $(\text{OMTTF})\text{I}_3$ -Modifikationen. Abbildung 2.2.5.9 zeigt die vereinfachten Darstellungen aller $(\text{OMTTF})\text{I}_3$ -Modifikationen. In der Struktur A sind diskrete $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen parallel und in der Struktur B sind dimere $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen Dimere parallel angeordnet. Die Struktur C zeigt dimere $\text{OMTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen in einer „zick-zack“ Anordnung [36].

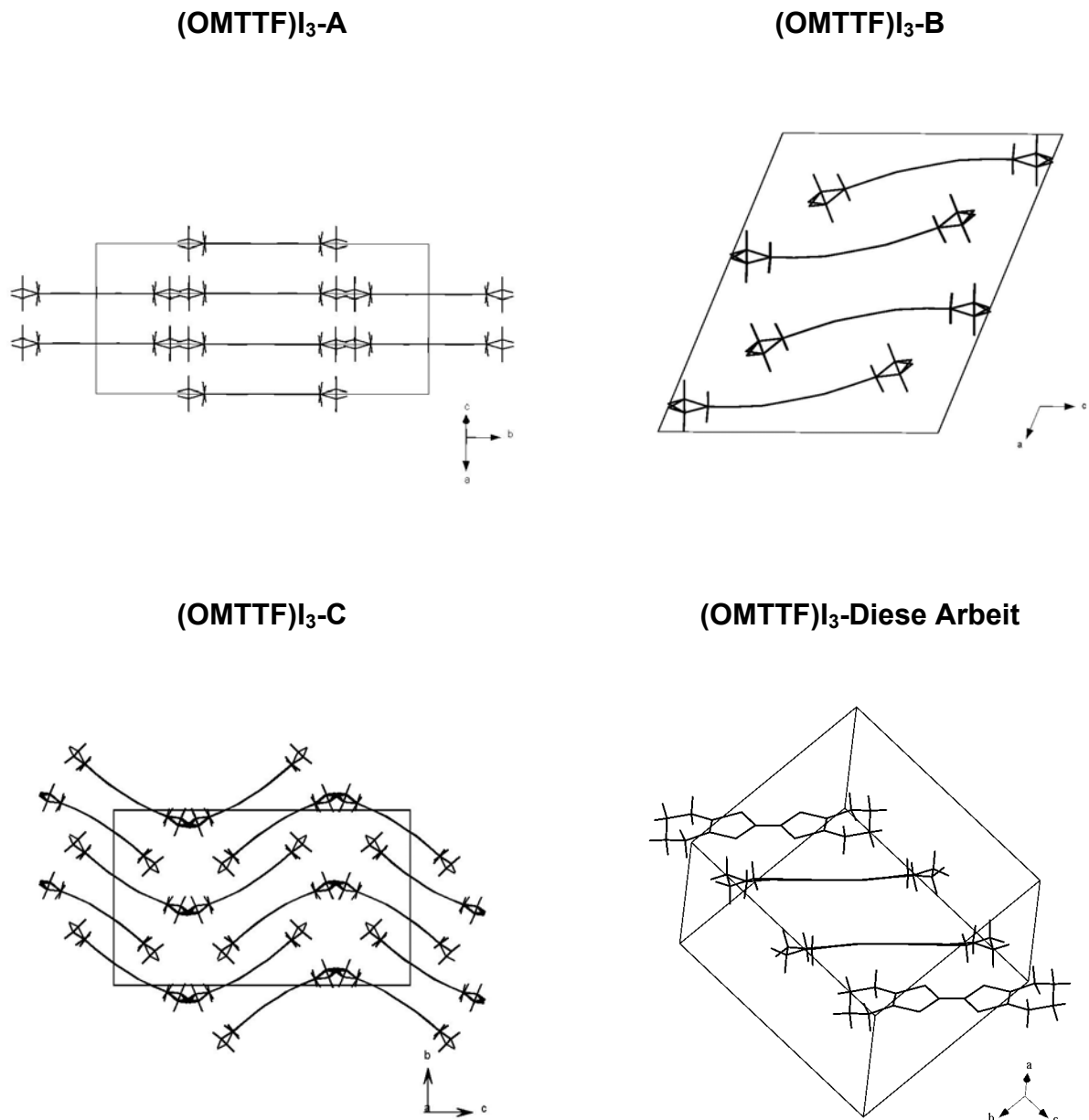


Abbildung 2.2.5.9: Vereinfachte Darstellung der Elementarzelle der vier verschiedenen (OMTTF)₃ Strukturen. Nur die OMTTF^{•+}-Radikalkationen sind jeweils abgebildet [36].

In Abbildung 2.2.5.10 sind (OMTTF^{•+})₂-Dimere der OMTTF-I₃-B- und (OMTTF)₃-C-Modifikation dargestellt. Die S···S-Intermolekularabstände sind mit gestrichelten Linien dargestellt und betragen für die (OMTTF)₃-B-Modifikation 3,379 Å, für die (OMTTF)₃-C-Modifikation 3,36 Å. Ein anderer Unterschied zwischen diesen beiden Modifikationen und der (OMTTF)₃-Modifikation dieser Arbeit ist, dass in B und C die OMTTF^{•+}-Einheiten direkt übereinander liegen. Die dimeren OMTTF^{•+}-Einheiten der Modifikation in dieser Arbeit sind gegeneinander verschoben, wie in Abbildung 2.2.5.7 dargestellt wurde.

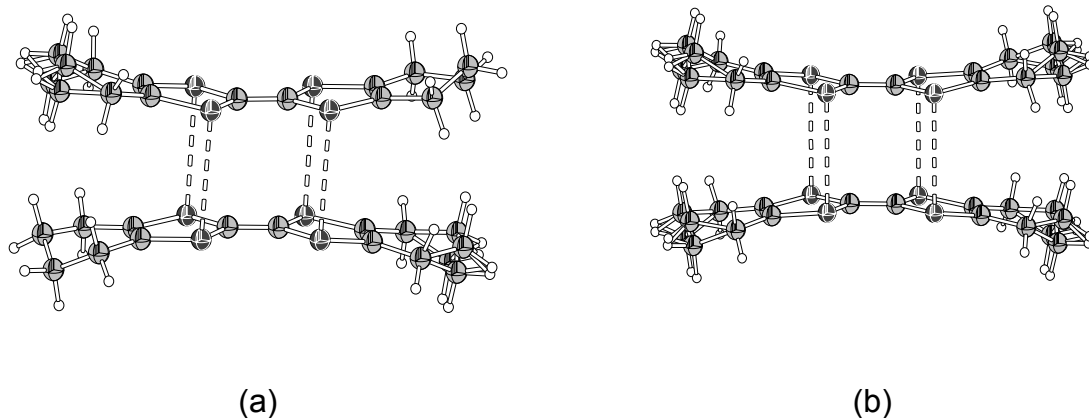


Abbildung 2.2.5.10: OMTTF⁺-Radikal-Dimere in die Strukturen von (a) (OMTTF)₃-B und (b) (OMTTF)₃-C [36].

Ein weiterer Aspekt der Strukturbeschreibung ergibt sich bei Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Radikalkationen und Anionen.

In Abbildung 2.2.5.11 ist das OMTTF⁺(1)-Radikalkation mit seiner Umgebung dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen für die S····I-Abstände 3,908(2) Å und für die H····I-Abstände 3,239(1). Die Summe der van der Waals-Radien für diese Atompaare beträgt jeweils 3,78 und 3,07 Å. Als Ergebnis sieht man, dass die OMTTF⁺(1)-Einheit von anderen Radikalkationen abgeschirmt wird. Alle S····I- und H····I-Abstände liegen oberhalb der Summe der van der Waals-Radien. Dieses deutet auf schwache Wechselwirkungen hin und zeigt, dass keine von beiden Wechselwirkungen dominant ist. Obwohl die S····I- und S····H-Abstände lang sind, sind diese jedoch kurz und zahlreich genug, um eine Stapelung der OMTTF⁺(1)-Einheiten zu verhindern.

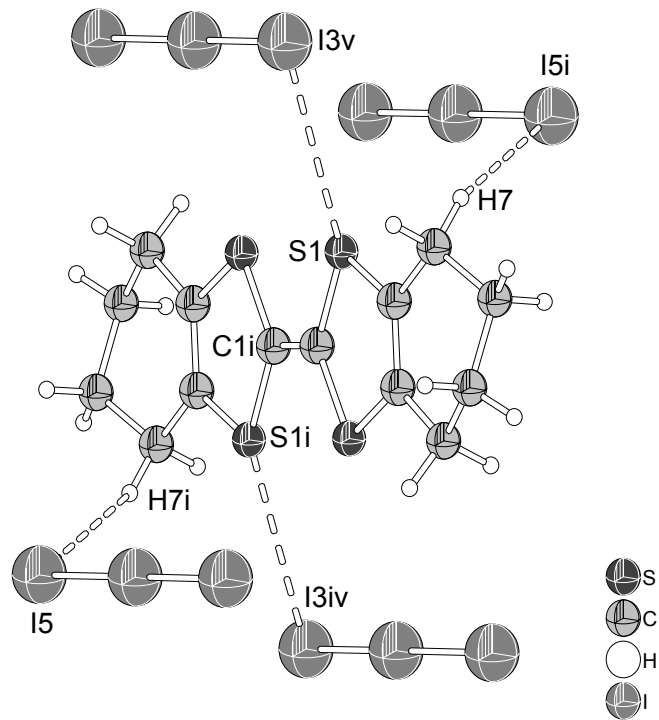


Abbildung 2.2.5.11: Darstellung der S \cdots I- und H \cdots I-Wechselwirkungen für das OMTTF⁺(1)-Radikalkation.

In Abbildung 2.2.5.12 ist das OMTTF⁺(2)-Radikalkation mit dem benachbarten I₃⁻-Ion dargestellt. Der S \cdots I-Abstand beträgt 3,981(2) Å und liegt oberhalb der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (3,78 Å).

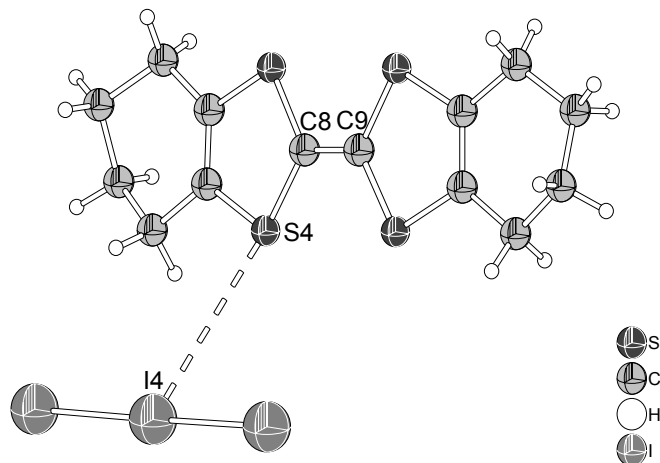


Abbildung 2.2.5.12: Darstellung der S \cdots I Wechselwirkung für das OMTTF⁺(2)-Radikalkation.

Beim OMTTF⁺(2)-Radikalkation treten auch H \cdots I-Wechselwirkungen auf. Diese sind in Abbildung 2.2.5.13 durch gestrichelte Linien dargestellt.

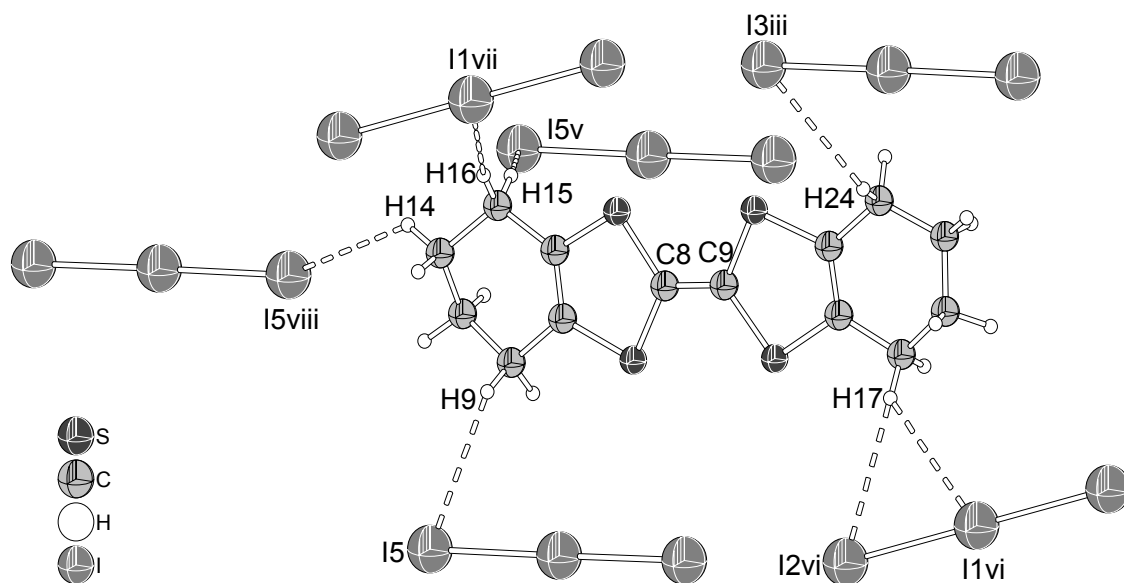


Abbildung 2.2.5.13: Darstellung der H \cdots I-Wechselwirkungen für das OMTTF⁺(2)-Radikalkation. Die Werte für die ausgewählten Abstände betragen: H9 \cdots I5 = 3,277(2), H14 \cdots I5viii = 3,288(2), H16 \cdots I1vii = 3,213(1), H15 \cdots I5v = 3,270(1), H24 \cdots I3iii = 3,277(2), I1vi \cdots H17 = 3,058(2) und I2vi \cdots H17 = 3,233(1) Å.

Alle diese Werte liegen deutlich oberhalb der Summe der van der Waals-Radien für Wasserstoff und Iod (3,07 Å).

Abbildungen 2.2.5.12 und 2.2.5.13 zeigen eine einzige S \cdots I Wechselwirkung und keine bedeutende H \cdots I-Wechselwirkung. Das ist zu erwarten, da das OMTTF⁺(2)-Radikalkation Dimere bildet.

In Abbildung 2.2.5.14 ist die Koordination des I₃⁻(1)-Anions durch benachbarte OMTTF⁺-Ionen gezeigt.

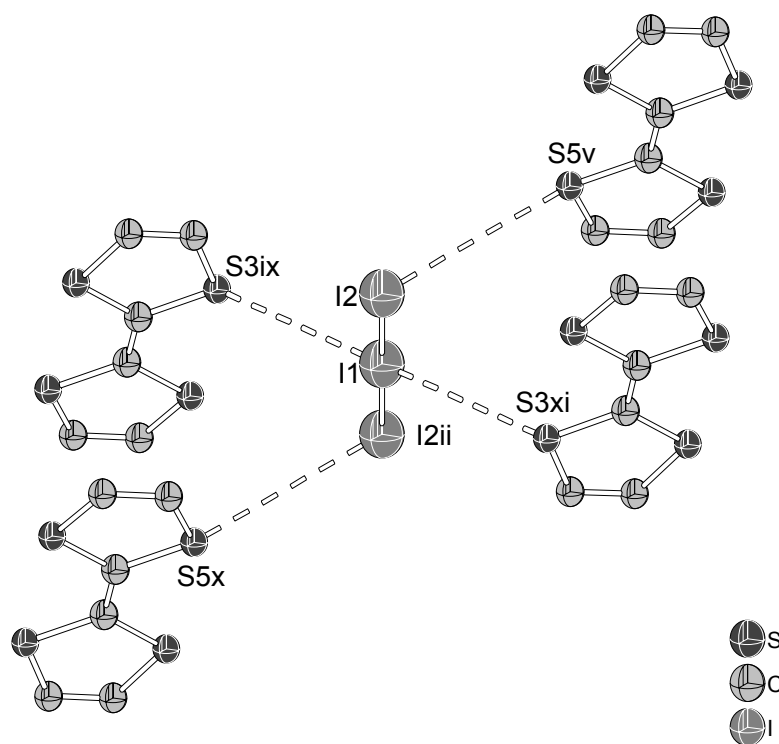


Abbildung 2.2.5.14: Darstellung der S \cdots I-Abstände für das I $_3^-$ -Anion (1). Diese sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen folgende Werte: I2 \cdots S5v und I2ii \cdots S5x = 4,285(2), I1 \cdots S3ix und I1 \cdots S3xi = 4,237(2) Å. Die OMTTF $^{+}$ -Radikalkationen sind vereinfacht dargestellt.

Die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Iod beträgt 3,78 Å. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die S \cdots I-Abstände, die in der Umgebung des I $_3^-(1)$ -Anions beobachtet werden. Eine Polarisierung dieses I $_3^-$ -Anions in der Struktur durch die umgebenden Kationen findet daher nicht statt. Deshalb weist dieses I $_3^-$ -Anion eine symmetrische Struktur mit zwei gleich langen I-I-Bindungen auf.

Das I $_3^-(1)$ -Anion hat auch H \cdots I-Wechselwirkungen. In Abbildung 2.2.5.15 sind die H \cdots I-Wechselwirkungen durch gestrichelte Linien dargestellt.

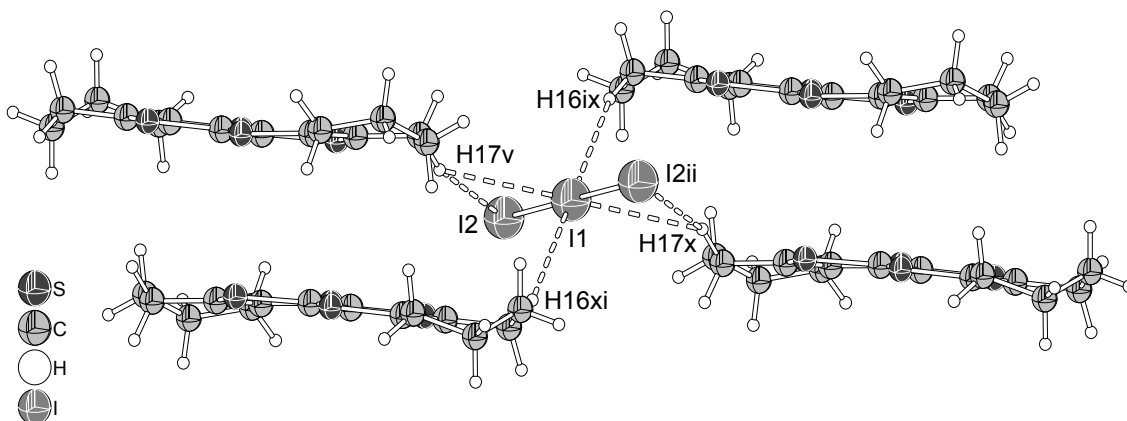


Abbildung 2.2.5.15: Darstellung der H \cdots I-Wechselwirkungen des I $_3^-$ -Anions (1). Die Werte der H \cdots I-Abstände betragen: I1 \cdots H17v und I1 \cdots H17x = 3,058(2), I1 \cdots H16ix und I1 \cdots H16xi = 3,213(1), I2 \cdots H17v und I2ii \cdots H17x = 3,233(1) Å.

Nur die I1 \cdots H17v- und I1 \cdots H17x-Abstände sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Wasserstoff und Iod (3,07 Å). Die anderen Abstände liegen oberhalb dieses Wertes. Bedingt durch die Lage des I $_3^-$ (1) auf einem Inversionszentrum sind diese schwachen Wechselwirkungen auf beide I-I-Einheiten des I $_3^-$ -Ion gleich wirksam. Eine Polarisierung, die zu einer unsymmetrischen Struktur führen würde, ist nicht vorhanden.

Beim I $_3^-$ (1)-Anion hat man ein Gleichgewicht beider Wechselwirkungen, wobei keine dominant ist. Das spielt eine wichtige Rolle bei den Eigenschaften von ionischen Verbindungen mit Radikalkationen von Tetrathiafulvalenderivaten. Wenn die H \cdots I $_3^-$ -Wechselwirkungen dominant sind, können sich die Radikalkationen näher kommen und eine stapelförmige Struktur bilden. Die S \cdots S-Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen ist entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit. Wenn die Anionen zahlreiche Kation-Anion-Wechselwirkungen zeigen, trennen sich die Radikalkationen. Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit sind dann nicht zu erwarten.

Das zweite kristallographisch unabhängige Anion I $_3^-$ (2) zeigt ebenfalls mehrere S \cdots I-Wechselwirkungen. In Abbildung 2.2.5.16 ist die Umgebung dieses Anions gezeigt.

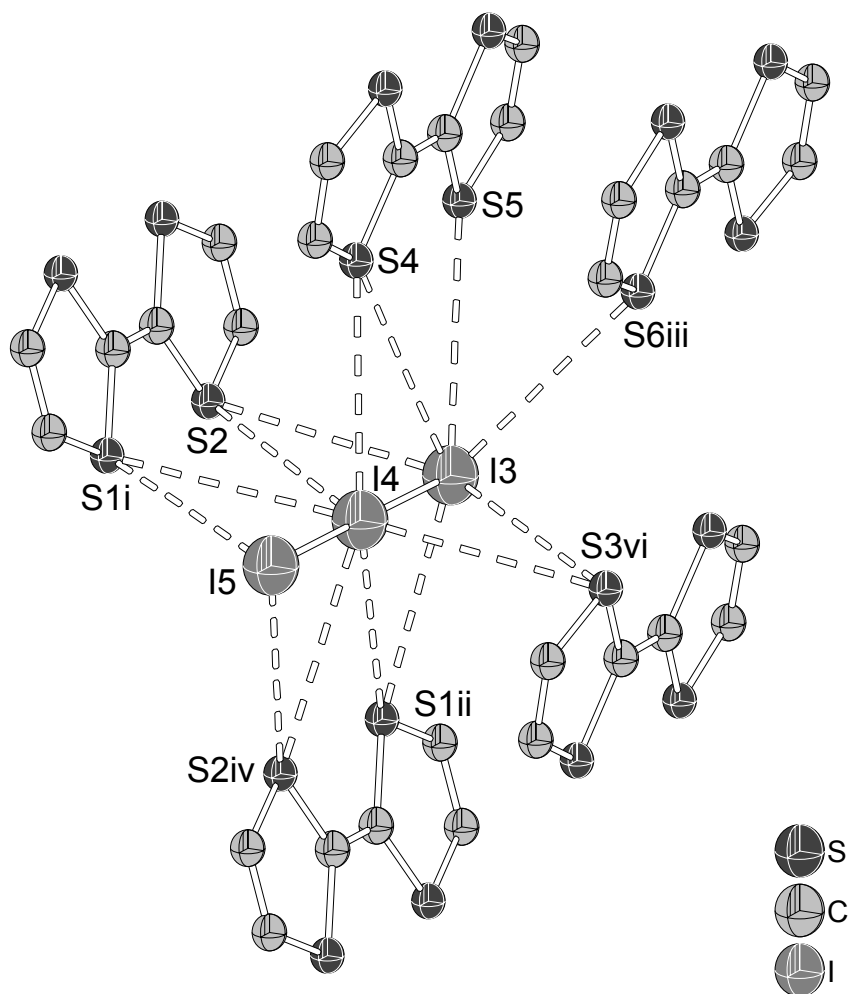


Abbildung 2.2.5.16: Darstellung der S...I-Wechselwirkungen für das I_3^- -Anion (2). Die OMTTF⁺ Radikalkationen sind vereinfacht dargestellt. Die S...I-Abstände betragen: $I5 \cdots S1i = 4,107(2)$, $I5 \cdots S2iv = 4,095(3)$, $I4 \cdots S1ii = 4,235(2)$, $I4 \cdots S2 = 4,162(2)$, $I4 \cdots S4 = 3,981(2)$, $I4 \cdots S3vi = 4,151(2)$, $I4 \cdots S1ii = 4,117(3)$, $I4 \cdots S2iv = 4,074(2)$, $I3 \cdots S2 = 4,121(2)$, $I3 \cdots S4 = 4,139(2)$, $I3 \cdots S5 = 4,230(2)$, $I3 \cdots S6iii = 4,195(2)$ und $I3 \cdots S3vi = 4,162(2)$ Å.

Nur der $I4 \cdots S4$ -Abstand ist nah der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (3,78 Å). Die anderen Abstände liegen oberhalb dieses Wertes. Die S...I-Wechselwirkungen sind schwach aber zahlreich. Sie spielen eine wichtige Rolle bei der Anordnung der Ionen in der Struktur, wobei die Anionen die Radikalkationen voneinander trennen.

Das I_3^- (2)-Anion hat ebenfalls H...I-Wechselwirkungen, wie in Abbildung 2.2.5.17 dargestellt ist.

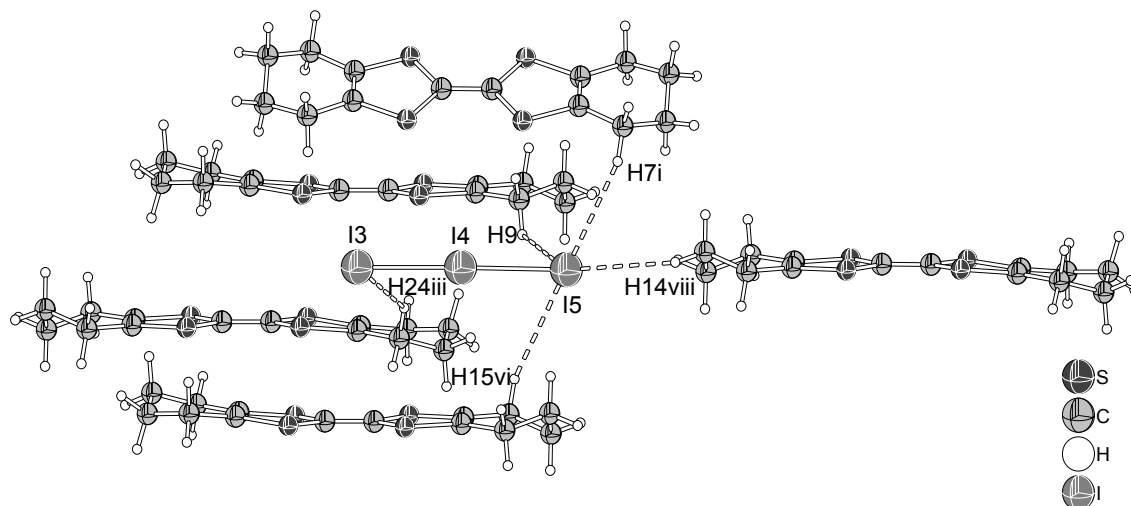


Abbildung 2.2.5.17: Darstellung der H \cdots I-Wechselwirkungen des I $_3^-$ -Anions (2). Die H \cdots I-Abstände betragen: I3 \cdots H24iii = 3,277(2), I5 \cdots H9 = 3,277(2), I5 \cdots H7i = 3,239(1), I5 \cdots H14viii = 3,288(2) und I5 \cdots H15vi = 3,270(1) Å.

Die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 3,07 Å und ist damit deutlich kleiner als die H \cdots I-Abstände in der Umgebung dieses Anions.

In einer ähnlichen Weise, wie bei dem kristallographisch unabhängigen I $_3^-$ (1)-Anion, zeigt das I $_3^-$ (2)-Anion keine dominante Wechselwirkung. Die S \cdots I- und H \cdots I-Wechselwirkungen sind zahlreich, aber schwach. In Abbildungen 2.2.5.12 und 2.2.5.14 ist deutlich zu sehen, dass das I $_3^-$ (2)-Anion mehr Kontakte mit Kationen als das I $_3^-$ (1)-Anion hat. Diese Umgebung führt zu einer Polarisierung der I-I-Bindungen dieses I $_3^-$ -Anions. Die Zahl der Kation-Anion-Kontakte ist beim I $_3^-$ (1)-Anion deutlich weniger als beim I $_3^-$ (2)-Anion vorhanden, was den strukturellen Unterschied zwischen den zwei Anionen in dieser Struktur erklärt.

In der Struktur der neuen Modifikation von OMTTF-I $_3$ beobachtet man, dass keine der Wechselwirkungen dominant ist. Es gibt keine starke Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen in einer stapelförmigen Struktur, die entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit ist. Eine Stapelung der Radikalkationen ist nicht vorhanden, weil die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen zu zahlreich sind. Obwohl deutlich schwächer als normale chemische Bindungen, sind diese sekundären Bindungen stark genug, um eine Stapelung der OMTTF $^{\bullet+}$ -Radikalkationen zu verhindern. Die OMTTF $^{\bullet+}$ -Radikalkationen sind getrennt und eine Spinkopplung zwischen ihnen wird nicht beobachtet.

2.3. OMTTF-Bromocuprate: $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$

Die Oxidation von Tetrathiafulvalenderivaten durch Übergangsmetallsalze ist eine Methode, neue Materialien herzustellen [39,40, 43-46]. Die Möglichkeit, organische radikalische Einheiten und offenschalige Übergangsmetallkomplexe in einer einzigen Verbindung zu vereinen, lässt interessante Eigenschaften erwarten.

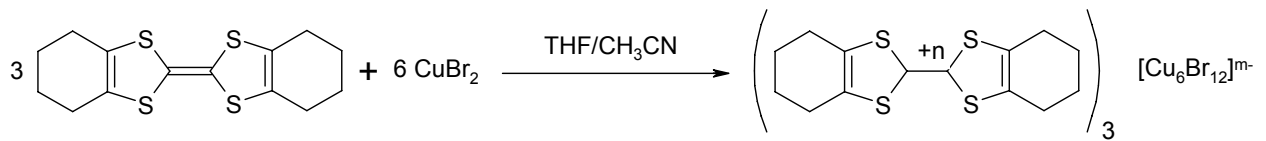
Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Reaktionen zwischen Tetrathiafulvalenderivaten und Übergangsmetallsalzen durchgeführt, unter anderem die Reaktion zwischen OMTTF und CuBr_2 . Diese Reaktion ergibt mehrere Produkte von denen zwei untersucht und identifiziert werden konnten: $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ und $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$. $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ wurde dabei in zwei kristallinen Modifikationen, einer monoklinen und einer triklinen, isoliert und untersucht. Die monokline Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ wird als α -Modifikation gekennzeichnet und in diesem Kapitel behandelt. Die trikline Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ wird als β -Modifikation gekennzeichnet und wird in Abschnitt 2.3.3 behandelt.

2.3.1. Synthese von α - und β -kristalliner Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$

α - $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ wurde durch eine Reaktion zwischen Octamethylentetrathiafulvalen und Kupfer(II)bromid in wasserfreiem Tetrahydrofuran und Acetonitril in einem Schlenkgefäß hergestellt. Die Reaktion erfolgte unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von CuBr_2 verwendet.

0,1 g OMTTF ($3,2051 \cdot 10^{-4}$ mol) wurde in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. 1,1 g CuBr_2 ($4,9263 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden in 40 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die grüne CuBr_2 -Lösung wurde in das Schlenkgefäß gegeben und mit der gelb-orange farbigen OMTTF-Lösung überschichtet. Durch Diffusion beider Lösungen beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Es ergaben sich mehrere Produkte, von denen nicht alle charakterisiert werden konnten. Die Reaktion erwies sich jedoch als reproduzierbar. In Gleichung 2.3.1.1 ist die Reaktionsgleichung für die

Herstellung von α -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$] dargestellt. In Abbildung 2.3.1.1 ist die Strukturformel dieser Verbindung dargestellt.



Gleichung 2.3.1.1: Reaktionsgleichung für die (OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$]-Synthese.

OMTTF wird zum OMTTF $^{n+}$ oxidiert, während Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird. Die Kristallstruktur der Substanz enthält das [Cu $_6$ Br $_{12}$] $^{n-}$ -Anion. Dieses Anion weist neuartige Strukturmerkmale auf.

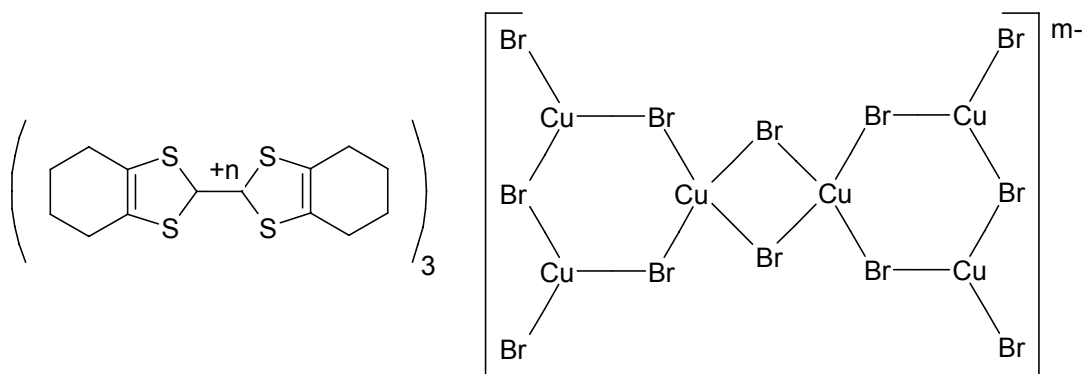


Abbildung 2.3.1.1: Strukturformel von (OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$].

Die Kristalle von (OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$] sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert.

Von verschiedenen Kristallen wurde am Einkristalldiffraktometer die Elementarzelle bestimmt. Dabei zeigte sich, dass verschiedene Kristalle entstanden waren. Es wurden Kristalle mit monokliner und solche mit trikliner Zellmetrik gefunden. Von beiden Formen wurden so lange Kristalle gesucht, bis zwei Exemplare ausreichender Qualität bezüglich der Röntgenbeugung gefunden wurden.

2.3.2. Einkristallstrukturanalyse von α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]

Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung durch die Einkristallröntgenanalyse wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und –verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.3.2.1 dargestellt und die kristallographisch unabhängigen Einheiten sind in Abbildung 2.3.2.2 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabellen 2.3.2.1 bis 2.3.2.5 gezeigt.

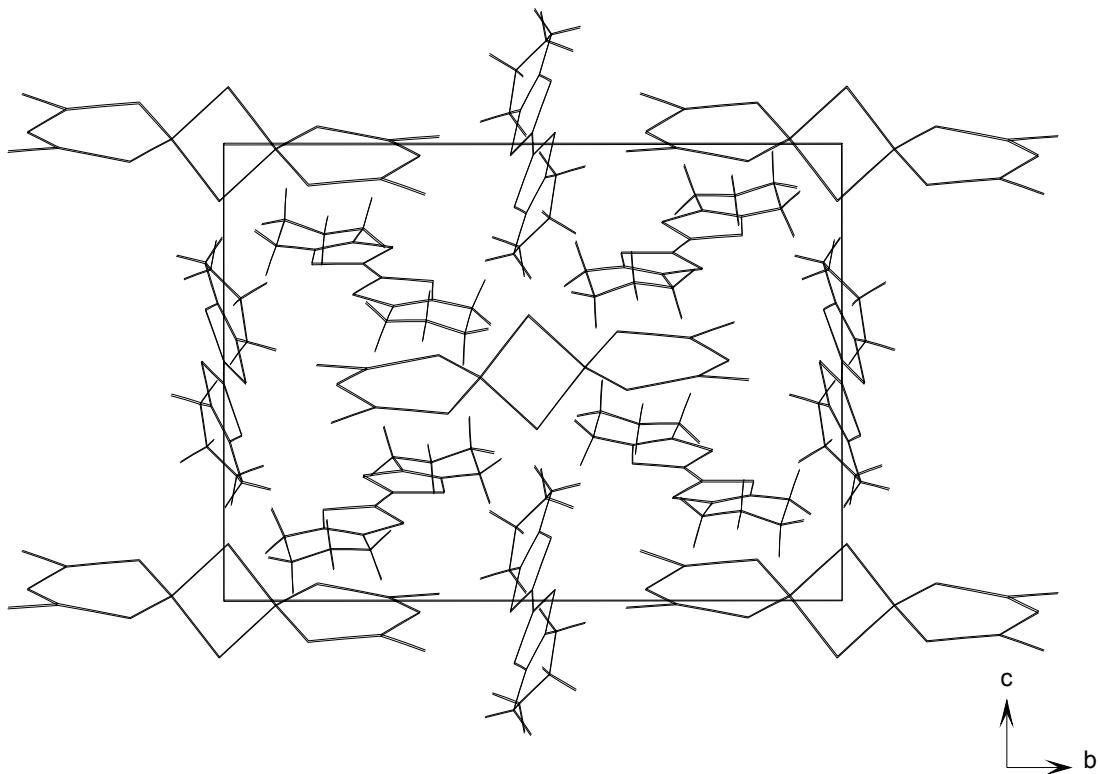


Abbildung 2.3.2.1: Elementarzelle von α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. Die Darstellung der Moleküle ist stark vereinfacht.

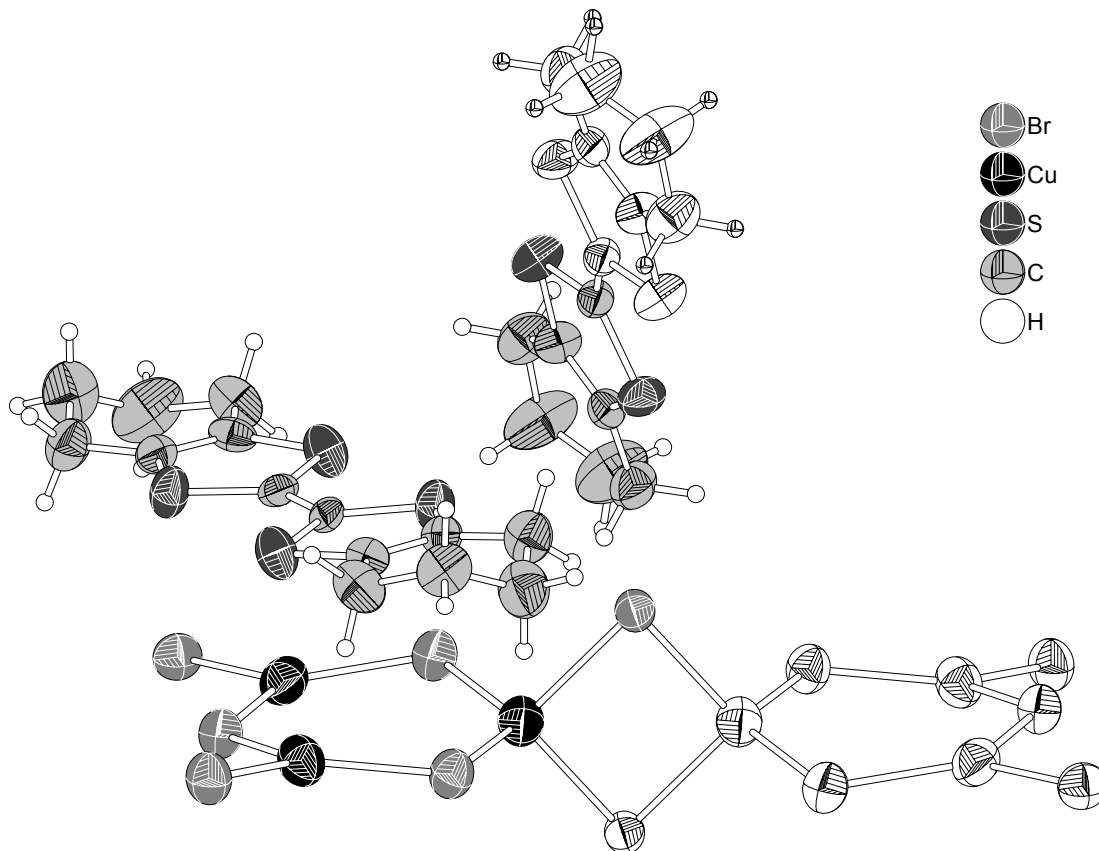


Abbildung 2.3.2.2: Darstellung der Moleküle in der Struktur von α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. Die vervollständigten kristallographisch unabhängigen Einheiten sind dargestellt. Die weißen, nicht grau unterlegten Atome werden durch Symmetrie erzeugt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.2.1: Kristallographische Daten von α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

Summenformel	C ₄₂ H ₄₈ Cu ₆ Br ₁₂ S ₁₂
Molmasse	2277,762 g · mol ⁻¹
Temperatur	298(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 11,8198(5) Å <i>b</i> = 19,7886(8) Å <i>c</i> = 13,8353(4) Å β = 98,630(2)°
Zellvolumen	3199,4(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	2,364 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	9,875 mm ⁻¹
F(000)	2172
Kristallgröße	0,175 · 0,157 · 0,115 mm ³
Messbereich	2,95 ≤ 2 θ ≤ 26,38 °
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	12726
Zahl der unabhängigen Reflexe	6504 (R _{int} = 0,1312)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	2517
Vollständigkeit des Datensatzes	0,993
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	326
Goodness-of-fit auf F ²	0,903
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0510 wR ₂ = 0,0786
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,2102 wR ₂ = 0,1087
Max. und min. Restelektronendichte	+0,883 und -0,467 e Å ⁻³

Tabelle 2.3.2.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	9530(8)	7(4)	-4761(5)	47(2)
C(2)	8171(8)	-105(4)	-3493(6)	52(3)
C(3)	7669(11)	-303(5)	-2605(7)	78(3)
C(4)	6423(13)	-218(7)	-2755(9)	124(5)
C(5)	5882(11)	273(7)	-3395(8)	120(5)
C(6)	6318(9)	381(5)	-4334(7)	82(3)
C(7)	7567(9)	202(5)	-4276(6)	56(3)
C(8)	9155(8)	2554(4)	-2922(5)	46(2)
C(9)	10252(8)	2260(4)	-2619(5)	42(2)
C(10)	11954(8)	1483(5)	-2303(5)	50(2)
C(11)	12690(10)	856(5)	-2212(7)	76(3)
C(12)	13857(11)	994(5)	-1650(8)	93(4)
C(13)	14374(9)	1633(5)	-1955(7)	78(3)
C(14)	13643(9)	2257(5)	-1841(7)	79(3)
C(15)	12392(8)	2097(4)	-2143(5)	45(2)
C(16)	7037(8)	2745(5)	-3557(5)	52(3)
C(17)	5798(9)	2629(5)	-3893(7)	75(3)
C(18)	5112(11)	3275(8)	-3882(9)	121(5)
C(19)	5680(10)	3899(6)	-4157(9)	97(4)
C(20)	6843(10)	4017(5)	-3600(7)	75(3)
C(21)	7506(8)	3379(5)	-3419(5)	54(3)
S(1)	9537(2)	-298(1)	-3623(2)	66(1)
S(2)	8264(2)	360(1)	-5248(2)	67(1)
S(3)	8949(2)	3388(1)	-3009(2)	69(1)
S(4)	7968(2)	2091(1)	-3298(2)	67(1)
S(5)	10515(2)	1429(1)	-2620(2)	67(1)
S(6)	11408(2)	2740(1)	-2260(2)	67(1)
Cu(1)	9957(1)	846(1)	-110(1)	73(1)
Cu(2)	8022(1)	2543(1)	-767(1)	77(1)
Cu(3)	11685(1)	2681(1)	88(1)	76(1)
Br(1)	9549(1)	73(1)	1246(1)	56(1)
Br(2)	8183(1)	1369(1)	-905(1)	72(1)
Br(3)	6464(1)	3260(1)	-1113(1)	69(1)
Br(4)	9774(1)	3174(1)	-262(1)	69(1)
Br(5)	13095(1)	3496(1)	171(1)	74(1)
Br(6)	11679(1)	1519(1)	386(1)	69(1)

Tabelle 2.3.2.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für

α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

Br(1)-Cu(1)	2,523(1)	Br(1)-Cu(1ii)	2,529(1)
Br(6)-Cu(3)	2,337(1)	Br(6)-Cu(1)	2,443(2)
Br(3)-Cu(2)	2,317(2)	Br(4)-Cu(2)	2,429(2)
Br(4)-Cu(3)	2,442(2)	Br(2)-Cu(2)	2,341(1)
Br(2)-Cu(1)	2,447(2)	Br(5)-Cu(3)	2,309(2)
Cu(1)-Br(1ii)	2,529(1)	S(3)-C(8)	1,670(8)
S(3)-C(21)	1,716(1)	S(5)-C(9)	1,674(8)
S(5)-C(10)	1,696(9)	S(6)-C(9)	1,677(9)
S(6)-C(15)	1,714(9)	S(4)-C(8)	1,690(9)
S(4)-C(16)	1,702(9)	S(1)-C(1)	1,685(7)
S(1)-C(2)	1,696(9)	S(2)-C(1)	1,697(9)
S(2)-C(7)	1,707(8)	C(1)-C(1i)	1,376(2)
C(2)-C(7)	1,349(1)	C(2)-C(3)	1,494(1)
C(7)-C(6)	1,509(1)	C(4)-C(5)	1,403(1)
C(4)-C(3)	1,466(1)	C(6)-C(5)	1,484(1)
C(16)-C(21)	1,373(1)	C(16)-C(17)	1,485(1)
C(21)-C(20)	1,486(1)	C(9)-C(8)	1,426(1)
C(15)-C(10)	1,327(1)	C(15)-C(14)	1,508(1)
C(10)-C(11)	1,509(1)	C(11)-C(12)	1,502(1)
C(20)-C(19)	1,489(1)	C(14)-C(13)	1,529(1)
C(17)-C(18)	1,514(1)	C(13)-C(12)	1,493(1)
C(19)-C(18)	1,483(1)		
Cu(1)-Br(1)-Cu(1ii)	83,47(5)	Cu(3)-Br(6)-Cu(1)	120,76(6)
Cu(2)-Br(4)-Cu(3)	125,09(6)	Cu(2)-Br(2)-Cu(1)	117,24(6)
Br(6)-Cu(1)-Br(2)	121,17(6)	Br(6)-Cu(1)-Br(1)	111,45(6)
Br(2)-Cu(1)-Br(1)	110,13(6)	Br(6)-Cu(1)-Br(1ii)	107,81(6)
Br(2)-Cu(1)-Br(1ii)	106,71(5)	Br(1)-Cu(1)-Br(1ii)	96,53(5)
Br(3)-Cu(2)-Br(2)	131,51(7)	Br(3)-Cu(2)-Br(4)	111,17(6)
Br(2)-Cu(2)-Br(4)	117,23(7)	Br(5)-Cu(3)-Br(6)	134,41(8)
Br(5)-Cu(3)-Br(4)	111,72(6)	Br(6)-Cu(3)-Br(4)	113,64(6)
C(8)-S(3)-C(21)	98,1(5)	C(9)-S(5)-C(10)	96,7(5)

C(9)-S(6)-C(15)	96,8(4)	C(8)-S(4)-C(16)	97,7(5)
C(1)-S(1)-C(2)	98,4(4)	C(1)-S(2)-C(7)	96,5(4)
C(1i)-C(1)-S(1)	123,4(9)	C(1i)-C(1)-S(2)	123,0(8)
S(1)-C(1)-S(2)	113,5(5)	C(7)-C(2)-C(3)	123,4(9)
C(7)-C(2)-S(1)	114,5(6)	C(3)-C(2)-S(1)	122,0(7)
C(2)-C(7)-C(6)	123,0(8)	C(2)-C(7)-S(2)	117,1(8)
C(6)-C(7)-S(2)	119,9(7)	C(5)-C(4)-C(3)	121,4(1)
C(5)-C(6)-C(7)	112,6(8)	C(21)-C(16)-C(17)	122,9(9)
C(21)-C(16)-S(4)	115,5(8)	C(17)-C(16)-S(4)	121,6(8)
C(16)-C(21)-C(20)	124,1(9)	C(16)-C(21)-S(3)	114,6(7)
C(20)-C(21)-S(3)	121,3(8)	C(8)-C(9)-S(5)	124,1(7)
C(8)-C(9)-S(6)	121,5(6)	S(5)-C(9)-S(6)	114,4(5)
C(10)-C(15)-C(14)	125,4(9)	C(10)-C(15)-S(6)	115,0(8)
C(14)-C(15)-S(6)	119,6(7)	C(15)-C(10)-C(11)	122,3(9)
C(15)-C(10)-S(5)	116,8(8)	C(11)-C(10)-S(5)	120,9(7)
C(9)-C(8)-S(3)	122,7(7)	C(9)-C(8)-S(4)	123,1(6)
S(3)-C(8)-S(4)	114,1(6)	C(12)-C(11)-C(10)	111,5(9)
C(21)-C(20)-C(19)	112,1(9)	C(15)-C(14)-C(13)	110,4(8)
C(16)-C(17)-C(18)	111,8(9)	C(12)-C(13)-C(14)	113,1(9)
C(13)-C(12)-C(11)	113,0(1)	C(18)-C(19)-C(20)	114,6(1)
C(19)-C(18)-C(17)	115,8(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117,9(1)
C(4)-C(3)-C(2)	111,6(9)		

i = 2-x,-y,-z

ii = 2-x,-y,-1-z

Tabelle 2.3.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für

α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	51(8)	42(5)	46(5)	3(4)	1(4)	-3(5)
C(2)	61(8)	47(6)	51(5)	-2(4)	19(5)	13(5)
C(3)	94(11)	75(7)	71(7)	14(5)	29(7)	26(7)
C(4)	96(13)	166(13)	118(10)	45(10)	40(10)	-21(11)
C(5)	78(11)	189(14)	98(9)	55(9)	33(8)	42(10)
C(6)	66(10)	94(8)	82(7)	17(6)	-1(6)	-6(7)
C(7)	42(7)	74(7)	54(6)	5(5)	8(5)	5(6)
C(8)	55(8)	51(6)	32(4)	6(4)	2(4)	-7(5)
C(9)	52(7)	39(5)	38(4)	9(4)	14(4)	-2(5)
C(10)	50(7)	51(6)	49(5)	2(4)	9(5)	-11(6)
C(11)	65(9)	73(8)	88(7)	5(6)	7(7)	-11(7)
C(12)	101(12)	80(9)	105(8)	1(7)	39(8)	-5(8)
C(13)	50(8)	96(9)	88(7)	7(6)	10(6)	-2(7)
C(14)	73(10)	79(8)	90(7)	-17(6)	32(7)	-17(7)
C(15)	33(7)	55(6)	48(5)	-4(4)	15(4)	-15(5)
C(16)	48(8)	71(7)	40(5)	-11(5)	15(5)	-11(6)
C(17)	52(9)	84(8)	91(7)	-21(6)	21(6)	-15(7)
C(18)	57(10)	170(14)	127(10)	40(10)	-17(8)	17(11)
C(19)	52(10)	103(10)	132(10)	-1(8)	-2(8)	19(8)
C(20)	70(10)	68(8)	84(7)	14(6)	-1(7)	4(7)
C(21)	58(8)	55(6)	47(5)	3(4)	3(5)	0(6)
S(1)	74(2)	78(2)	48(1)	8(1)	17(1)	27(2)
S(2)	47(2)	88(2)	64(2)	20(1)	7(1)	-1(2)
S(3)	66(2)	47(2)	85(2)	9(1)	-15(2)	-9(2)
S(4)	55(2)	57(2)	91(2)	-14(1)	13(2)	-14(2)
S(5)	67(2)	47(2)	83(2)	6(1)	-2(2)	-7(2)
S(6)	60(2)	53(2)	91(2)	-11(1)	16(2)	-12(2)
Cu(1)	77(1)	65(1)	80(1)	3(1)	17(1)	1(1)
Cu(2)	86(1)	76(1)	71(1)	12(1)	24(1)	13(1)
Cu(3)	83(1)	66(1)	84(1)	-6(1)	25(1)	-11(1)
Br(1)	65(1)	50(1)	57(1)	1(1)	20(1)	-1(1)
Br(2)	68(1)	65(1)	81(1)	6(1)	9(1)	2(1)
Br(3)	60(1)	77(1)	68(1)	1(1)	5(1)	4(1)
Br(4)	69(1)	61(1)	78(1)	4(1)	10(1)	3(1)
Br(5)	70(1)	63(1)	88(1)	-2(1)	6(1)	-8(1)
Br(6)	67(1)	60(1)	77(1)	6(1)	8(1)	-8(1)

Tabelle 2.3.2.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	7856	-771	-2448	94
H(2)	8004	-27	-2056	94
H(3)	6093	-651	-2973	149
H(4)	6203	-132	-2118	149
H(5)	5929	701	-3048	144
H(6)	5078	156	-3543	144
H(7)	6211	852	-4524	98
H(8)	5874	108	-4837	98
H(9)	12319	506	-1882	91
H(10)	12769	693	-2860	91
H(11)	13799	1020	-959	111
H(12)	14359	619	-1743	111
H(13)	14485	1593	-2633	93
H(14)	15121	1693	-1565	93
H(15)	13771	2405	-1165	94
H(16)	13865	2621	-2243	94
H(17)	5514	2298	-3472	90
H(18)	5696	2448	-4552	90
H(19)	4400	3220	-4326	145
H(20)	4919	3335	-3231	145
H(21)	5200	4282	-4059	117
H(22)	5740	3877	-4848	117
H(23)	7257	4326	-3964	90
H(24)	6771	4227	-2979	90

Die Elementarzelle von $\alpha\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ enthält zwei kristallographisch unabhängige OMTTF^{n+} -Kationen und ein kristallographisch unabhängiges $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anion. Um diese Struktur zu beschreiben, ist eine Analyse jeder kristallographischen unabhängigen Einheit und ihrer Umgebung notwendig. Deswegen werden die Octamethylentetrathiafulvalen-Kationen im Folgenden als $\text{OMTTF}^{n+}(1)$ und $\text{OMTTF}^{n+}(2)$ gekennzeichnet. Abbildung 2.3.2.3 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle mit der Kennzeichnung der kristallographisch unabhängigen Einheiten.

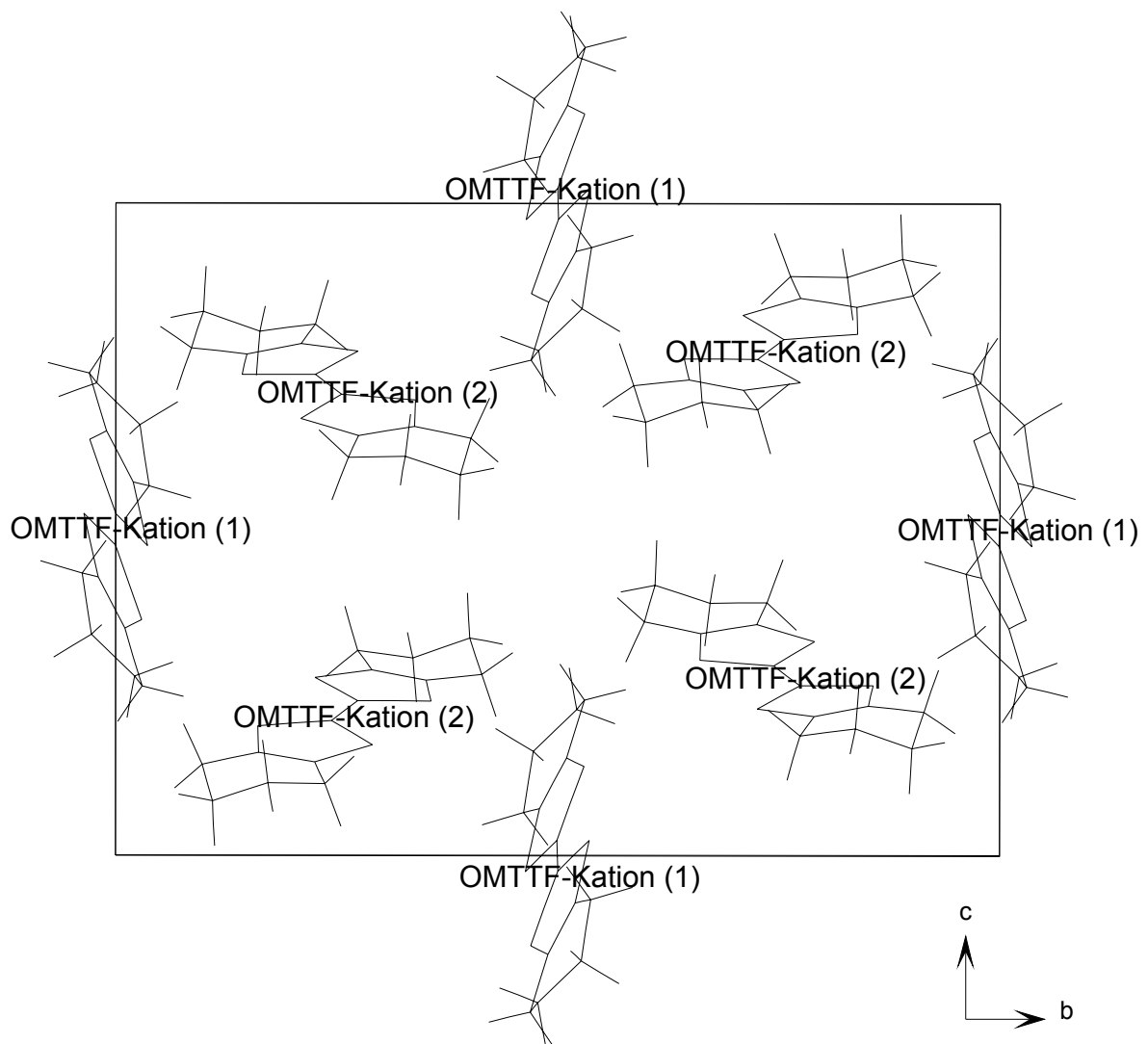


Abbildung 2.3.2.3: Darstellung der Elementarzelle von $\alpha\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt die Nummerierung der kristallographisch unabhängigen Kationen $\text{OMTTF}^{n+}(1)$ und $\text{OMTTF}^{n+}(2)$. Die $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anionen sind nicht dargestellt.

Das OMTTFⁿ⁺(1)-Kation ist in Abbildung 2.3.2.4 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.2.6 präsentiert. Das Molekül weist ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung auf. Das C7-Atom des zentralen C₃S₂-Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,136 Å. Bedingt durch die Inversionssymmetrie sind die beiden C₃S₂-Ringe streng coplanar.

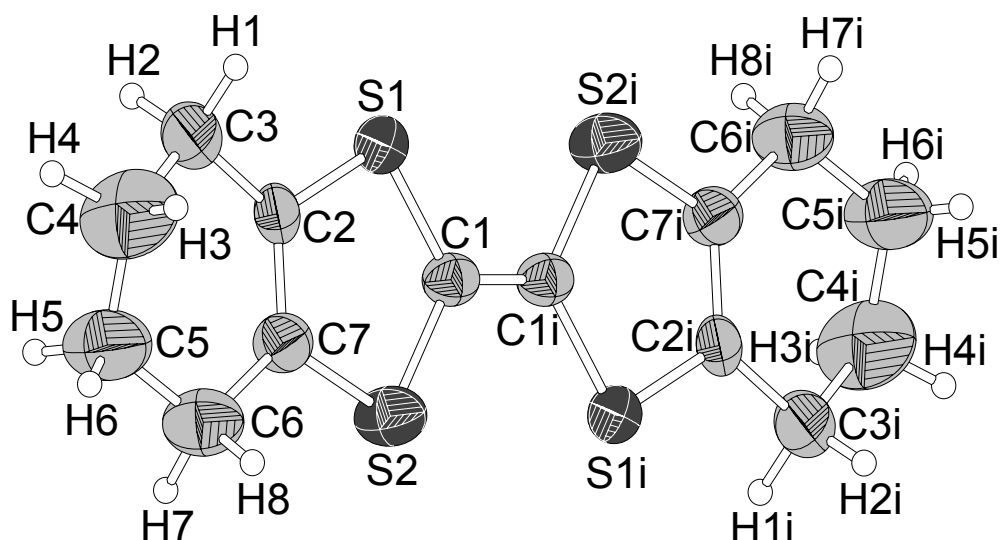


Abbildung 2.3.2.4: Darstellung des OMTTFⁿ⁺(1)-Kations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.2.6: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTFⁿ⁺(1).

C1-C1i	1,376(2)		
C1-S1	1,685(7)	S1-C2	1,696(9)
		C2-C7	1,349(1)
C1-S2	1,697(9)	S2-C7	1,707(8)

Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

i	2-x,-y,-1-z	vi	2-x,-0,5+y,-0,5-z
iii	2-x,-y,-z	vii	x,y,-1+z
iii	x,y,-1+z	viii	x,-0,5-y,0,5+z
iv	x,0,5-y,-0,5+z	ix	2-x,0,5+y,-0,5-z
v	2-x,-y,-z	x	x,0,5-y,0,5+z

Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation ist in Abbildung 2.3.2.5 dargestellt und seine wichtigsten Bindungslängen werden in Tabelle 2.3.2.7 präsentiert. Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation ist kristallographisch unabhängig und weist keine Symmetrieoperation auf. Das C8-Atom des zentralen C8-S3-C21-C16-S4-Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0366 Å. Ebenso zeigt das C9-Atome des C9-S6-C15-C10-S5-Ringes eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0548 Å. Das C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment ist jedoch nicht vollständig planar und die C₃S₂-Ringe bilden einen Interplanarwinkel von 5,086° zueinander.

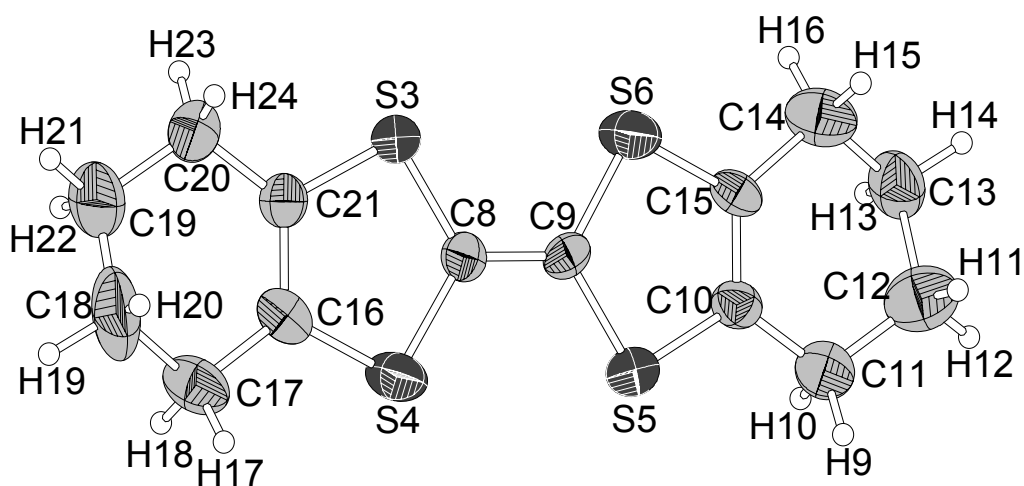


Abbildung 2.3.2.5: Darstellung des OMTTFⁿ⁺(2)-Kations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.2.7: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTFⁿ⁺(2).

C8-C9 1,426(1)		
C9-S6 1,677(9)	S5-C10 1,696(9)	C10-C15 1,327(1)
C9-S5 1,674(8)	S6-C15 1,714(9)	
C8-S3 1,670(8)	S4-C16 1,702(9)	C16-C21 1,373(1)
C8-S4 1,690(9)	S3-C21 1,716(1)	

Das [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anion ist in Abbildung 2.3.2.6 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel werden in Tabelle 2.3.2.8 präsentiert. Das [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anion weist ein Inversionszentrum auf. Es handelt sich um ein Komplexanion, bei dem die Bromoliganden sowohl terminal als auch als Brücke mit den Kupferatomen verbunden

sind. Das Anion besteht aus drei Ringen: zwei Cu_3Br_3 -Ringe sind durch einen Cu_2Br_2 -Ring verbunden. Der Zentralring hat in seinem Schwerpunkt ein Inversionszentrum.

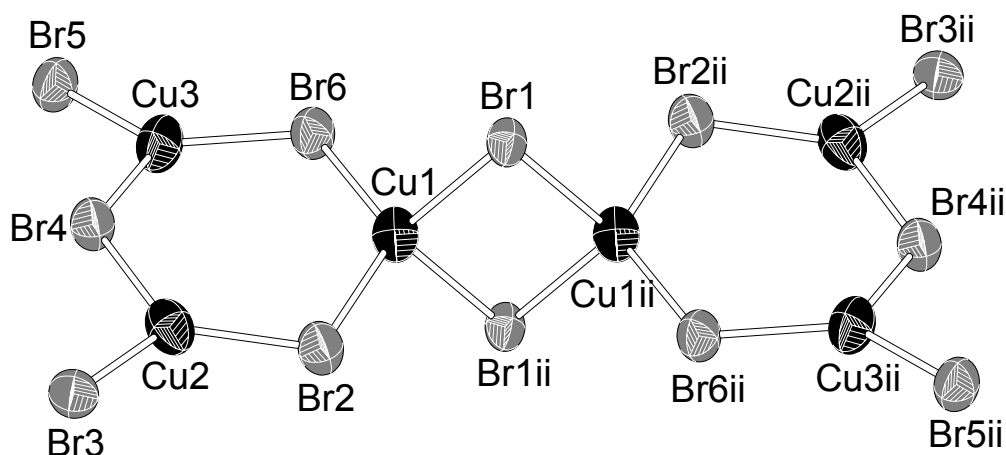
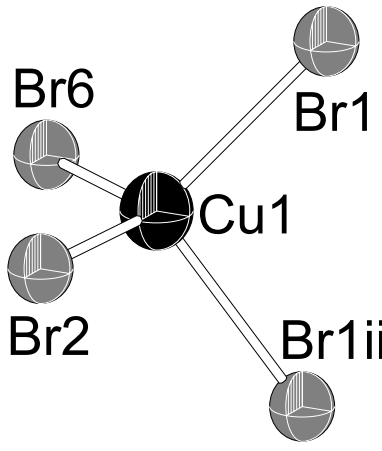
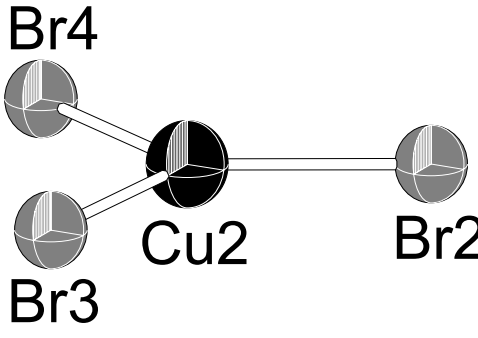
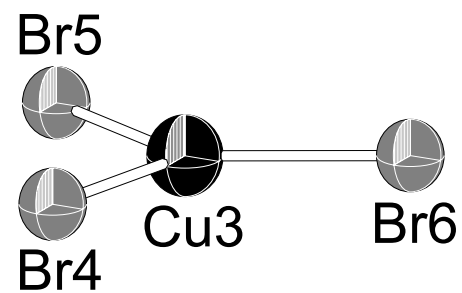


Abbildung 2.3.2.6: Darstellung des $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Das Cu3-Atom des Cu_3Br_3 -Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,2535 Å. Der zentrale Ring Cu1, Br1, Cu1ii, Br1ii ist, bedingt durch das Inversionszentrum im Zentrum des Ringes, vollkommen eben. Die beiden Ringe, der viergliedrige Zentralring und der sechsgliedrige äußere Ring, bilden einen Interplanarwinkel von 85,41° und stehen damit annähernd senkrecht aufeinander. Zwar hat das Anion nur die kristallographische Symmetrie $\bar{1} = C_i$. Jedoch wird die höhere Symmetrie der Punktgruppe D_{2h} annähernd erfüllt.

Cu1 ist stark verzerrt tetraedrisch von vier Br-Atomen umgeben. Die Bindungen Cu1-Br1 und Cu1-Br1ii sind 0,1 Å kürzer als die Bindungen Cu1-Br2 und Cu1-Br6. Der Br1-Cu1-Br1ii-Winkel im Cu_2Br_2 -Ring beträgt nur 96,53(5)°, der Br2-Cu1-Br6-Winkel im Cu_3Br_3 -Ring hingegen 121,17(6)°. Die Umgebung der Cu-Atome Cu2 und Cu3 ist deutlich regelmäßiger. Zwar beobachtet man deutlich Unterschiede von etwa 0,1 Å in den Cu-Br-Bindungslängen zwischen den verbrückenden und den terminalen Br-Atomen. Die Winkelsumme um Cu2 und Cu3 beträgt jeweils fast 360°, was die planare Umgebung dieser beiden Cu-Atome zeigt.

Tabelle 2.3.2.8: Bindungslängen/ Å und –winkel/ ° des $[\text{Cu}_6\text{Br}_{10}]^{n-}$ -Anions.

	Bindungslängen/ Å		Bindungswinkel/ °	
	Cu1-Br1	2,523(1)	Br1-Cu1-Br6	111,45(6)
	Cu1-Br1ii	2,529(1)	Br1-Cu1-Br2	110,13(6)
	Cu1-Br2	2,447(2)	Br1-Cu1-Br1ii	96,53(5)
	Cu1-Br6	2,443(1)	Br2-Cu1-Br6	121,17(6)
			Br2-Cu1-Br1ii	106,71(5)
			Br1ii-Cu1-Br6	107,81(6)
	Cu2-Br2	2,341(1)	Br2-Cu2-Br4	117,23(7)
	Cu2-Br3	2,317(2)	Br2-Cu2-Br3	131,51(7)
	Cu2-Br4	2,429(2)	Br3-Cu2-Br4	111,17(6)
			Die Winkelsumme beträgt 359,91°	
	Cu3-Br4	2,442(2)	Br4-Cu3-Br5	111,72(6)
	Cu3-Br5	2,309(2)	Br4-Cu3-Br6	113,64(6)
	Cu3-Br6	2,337(1)	Br5-Cu3-Br6	134,41(8)
			Die Winkelsumme beträgt 359,77°	

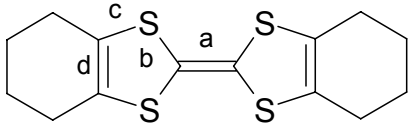
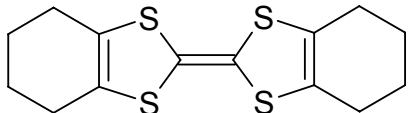
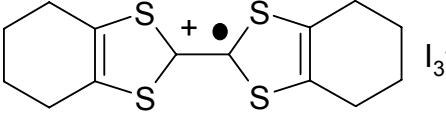
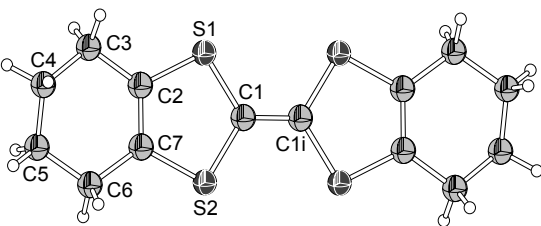
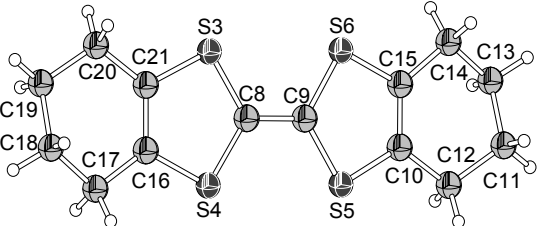
Die Cu-Br-Bindungslängen in der α - und β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$]- und (OMTTF) $_2$ [Cu $_4$ Br $_{10}$]-Struktur sind in Übereinstimmung mit den Literaturdaten [50-53].

Die Diskussion dieser OMTTF-Verbindung muss folgende wichtige Punkte klären: die Ladung der OMTTF-Moleküle, die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen und die Ladung des [Cu $_6$ Br $_{12}$] $^{n-}$ -Anions.

Die Bindungslängen erlauben eine Ladungsabschätzung eines Tetrathiafulvalenderivates. In Tabelle 2.3.2.9 sind die Werte für die wichtigsten Bindungslängen von OMTTF und von Tetramethyltetrathiafulvalen (TMTTF) und der entsprechenden Radikalkationen enthalten. Das TMTTF wurde wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit OMTTF für den Vergleich der Bindungslängen in seiner neutralen, der radikalkationischen und dikationischen Form ausgewählt. Wie schon diskutiert wurde, liegt die positive Ladung auf dem $S_2C=CS_2$ -Zentralfragment. Deswegen ist es zu erwarten, dass die C-C-Zentralbindung wegen der Erniedrigung der Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen durch Oxidation länger wird. Außerdem ändert sich die Elektronendichteverteilung im Molekül, um diese positive Ladung zu stabilisieren. Die Bindungslängen im C_3S_2 -Ring ändern sich beim Übergang vom Neutramolekül zum Radikalkation. Die C-S-Bindungslängen werden kleiner und die C-C-Bindungslängen im C_3S_2 -Ring werden größer. Durch einen Vergleich mit Daten aus der Literatur ist es möglich, die OMTTF-Ladung abzuschätzen. Die C-C- und C-S-Bindungslängen der kristallographisch unabhängigen $OMTTF^{n+}(1)$ - und $OMTTF^{n+}(2)$ -Kationen stimmen mit den entsprechenden Werten aus der Literatur gut überein.

Die C-C-Bindungslängen der Alkylgruppen spielen keine Rolle bei der Ladungsabschätzung der Octamethylentetrathiafulvalenium-Kationen. Sie sind weit von der positiven Ladung und dem Radikal im Zentralfragment entfernt und üben daher nur geringen Einfluss aus.

Tabelle 2.3.2.9: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von OMTTF-Verbindungen.*

	a	b	c	d	Lit.
 OMTTF	1,326(4)	1,759(3)	1,754(3)	1,330(4)	[37]
 (OMTTF) ⁺ I ₃ ⁻	1,401 1,393 1,388	1,713 1,719 1,718	1,728 1,742 1,754	1,350 1,337 1,323	[36]
 OMTTF ⁿ⁺ (1) in α -(OMTTF) ₃ [Cu ₆ Br ₁₂]	1,376	1,691	1,702	1,349	**
 OMTTF ⁿ⁺ (2) in α -(OMTTF) ₃ [Cu ₆ Br ₁₂]	1,426	1,677	1,707	1,350	**

*Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungslängen sind gemittelt.

** Diese Arbeit.

Tabelle 2.3.2.9: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von OMTTF-Verbindungen.* (Fortsetzung)

	1,359	1,763	1,767	1,343	[54]
TMTTF					
	1,394	1,717	1,741	1,337	[55]
TMTTF ^{•+} TMTTF-Br•0,5C ₇ H ₅ N•H ₂ O					
	1,452	1,681	1,711	1,365	[56]
TMTTF ²⁺ TMTTF(ClO ₄) ₂					

*Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungsabslängen sind gemittelt.

Das Ergebnis des Vergleichs der Bindungslängen in Tabelle 2.3.2.9 ist, dass es sich beim $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(1)$ -Kation um ein organisches Radikalkation handelt, das ab jetzt $\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ -Radikalkation genannt wird. $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(2)$ dagegen zeigt Werte, die für ein Dikation sprechen. Es gibt keine beschriebenen OMTTF-Dikationen in der Fachliteratur, welche als Referenz dienen könnten. Bei anderen Tetrathiafulvalenderivaten sind „a“-Werte von 1,426(1) und „b“-Werte von 1,677(1) Å charakteristisch für Dikationen. Weil es nicht möglich war, andere Charakterisierungsmethoden anzuwenden, konnte die Ladung von $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(2)$ nicht eindeutig bestimmt werden. Sie beträgt aber wahrscheinlich +2.

Der zweite wichtige Punkt der Strukturdiskussion betrifft die Kontakte zwischen den Baueinheiten. In der Struktur von $\alpha\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ bestehen Kontakte zwischen den Kationen, zwischen den Anionen und zwischen den Radikalkationen und den Anionen.

In Abbildung 2.3.2.7 ist das $\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ -Radikalkation mit den entsprechenden $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakten dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen $\text{S1}\cdots\text{Br1v} = 3,333(2)$, $\text{S1}\cdots\text{Br4vi} = 3,544(1)$, $\text{S2}\cdots\text{Br4iv} = 3,407(0)$ und $\text{S2}\cdots\text{Br3iv} = 3,556(1)$ Å. Es ist wichtig festzustellen, dass alle ausgewählten $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Abstände kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Brom (3,65 Å).

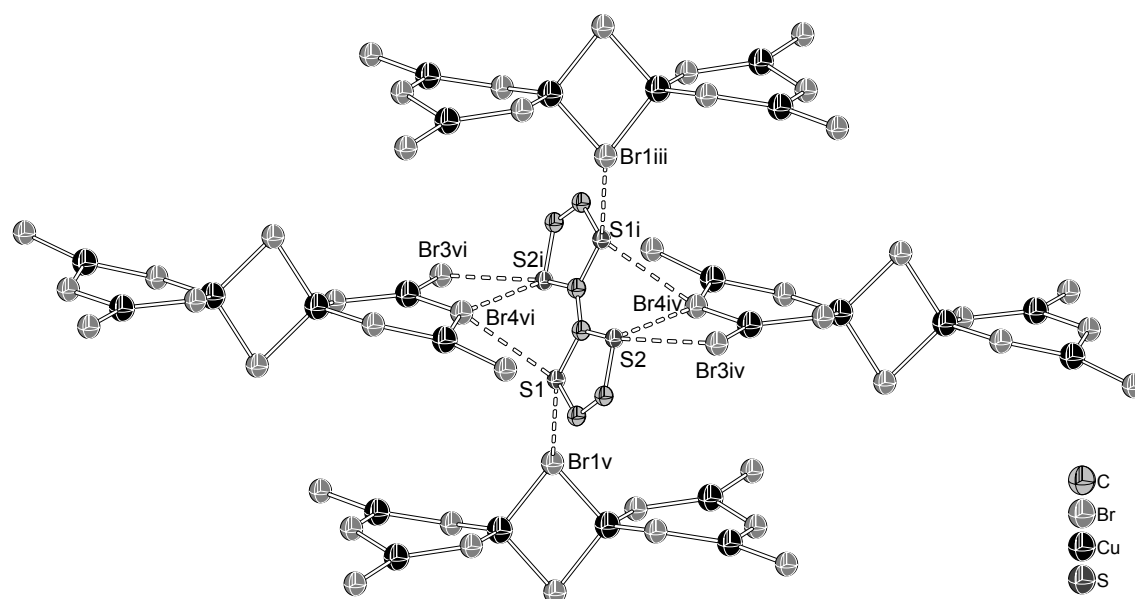


Abbildung 2.3.2.7: Darstellung der $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte für das $\text{OMTTF}^{\bullet+}(1)$ -Radikalkation. Das Radikalkation ist vereinfacht dargestellt.

Beim OMTTF^{•+}(1)-Radikalkation treten zusätzlich H···Br-Kontakte auf. Diese sind in Abbildung 2.3.2.8 mit gestrichelten Linien dargestellt und betragen H7···Br3iv und H7i···Brvi = 2,866(1) und H2···Br1ii und H2i···Br1vii = 2,942(2) Å. Die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 2,94 Å.

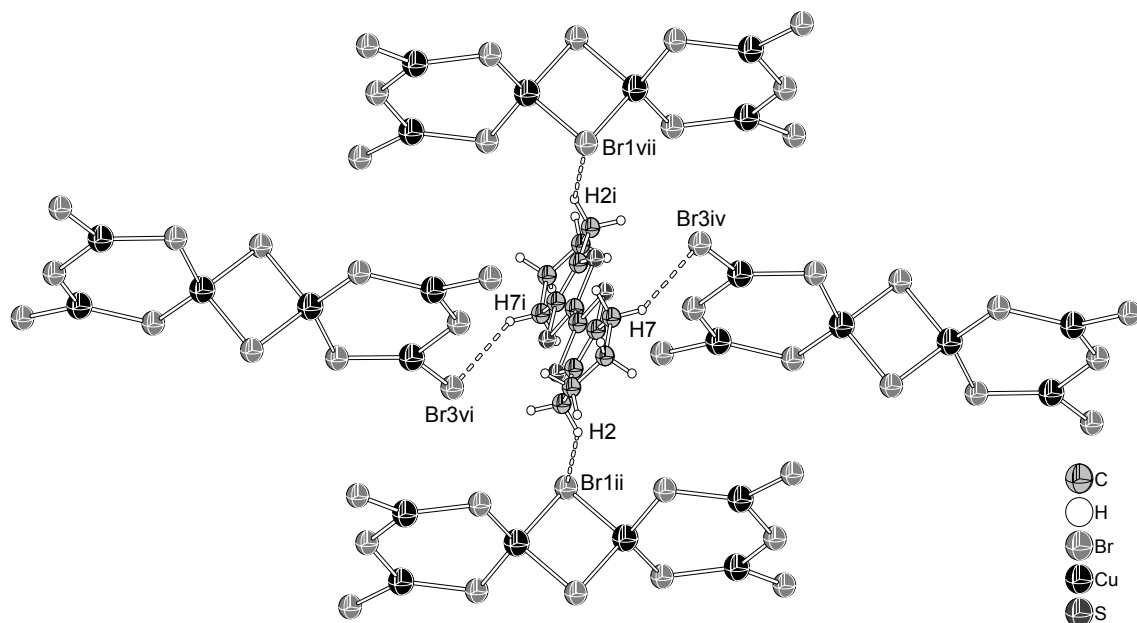


Abbildung 2.3.2.8: Darstellung der H···Br-Kontakte für das OMTTF^{•+}(1)-Radikalkation.

In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass das OMTTF^{•+}(1)-Radikalkation von anderen kationischen Einheiten abgeschirmt ist. Der Vergleich der beiden Arten von intermolekularen Kontakten zeigt, dass die S···Br-Kontakte zahlreicher und bedeutsamer sind als die H···Br-Kontakte.

α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]-monoklin enthält eine zweite kristallographisch unabhängige kationische Einheit, das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation, welches eine unterschiedliche Umgebung aufweist. In Abbildung 2.3.2.9 ist das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation mit seinen S···Br-Kontakten dargestellt. Die S···Br-Abstände betragen S3···Br1iv = 3,325(1), S4···Br2 = 3,580(1), S5···Br1ii = 3,536(1), S6···Br6iv = 3,630(1) Å und sind alle unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für dieses Atompaar (3,65 Å).

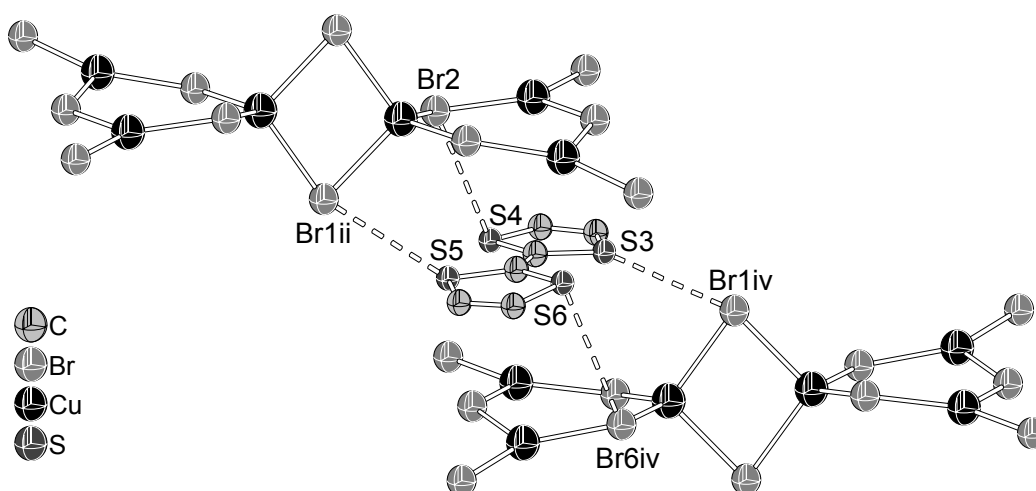


Abbildung 2.3.2.9: Darstellung der S \cdots Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation. Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation ist vereinfacht dargestellt.

Beim OMTTFⁿ⁺(2)-Kation beobachtet man ebenfalls H \cdots Br-Kontakte. Diese sind in Abbildung 2.3.2.10 mit gestrichelten Linien dargestellt. Die Werte für die kürzesten Abstände betragen H9 \cdots Br1ii = 2,747(1), H15 \cdots Br5 = 3,026(1), H18 \cdots Br3iv = 2,836(1), H23 \cdots Br1iv = 2,932(1) Å. Alle diese Werte liegen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für Wasserstoff und Brom (2,94 Å).

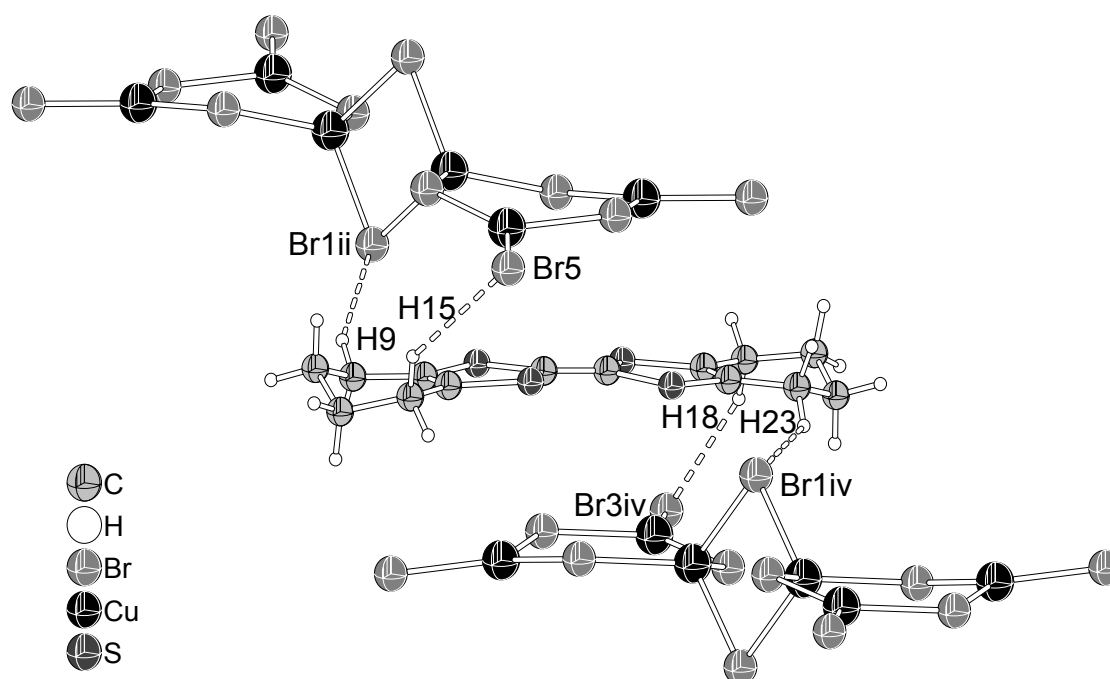


Abbildung 2.3.2.10: Darstellung der H \cdots Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(2)-Radikalkation.

Wie beim OMTTF^{•+} (1)-Radikalkation schon beschrieben wurde, sind für das OMTTFⁿ⁺ (2)-Kation die S···Br-Kontakte die wichtigsten.

Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation zeigt in der Struktur noch weitere Kontakte. Man findet einen kurzen Abstand zwischen einem Kupfer- und einem Schwefelatom. Dies ist mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 2.3.2.11 dargestellt.

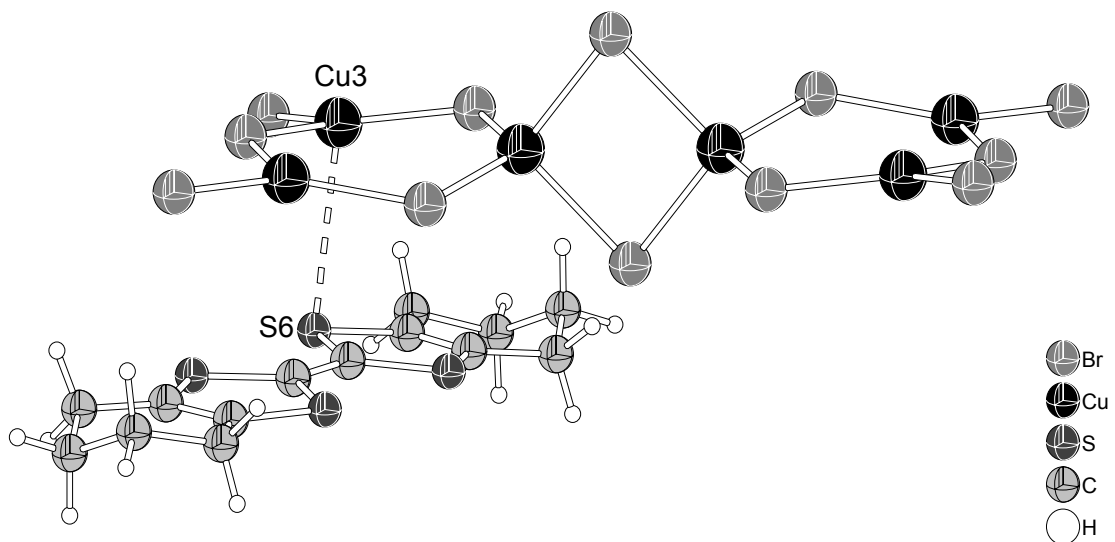


Abbildung 2.3.2.11: Darstellung der Cu···Br-Kontakt für das OMTTF^{•+}(2)-Radikalkation.

Der Cu3···S6-Abstand beträgt 3,218(1) Å und entspricht der Summe der van der Waals-Radien für diese Atome (3,25 Å). Abstände dieser Art können kooperative magnetische Effekte zwischen dem Radikalkation und dem paramagnetischen anionischen Komplex verursachen.

Das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anion in der α -(OMTTF) $_3$ $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ -Struktur ist von acht OMTTF-Kationen umgeben, wie in Abbildungen 2.3.2.12-13 dargestellt ist. Die S \cdots Br- und H \cdots Br-Kontakte wurden bereits oben diskutiert. In Abbildung 2.3.2.13 sind der Übersichtlichkeit wegen nur vier der acht direkt benachbarten Kationen, die jedes Anion umgeben, dargestellt.

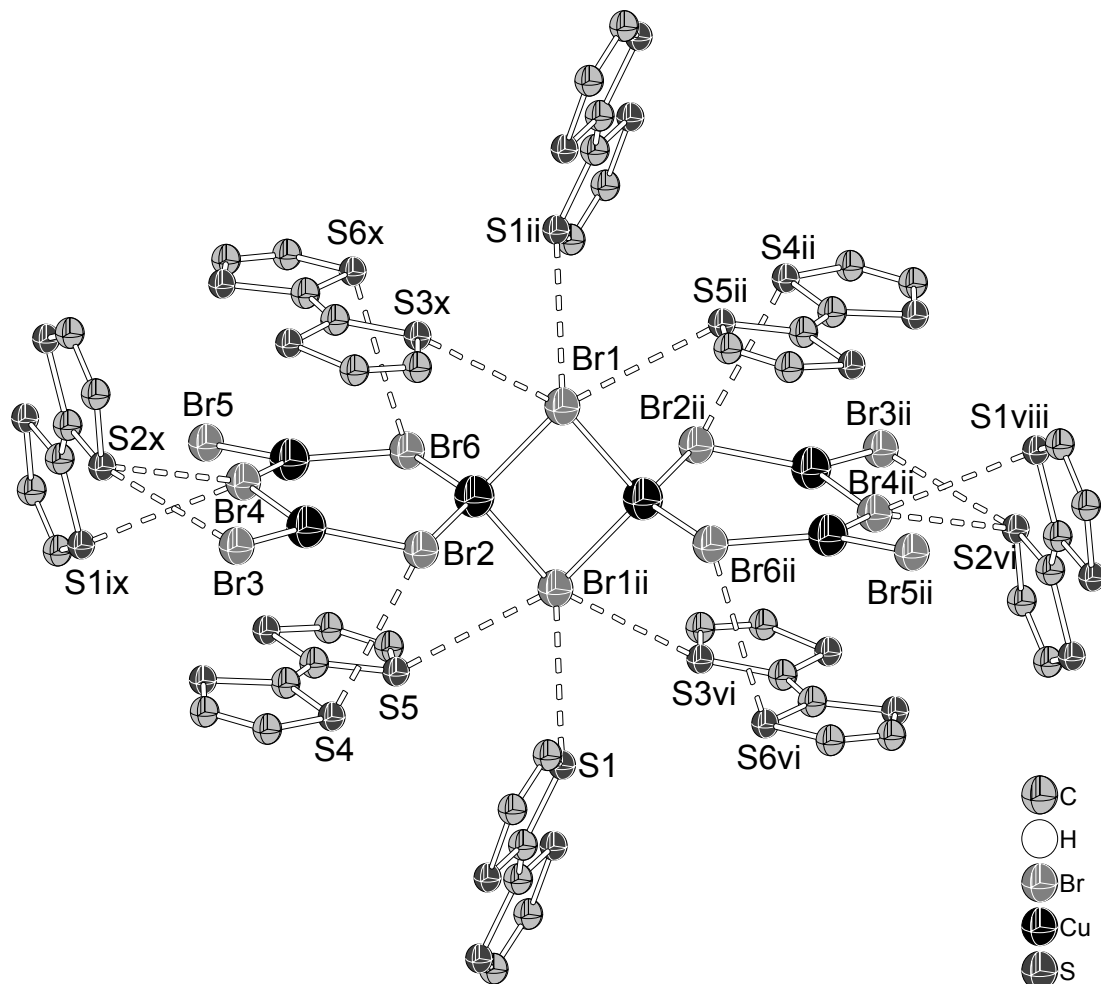


Abbildung 2.3.2.12: Darstellung der S \cdots Br-Kontakte für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anion. Die OMTTF-kationischen Einheiten sind vereinfacht dargestellt.

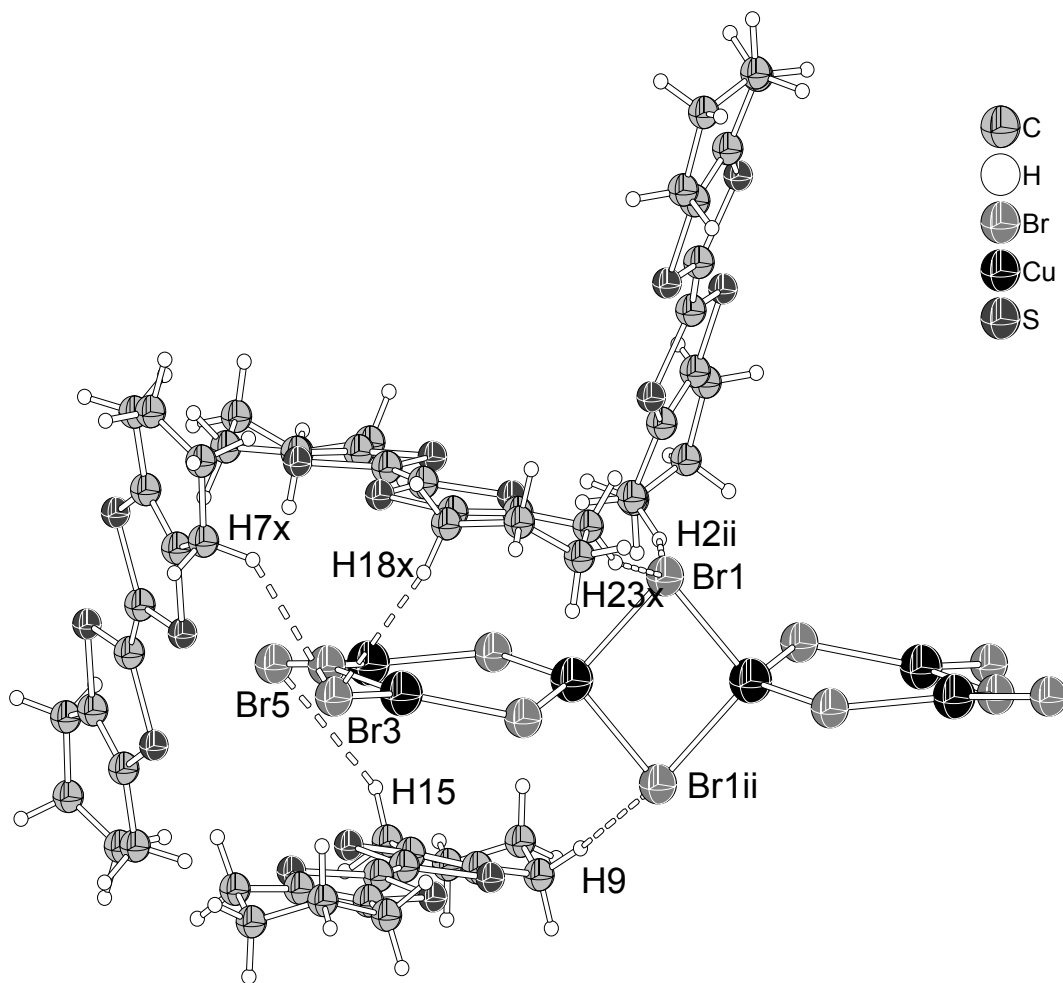


Abbildung 2.3.2.13: Darstellung der S····H-Kontakte für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anion.

Für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anion sind die S····Br-Kontakte die häufigsten und die wichtigsten. Die Anionen sind vollständig von kationischen Einheiten umgeben; es gibt keine Kontakte zwischen den anionischen Einheiten.

Insgesamt werden für die $\alpha\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ -Modifikation S····Br-, H····Br- und Cu····S-Kontakte beobachtet, wobei keiner dieser Kontakte dominant ist. Die Kontakte zwischen Anionen und Kationen sind zahlreich, was die Stapelung der kationischen Einheiten verhindert.

Die α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]-Struktur ist aus drei kationischen Einheiten und einer anionischen Einheit aufgebaut. Eines der Kationen ist ein organisches Radikal mit der Ladung +1, dies ist OMTTF^{•+}(1). Für die zweite kationische Einheit ist die Ladungsabschätzung durch die Bindungslängen nicht eindeutig. Die Werte für die Bindungslängen liegen an der Grenze zwischen Kation und Dikation. Es gibt keine Einkristallstruktur einer Substanz mit OMTTF-Dikationen in der Fachliteratur, daher fehlen Referenzwerte.

Für die Zuordnung von Ionenladungen kann man für α -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂] folgende Valenzmodelle entwickeln:

Valenzmodell 1: Alle OMTTF-Einheiten sind kationische Radikale. Die drei OMTTF^{•+}-Radikalkationen haben daher drei positive Ladungen. Das [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anion muss drei negative Ladungen haben um die Ladung der Kationen auszugleichen. Da alle Br-Atome die Ladung -1 haben, müssen 9 negative Ladungen auf sechs Kupferatome verteilt werden. Das bedeutet, dass drei Kupferatome Cu(II) und drei Kupferatome Cu(I) sein müssen. Das Ergebnis ist demnach (OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂] mit drei OMTTF^{•+}-Radikalkationen und einem [Cu₆Br₁₂]³⁻-Anion.

Valenzmodell 2: Eine OMTTF-Einheit ist ein Radikalkation, die andere OMTTF-Einheit ist ein Dikation. Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält demnach durch die Inversionssymmetrie ein halbes OMTTF^{•+}(1), ein ganzes OMTTF²⁺(2) und ein halbes Bromocuprat-Ion [Cu₃Br₆]^{2,5-}. Auf das vollständige Anion kommen daher fünf Ladungen [Cu₆Br₁₂]⁵⁻. Die zwölf Bromoliganden machen zwölf negativ Ladungen aus und die sechs Kupferatome müssen sieben positive Ladungen tragen. Um diese Zahl von positiven Ladungen zu erreichen, müssen fünf Kupferatome den Valenzzustand Cu(I) und ein Kupferatom den Valenzzustand Cu(II) aufweisen.

Keines der beiden Valenzmodelle ist auf einfache Weise mit der Struktur des Anions [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻ in Einklang zu bringen. Auf Grund der Cu-Br-Abstände ist es nicht möglich, zwischen Cu(I) und Cu(II) zu unterscheiden. Da das Anion zwei tetraedrisch und vier trigonal-planar umgebene Cu-Atome enthält, wäre eine Verteilung der Valenzzustände im Verhältnis 2:4 leicht möglich. Dies würde zu einer Verteilung [Cu(I)₂Cu(II)₄Br₁₂]²⁻ oder [Cu(II)₂Cu(I)₄Br₁₂]²⁻ führen. Zwei bzw. vier positive Ladungen lassen sich dann aber nicht auf einfache Weise auf die drei Kationen verteilen.

Leider war es nicht möglich, die Verbindung phasenrein in ausreichender Menge darzustellen und physikalisch-chemische Untersuchungen durchzuführen.

2.3.3. Einkristallstrukturanalyse von β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$]

Die Kristalle von β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$] sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen hatte eine gute Qualität bezüglich der Beugung von Röntgenstrahlung. Eine erste Analyse des Beugungsbildes ergab trikline Symmetrie. Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD-Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Raumgruppe ist triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2). Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.3.3.1 dargestellt und die vervollständigten kristallographisch unabhängigen Einheiten sind in Abbildung 2.3.3.2 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabellen 2.3.3.1 bis 2.3.3.5 angegeben.

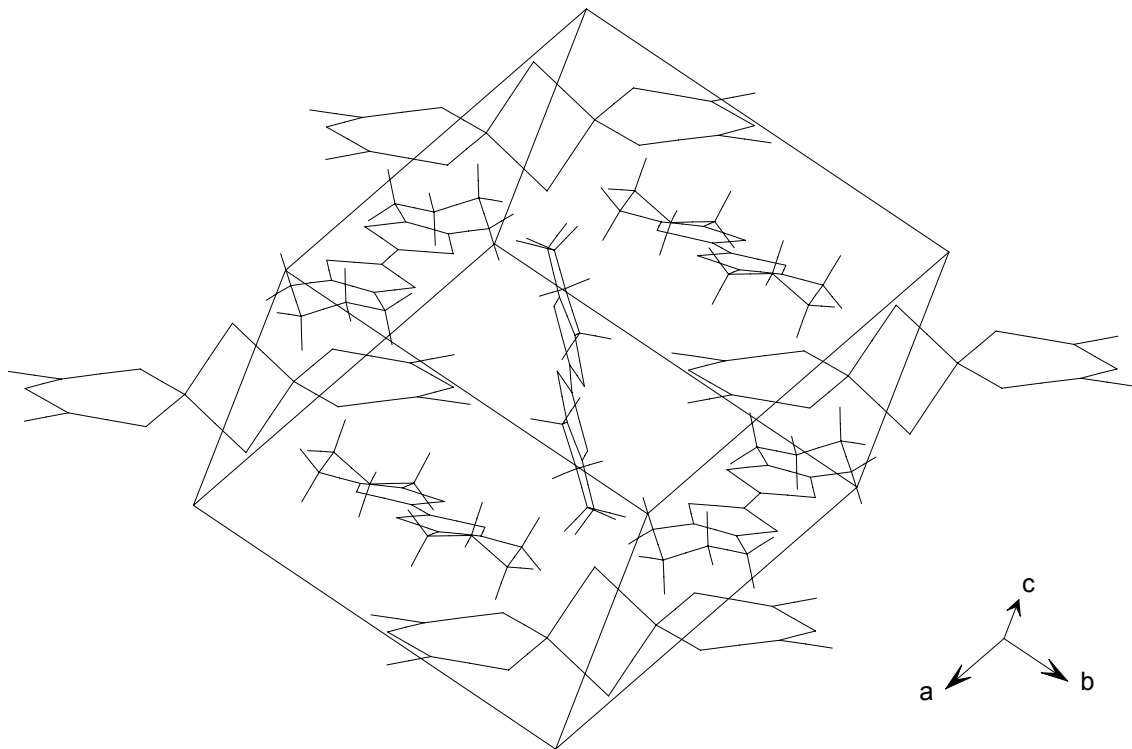


Abbildung 2.3.3.1: Elementarzelle von β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$]. Die Darstellung ist vereinfacht.

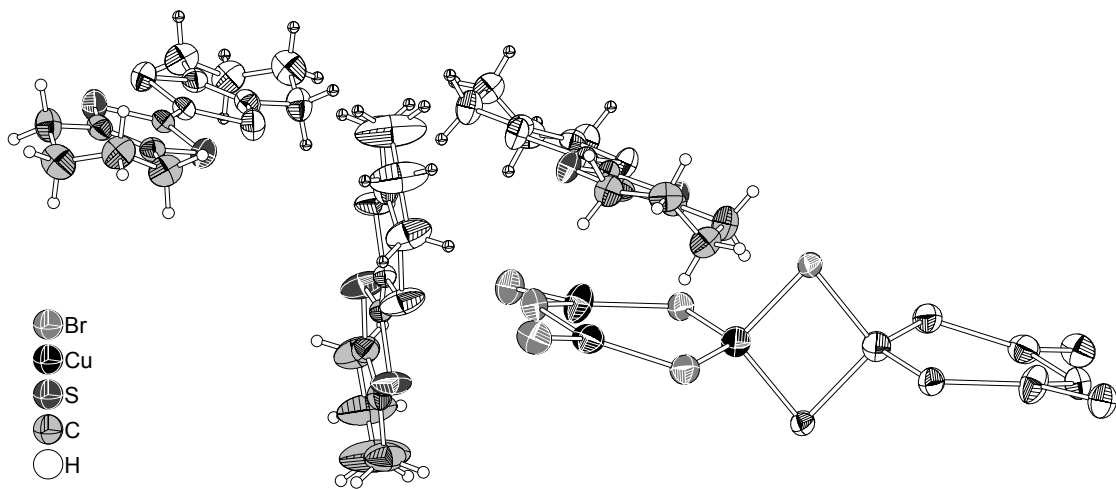


Abbildung 2.3.3.2: Die Moleküle in der Struktur von β -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. Die vervollständigten kristallographisch unabhängigen Einheiten sind dargestellt. Die weißen, nicht grau unterlegten Atome werden durch Symmetrie erzeugt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.3.1: Kristallographische Daten von β -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

Summenformel	C ₄₂ H ₄₈ S ₁₂ Cu ₆ Br ₁₂
Molmasse	1138,84 g • mol ⁻¹
Temperatur	298(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 11,4593(3) Å <i>b</i> = 12,6266(3) Å <i>c</i> = 13,3717(4) Å α = 93,623(2)° β = 114,914(1)° γ = 108,640(1)°
Zellvolumen	1618,03(7) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	2,338 g • cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	9,764 mm ⁻¹
F(000)	1086
Kristallgröße	0,170 x 0,132 x 0,056 mm ³
Messbereich	2,93 ≤ 2θ ≤ 24,97 °
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	11195
Zahl der unabhängigen Reflexe	5655 (R _{int} = 0,0389)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	3601
Vollständigkeit des Datensatzes	0,997
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	325
Goodness-of-fit auf F ²	1,015
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0397 wR ₂ = 0,0806
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,0857 wR ₂ = 0,0945
Max. und min. Restelektronendichte	+0,737 und -0,792 e Å ⁻³

Tabelle 2.3.3.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für β -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	9623(7)	5078(6)	4440(6)	43(2)
C(2)	8273(7)	5794(5)	2776(5)	40(2)
C(3)	8501(7)	4927(5)	2325(5)	42(2)
C(4)	7967(8)	4493(6)	1084(6)	55(2)
C(5)	6876(9)	4970(7)	396(7)	63(2)
C(6)	7357(9)	6241(6)	904(6)	60(2)
C(7)	7458(9)	6430(7)	2065(6)	58(2)
C(8)	4411(7)	4600(6)	4517(7)	52(2)
C(9)	2256(8)	2860(6)	3198(7)	56(2)
C(10)	2436(8)	3598(6)	2545(7)	56(2)
C(11)	1522(12)	3289(8)	1287(8)	95(3)
C(12)	482(14)	2145(9)	843(10)	132(5)
C(13)	228(16)	1467(11)	1494(10)	167(8)
C(14)	1079(10)	1674(8)	2731(8)	90(3)
C(15)	5081(7)	147(6)	5560(6)	43(2)
C(16)	5701(7)	347(6)	7645(6)	46(2)
C(17)	5127(7)	1133(6)	7309(6)	50(2)
C(18)	4908(9)	1883(7)	8067(7)	61(2)
C(19)	5077(10)	1466(8)	9135(7)	78(3)
C(20)	6342(9)	1159(7)	9626(7)	70(2)
C(21)	6230(9)	187(7)	8837(6)	66(2)
S(1)	9414(2)	4289(2)	3272(2)	53(1)
S(2)	8952(2)	6099(2)	4223(2)	50(1)
S(3)	3830(3)	4854(2)	3220(2)	87(1)
S(4)	3437(2)	3336(2)	4606(2)	82(1)
S(5)	4601(2)	1181(2)	5914(2)	58(1)
S(6)	5732(2)	-495(2)	6607(2)	53(1)
Cu(1)	9093(1)	743(1)	5034(1)	66(1)
Cu(2)	8216(1)	2747(1)	6923(1)	67(1)
Cu(3)	6599(1)	2485(1)	3412(1)	78(1)
Br(1)	8383(1)	-1403(1)	4493(1)	47(1)
Br(2)	8945(1)	1245(1)	6753(1)	65(1)
Br(3)	7045(1)	3390(1)	5245(1)	62(1)
Br(4)	7915(1)	1412(1)	3345(1)	56(1)
Br(5)	5079(1)	3046(1)	1973(1)	68(1)
Br(6)	8447(1)	3736(1)	8556(1)	73(1)

Tabelle 2.3.3.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für

β -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂].

S(1)-C(1)	1,680(7)	S(1)-C(3)	1,703(7)
S(2)-C(1)	1,682(7)	S(2)-C(2)	1,715(6)
C(1)-C(1i)	1,444(1)	C(3)-C(2)	1,364(9)
C(3)-C(4)	1,498(1)	C(4)-C(5)	1,534(1)
C(5)-C(6)	1,523(1)	C(6)-C(7)	1,505(1)
C(7)-C(2)	1,500(9)	S(3)-C(8)	1,670(8)
S(3)-C(10)	1,693(8)	S(4)-C(8)	1,675(7)
S(4)-C(9)	1,711(8)	C(8)-C(8ii)	1,417(1)
C(10)-C(9)	1,344(1)	C(10)-C(11)	1,500(1)
C(11)-C(12)	1,433(1)	C(12)-C(13)	1,312(1)
C(13)-C(14)	1,477(1)	C(14)-C(9)	1,527(1)
S(5)-C(15)	1,682(7)	S(5)-C(17)	1,713(8)
S(6)-C(15)	1,680(7)	S(6)-C(16)	1,715(7)
S(6)-Cu(3iii)	3,015(2)	C(15)-C(15iii)	1,438(1)
C(17)-C(16)	1,359(1)	C(17)-C(18)	1,494(1)
C(18)-C(19)	1,511(1)	C(19)-C(20)	1,507(1)
C(20)-C(21)	1,503(1)	C(21)-C(16)	1,501(1)
Br(1)-Cu(1iv)	2,512(1)	Br(1)-Cu(1)	2,524(1)
Br(2)-Cu(2)	2,337(1)	Br(2)-Cu(1)	2,434(1)
Br(6)-Cu(2)	2,314(1)	Br(3)-Cu(3)	2,406(1)
Br(3)-Cu(2)	2,425(1)	Br(5)-Cu(3)	2,319(1)
Br(4)-Cu(3)	2,349(1)	Br(4)-Cu(1)	2,457(1)
Cu(1)-Br(1iv)	2,512(1)	Cu(1)-Cu(1iv)	3,236(2)
Cu(3)-S(6iii)	3,015(2)		
C(1)-S(1)-C(3)	96,8(3)	C(1)-S(2)-C(2)	96,3(3)
C(1i)-C(1)-S(1)	122,3(7)	C(1i)-C(1)-S(2)	122,1(7)
S(1)-C(1)-S(2)	115,6(4)	C(2)-C(3)-C(4)	124,8(6)
C(2)-C(3)-S(1)	115,7(5)	C(4)-C(3)-S(1)	119,5(5)
C(3)-C(4)-C(5)	109,8(6)	C(6)-C(5)-C(4)	110,7(6)
C(7)-C(6)-C(5)	111,4(6)	C(2)-C(7)-C(6)	109,7(6)

C(3)-C(2)-C(7)	122,8(6)	C(3)-C(2)-S(2)	115,6(5)
C(7)-C(2)-S(2)	121,5(5)	C(8)-S(3)-C(10)	97,5(4)
C(8)-S(4)-C(9)	96,8(4)	C(8ii)-C(8)-S(3)	123,5(7)
C(8ii)-C(8)-S(4)	121,9(7)	S(3)-C(8)-S(4)	114,5(5)
C(9)-C(10)-C(11)	121,9(7)	C(9)-C(10)-S(3)	115,6(6)
C(11)-C(10)-S(3)	122,4(5)	C(12)-C(11)-C(10)	114,9(8)
C(13)-C(12)-C(11)	122,8(1)	C(12)-C(13)-C(14)	126,2(1)
C(13)-C(14)-C(9)	110,6(8)	C(10)-C(9)-C(14)	123,0(8)
C(10)-C(9)-S(4)	115,5(6)	C(14)-C(9)-S(4)	121,5(6)
C(15)-S(5)-C(17)	97,4(4)	C(15)-S(6)-C(16)	97,0(3)
C(15)-S(6)-Cu(3iii)	109,8(2)	C(16)-S(6)-Cu(3iii)	89,4(2)
C(15iii)-C(15)-S(6)	124,2(7)	C(15iii)-C(15)-S(5)	121,3(7)
S(6)-C(15)-S(5)	114,6(4)	C(16)-C(17)-C(18)	123,7(7)
C(16)-C(17)-S(5)	115,0(6)	C(18)-C(17)-S(5)	121,3(6)
C(17)-C(18)-C(19)	111,2(7)	C(20)-C(19)-C(18)	111,2(7)
C(21)-C(20)-C(19)	112,2(7)	C(16)-C(21)-C(20)	111,2(7)
C(17)-C(16)-C(21)	122,6(7)	C(17)-C(16)-S(6)	115,8(6)
C(21)-C(16)-S(6)	121,6(6)	Cu(1iv)-Br(1)-Cu(1)	79,97(4)
Cu(2)-Br(2)-Cu(1)	118,10(5)	Cu(3)-Br(3)-Cu(2)	120,87(5)
Cu(3)-Br(4)-Cu(1)	118,72(5)	Br(2)-Cu(1)-Br(4)	120,00(5)
Br(2)-Cu(1)-Br(1iv)	108,60(5)	Br(4)-Cu(1)-Br(1iv)	107,49(4)
Br(2)-Cu(1)-Br(1)	109,64(4)	Br(4)-Cu(1)-Br(1)	109,20(5)
Br(1iv)-Cu(1)-Br(1)	100,03(4)	Br(2)-Cu(1)-Cu(1iv)	120,65(6)
Br(4)-Cu(1)-Cu(1iv)	119,33(6)	Br(1iv)-Cu(1)-Cu(1iv)	50,18(3)
Br(1)-Cu(1)-Cu(1iv)	49,85(3)	Br(6)-Cu(2)-Br(2)	127,34(6)
Br(6)-Cu(2)-Br(3)	113,35(5)	Br(2)-Cu(2)-Br(3)	119,30(5)
Br(5)-Cu(3)-Br(4)	130,15(6)	Br(5)-Cu(3)-Br(3)	111,37(5)
Br(4)-Cu(3)-Br(3)	117,94(5)	Br(5)-Cu(3)-S(6iii)	92,96(6)
Br(4)-Cu(3)-S(6iii)	95,45(5)	Br(3)-Cu(3)-S(6iii)	

i = 2-x,1-y,1-z

ii = 1-x,1-y,1-z

iii = 1-x,-y,1-z

iv = 2-x,-y,1-z

Tabelle 2.3.3.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $\beta\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	43(4)	39(4)	52(4)	12(3)	24(4)	17(3)
C(2)	43(4)	41(4)	29(4)	7(3)	13(3)	14(3)
C(3)	38(4)	41(4)	35(4)	3(3)	13(3)	7(3)
C(4)	63(5)	53(4)	40(4)	1(3)	19(4)	21(4)
C(5)	62(5)	63(5)	42(5)	8(4)	16(4)	11(4)
C(6)	67(5)	56(5)	44(5)	13(4)	15(4)	24(4)
C(7)	67(5)	73(5)	38(4)	15(4)	15(4)	43(4)
C(8)	57(5)	48(4)	79(6)	33(4)	47(4)	29(3)
C(9)	51(5)	60(5)	67(5)	26(4)	29(4)	29(4)
C(10)	69(5)	55(5)	60(5)	20(4)	43(5)	26(4)
C(11)	142(10)	68(6)	65(7)	20(5)	54(7)	18(6)
C(12)	141(11)	85(8)	94(9)	25(7)	31(8)	-15(7)
C(13)	174(14)	131(11)	66(8)	23(7)	19(8)	-50(10)
C(14)	66(6)	78(6)	79(7)	25(5)	10(5)	1(5)
C(15)	37(4)	42(4)	51(4)	13(3)	22(4)	15(3)
C(16)	39(4)	40(4)	49(4)	4(3)	17(3)	11(3)
C(17)	39(4)	55(4)	53(5)	11(4)	22(4)	17(3)
C(18)	60(5)	68(5)	56(5)	5(4)	23(4)	32(4)
C(19)	74(6)	89(7)	58(6)	-1(5)	30(5)	21(5)
C(20)	76(6)	66(5)	54(5)	5(4)	21(5)	23(5)
C(21)	68(6)	69(5)	42(5)	10(4)	11(4)	25(4)
S(1)	67(1)	47(1)	46(1)	6(1)	22(1)	31(1)
S(2)	67(1)	51(1)	40(1)	11(1)	22(1)	36(1)
S(3)	134(2)	56(1)	61(2)	22(1)	54(2)	11(1)
S(4)	53(1)	74(2)	87(2)	52(1)	13(1)	5(1)
S(5)	69(1)	71(1)	60(1)	26(1)	38(1)	43(1)
S(6)	57(1)	52(1)	50(1)	13(1)	21(1)	27(1)
Cu(1)	61(1)	61(1)	75(1)	14(1)	31(1)	25(1)
Cu(2)	68(1)	58(1)	71(1)	2(1)	39(1)	14(1)
Cu(3)	77(1)	72(1)	66(1)	8(1)	9(1)	43(1)
Br(1)	42(1)	39(1)	57(1)	7(1)	20(1)	15(1)
Br(2)	73(1)	58(1)	72(1)	15(1)	42(1)	26(1)
Br(3)	62(1)	69(1)	63(1)	13(1)	31(1)	32(1)
Br(4)	49(1)	55(1)	64(1)	16(1)	23(1)	23(1)
Br(5)	69(1)	78(1)	60(1)	25(1)	21(1)	41(1)
Br(6)	78(1)	78(1)	56(1)	-1(1)	34(1)	20(1)

Tabelle 2.3.3.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von $\beta\text{-(OMTTF)}_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	7914	7244	2421	70
H(2)	6532	6158	2002	70
H(3)	8261	6654	954	72
H(4)	6706	6545	410	72
H(5)	6722	4868	-381	75
H(6)	6001	4548	390	75
H(7)	7553	3661	890	66
H(8)	8733	4732	902	66
H(9)	1469	1090	2900	108
H(10)	495	1620	3096	108
H(11)	169	728	1176	201
H(12)	-703	1361	1370	201
H(13)	-391	2209	356	158
H(14)	711	1741	356	158
H(15)	1061	3826	1094	114
H(16)	2105	3383	918	114
H(17)	7139	146	9090	79
H(18)	5604	-531	8855	79
H(19)	7162	1828	9788	84
H(20)	6456	944	10335	84
H(21)	5167	2062	9689	93
H(22)	4254	797	8966	93
H(23)	3981	1888	7667	73
H(24)	5575	2664	8265	73

Die Elementarzelle von β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br $_{12}$] enthält drei kristallographisch unabhängige OMTTF $^{n+}$ -Kationen und ein kristallographisch unabhängiges [Cu $_6$ Br $_{10}$] $^{n-}$ -Anion. Die Octamethylen-tetrathiafulvalenium-Kationen werden im folgenden als OMTTF $^{n+}$ (1), OMTTF $^{n+}$ (2) und OMTTF $^{n+}$ (3) gekennzeichnet. In Abbildung 2.3.3.3 ist eine Darstellung der Elementarzelle mit der Bezeichnung der kristallographisch unabhängigen kationischen Einheiten gezeigt.

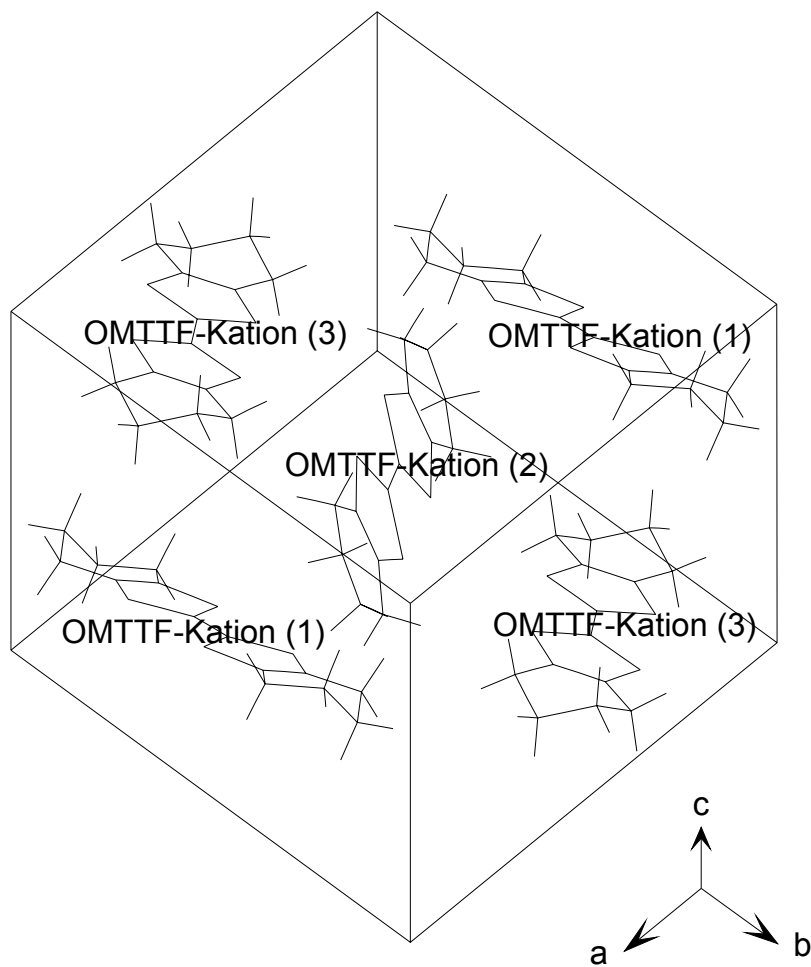


Abbildung 2.3.3.3: Darstellung der Elementarzelle von β -(OMTTF) $_3$ [Cu $_6$ Br] $_{12}$. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt die Nummerierung der kristallographisch unabhängigen Kationen OMTTF $^{n+}$ (1), OMTTF $^{n+}$ (2) und OMTTF $^{n+}$ (3). Diese Nummerierung wird im Text und bei den Abbildungen verwendet. Das [Cu $_6$ Br $_{12}$] $^{n-}$ -Anion ist nicht dargestellt.

Das OMTTFⁿ⁺(1)-Kation ist in Abbildung 2.3.3.4 dargestellt und seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.3.6 angegeben. Das C1-Atom des zentralen C₃S₂-Ringes zeigen eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0110 Å. Auf der zentralen C-C-Bindung C1-C1i befindet sich ein Inversionszentrum, was für die strenge Coplanarität der beiden C₃S₂-Ringe sorgt.

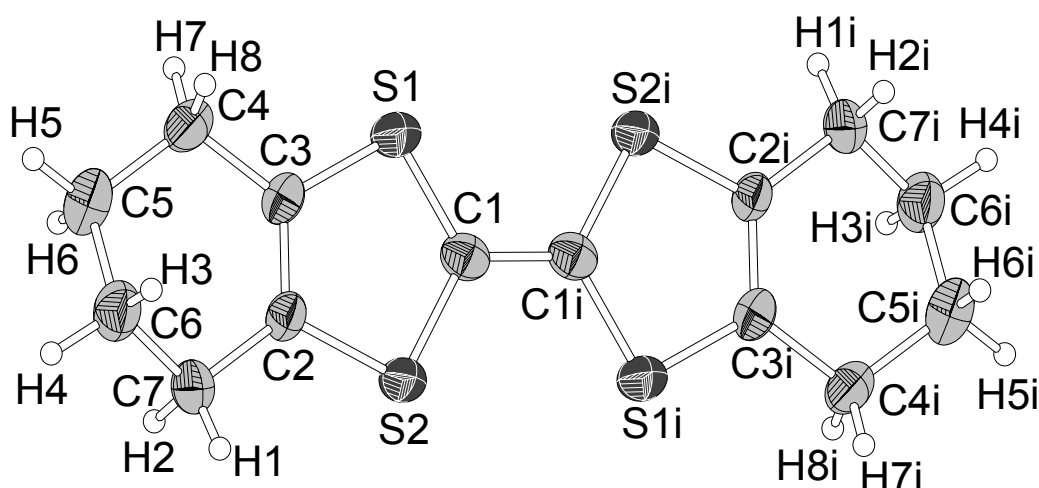


Abbildung 2.3.3.4: Darstellung des OMTTFⁿ⁺(1)-Kations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.3.6: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTFⁿ⁺(1).

C1-C1i	1,444(1)		
C1-S1	1,680(7)	S1-C3	1,703(7)
C1-S2	1,682(7)	S2-C2	1,715(6)
		C2-C3	1,364(9)

Indices für ausgewählte Symmetrieoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

i	2-x,1-y,1-z	v	x,1+y,z
ii	1-x,1-y,1-z	vi	x,-1+y,z
iii	1-x,-y,1-z	vii	1+x,-1+y,z
iv	2-x,-y,1-z	viii	1+x,y,z

Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation ist in Abbildung 2.3.3.5 dargestellt, seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.3.7 zusammengestellt. Das S4-Atom des zentralen C₃S₂-Ringes zeigen eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0138 Å.

Auf der zentralen C-C-Bindung C8-C8ii befindet sich ein Inversionszentrum, was wie bei Kation(1) für eine Coplanarität der beiden C₃S₂-Ringe sorgt.

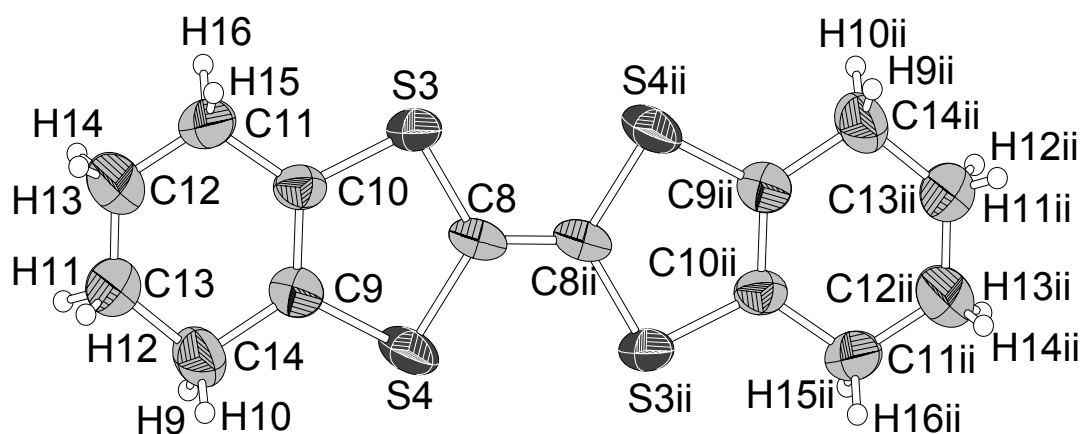


Abbildung 2.3.3.5: Darstellung des OMTTFⁿ⁺(2)-Kations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.3.7: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTFⁿ⁺(2).

C8-C8ii	1,417(1)		
C8-S3	1,670(8)	S3-C10	1,693(8)
C8-S4	1,675(7)	S4-C9	1,711(8)
		C9-C10	1,344(1)

Das OMTTFⁿ⁺(3)-Kation ist in Abbildung 2.3.3.6 dargestellt, seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 2.3.3.8 angegeben. Das S6-Atom des zentralen C₃S₂-Ringes zeigen eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0269 Å. Auch in diesem Kation liegt ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung C15-C15iii. Daher sind auch diesem Kation, wie bei den beiden anderen, die beiden C₃S₂-Ringe coplanar.

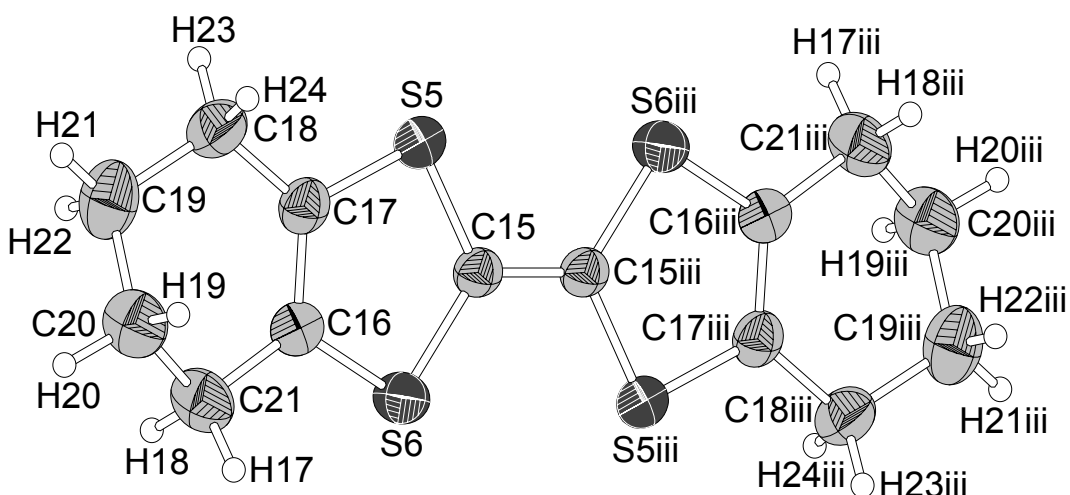


Abbildung 2.3.3.6: Darstellung des OMTTFⁿ⁺(3)-Kations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.3.8: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTFⁿ⁺(3).

C15-C15iii	1,438(1)		
C15-S5	1,682(7)	S5-C17	1,713(8)
C15-S6	1,680(7)	S6-C16	1,715(7)
		C16-C17	1,359(1)

Das [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anion ist in Abbildung 2.3.3.7 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.3.3.9 zusammengestellt. Das [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anion weist ein Inversionszentrum im Schwerpunkt auf. Das Cu3-Atom des Cu₃Br₃-Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,2283 Å. Der zentrale Ring Cu1-Br1-Br1iv-Cu1iv ist wegen des Inversionszentrums im Schwerpunkt planar. Der äußere Sechsring und der zentrale Vierring haben einen Interplanarwinkel von 85,82°. Die Struktur dieses Anions entspricht vollkommen derjenigen, die in der α-(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂] gefunden wurde.

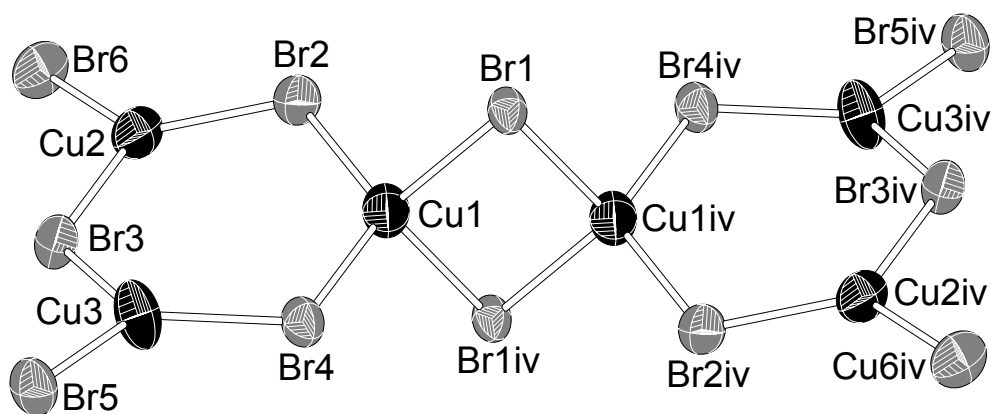
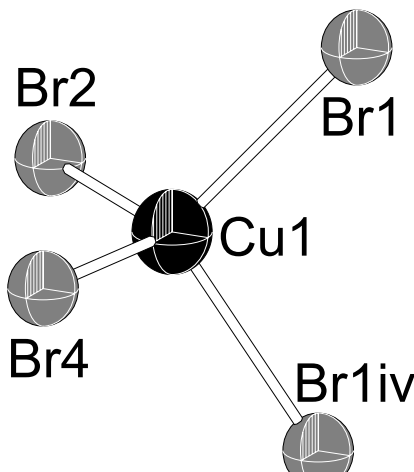
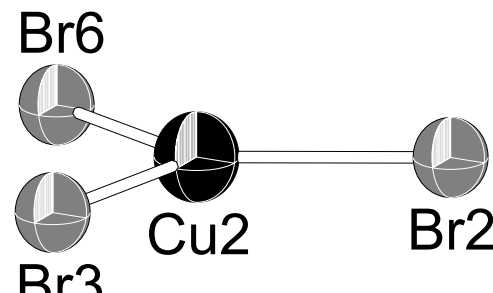
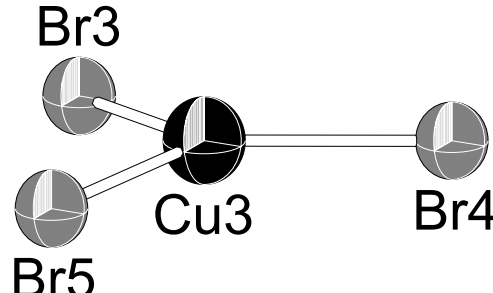


Abbildung 2.3.3.7: Darstellung des [Cu₆Br₁₂]ⁿ⁻-Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 2.3.3.9: Bindungslängen/ Å und -winkel/ ° des $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anions.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	Cu1-Br1	2,524(1)	Br1-Cu1-Br4	109,20(5)
	Cu1-Br1iv	2,512(1)	Br1-Cu1-Br2	109,64(4)
	Cu1-Br2	2,434(1)	Br1-Cu1-Br1iv	100,03(4)
	Cu1-Br4	2,457(1)	Br2-Cu1-Br6	120,00(5)
			Br2-Cu1-Br1iv	108,60(5)
			Br1iv-Cu1-Br4	107,49(4)

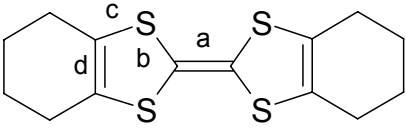
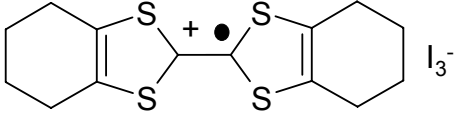
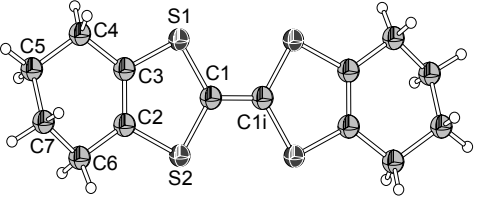
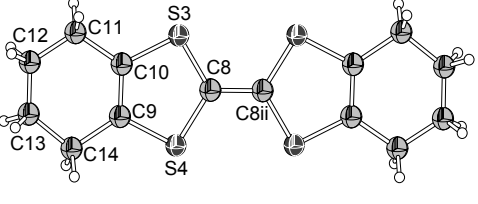
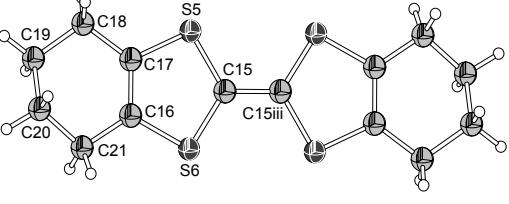
	Cu2-Br2	2,339(1)	Br2-Cu2-Br3	119,30(5)
	Cu2-Br3	2,314(2)	Br2-Cu2-Br6	127,34(6)
	Cu2-Br4	2,425(2)	Br3-Cu2-Br6	113,35(5)
			Die Winkelsumme	
			beträgt 359,99°	

	Cu3-Br4	2,406(2)	Br3-Cu3-Br5	111,37(5)
	Cu3-Br5	2,320(2)	Br3-Cu3-Br4	117,94(5)
	Cu3-Br6	2,349(1)	Br4-Cu3-Br5	130,15(6)
			Die Winkelsumme	
			beträgt 359,46°	

Die Diskussion dieser Struktur betrifft wie bei der α -Form folgende wichtige Punkte: die Festlegung der Ladung der OMTTF-Kationen, die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen und die Ladung des $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anions.

Die Strukturanalyse erlaubt eine Ladungsabschätzung des Tetrathiafulvalenkations. In Tabelle 2.3.2.9 sind die Werte für die wichtigsten Bindungsabstände des OMTTF und des entsprechenden Radikalkations zusammengestellt. Durch den Vergleich mit Literaturdaten ist es möglich die Ladung von OMTTF abzuschätzen.

Tabelle 2.3.3.10: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von OMTTF-Verbindungen.*

	a	b	c	d	Lit.
OMTTF	1,326(4)	1,759(3)	1,754(3)	1,330(4)	[37]
	1,401	1,713	1,728	1,350	[36]
	1,393	1,719	1,742	1,337	
	1,388	1,718	1,754	1,323	
(OMTTF)I ₃					
	1,444	1,683	1,711	1,361	**
OMTTF ⁿ⁺ (1) in β -(OMTTF) ₃ [Cu ₆ Br ₁₂]					
	1,417	1,669	1,706	1,342	**
OMTTF ⁿ⁺ (2) in β -(OMTTF) ₃ [Cu ₆ Br ₁₂]					
	1,438	1,682	1,712	1,357	**
OMTTF ⁿ⁺ (3) in β -(OMTTF) ₃ [Cu ₆ Br ₁₂]					

*Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungslängen sind gemittelt.

** Diese Arbeit.

Die OMTTFⁿ⁺(1), OMTTFⁿ⁺(2) und OMTTFⁿ⁺(3)-Kationen zeigen Bindungslängen, die für ein Dikation sprechen. Allerdings gibt es keine OMTTF-Dikationen in der Fachliteratur, die als Referenz dienen können. Bei anderen Tetrathiafulvalendikationen sind die C-C-Bindungen „a“ 1,424(1) und 1,437(1) Å und „b“ 1,669(1) und 1,682(1) Å lang. Das bedeutet, dass die Ionen OMTTFⁿ⁺(1) und OMTTFⁿ⁺(3)-Kationen wahrscheinlich Dikationen sind und das OMTTFⁿ⁺(2)-Ion an der Grenze zwischen einem Radikalkation und einem Dikation liegt. Wegen der Unmöglichkeit, andere Untersuchungsmethoden anzuwenden, ist es nicht möglich die Ladung von OMTTFⁿ⁺(2) sicher festzulegen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Ladung +2 ist.

Der zweite wichtige Punkt betrifft die Wechselwirkung zwischen den Einheiten. Die Wechselwirkungen kommen zwischen Radikalkationen, zwischen Anionen und zwischen Radikalkationen und Anionen vor.

Die trikline Modifikation von (OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂] zeigt eine Wechselwirkung, welche die monokline Modifikation nicht hat. Es handelt sich um einen S····S-Kontakt zwischen den OMTTFⁿ⁺(2) und OMTTFⁿ⁺(3)-Kationen. In Abbildung 2.3.3.8 ist diese Situation dargestellt. Die intermolekularen S····S-Abstände sind mit gestrichelten Linien dargestellt und betragen 3,632(3) Å. Dieser Wert ist allerdings größer der Summe der van der Waals-Radien für Schwefel (3,6 Å). Drei Ausschnitte der Elementarzelle sind zudem dargestellt. Diese zeigen, dass durch diese S····S-Kontakte die OMTTFⁿ⁺(2)- und OMTTFⁿ⁺(3)-Kationen eine eindimensionale Kette bilden. Die OMTTFⁿ⁺(1)-Kationen liegen als diskrete Einheiten vor.

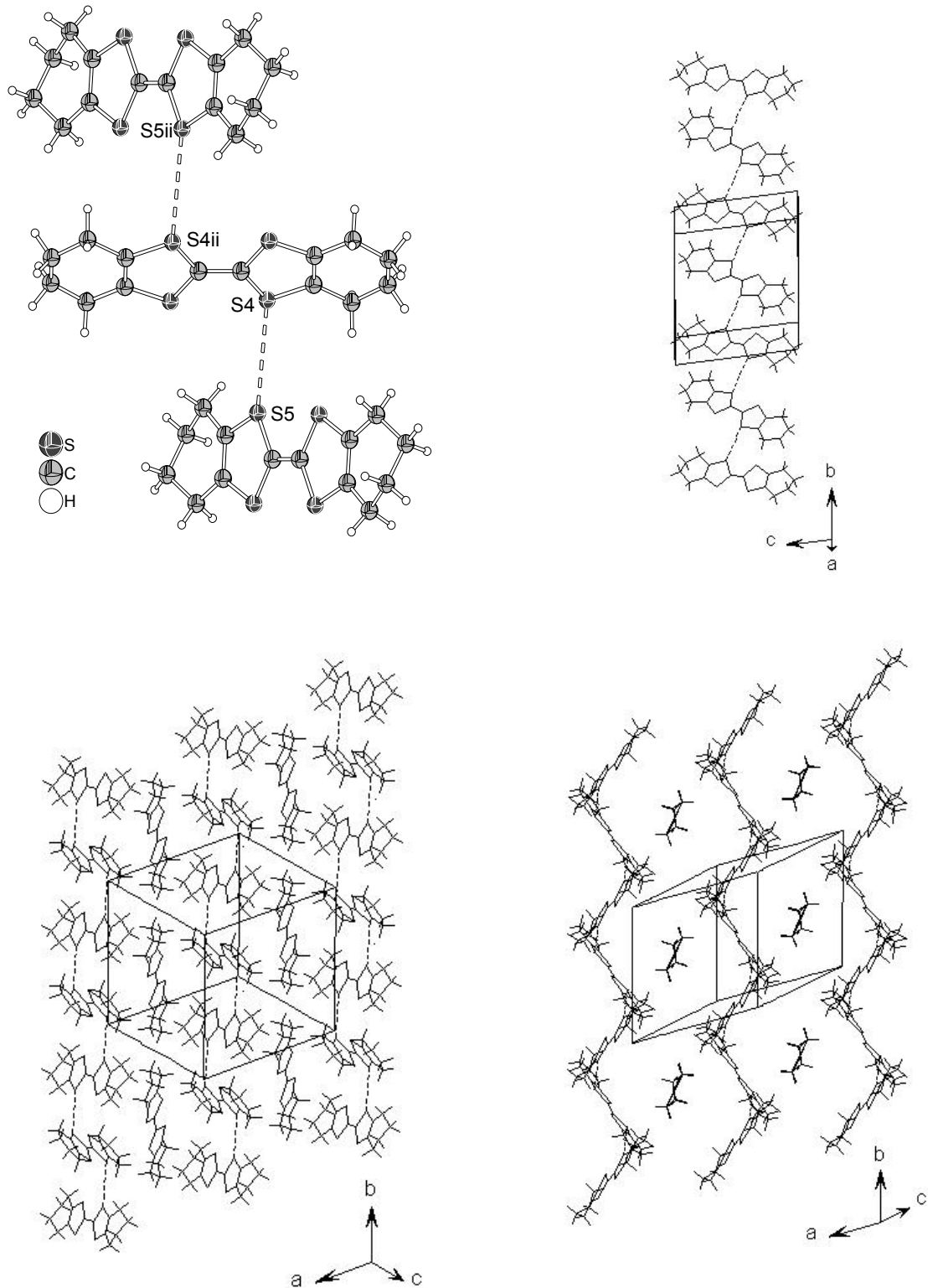


Abbildung 2.3.3.8: Die kationen in der Struktur von β -(OMTTF)₃[Cu₆Br₁₂]. Es sind die S...S-Kontakte zwischen den OMTTFⁿ⁺(2)- und OMTTFⁿ⁺(3)-Kationen und Ausschnitte der Kristallstruktur aus verschiedene Blickrichtungen dargestellt. Die Darstellung ist vereinfacht. Die Anionen sind nicht dargestellt.

In Abbildung 2.3.3.9 ist das $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(1)$ -Kation mit seiner Koordination durch die Anionen und den entsprechenden $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen $\text{S1}\cdots\text{Br4}$ und $\text{S1i}\cdots\text{Br4i} = 3,515(2)$, $\text{S2}\cdots\text{Br1v}$ und $\text{S2i}\cdots\text{Br1iv} = 3,447(1)$ Å. Diese ausgewählten $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Brom (3,65 Å).

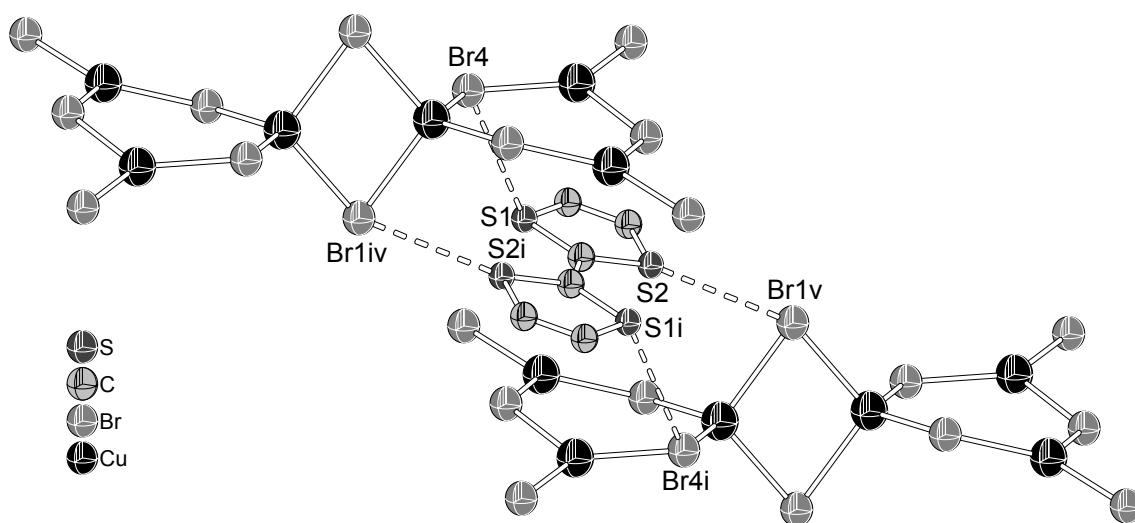


Abbildung 2.3.3.9: Die Umgebung des $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(1)$ -Kations in der Struktur von β - $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$. Die $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte, die kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind, sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Das $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(1)$ -Kation ist vereinfacht dargestellt.

Beim OMTTFⁿ⁺ (1)-Kation treten daneben H···Br-Kontakte auf. Diese sind in Abbildung 2.3.3.10 mit gestrichelten Linien dargestellt. Die kürzesten betragen H8···Br6i und H8i···Br6 = 2,907(3), H1···Br1v und H1i···Br1iv = 2,927(2) Å und sind nahe der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (2,94 Å).

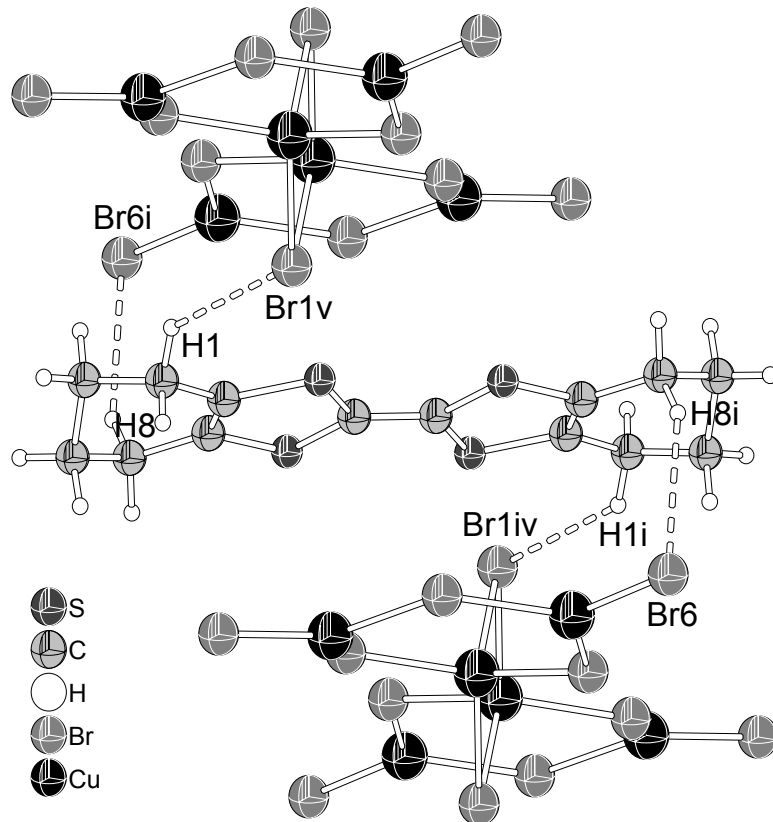


Abbildung 2.3.3.10: Darstellung der H···Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(1)-Kation.

In Abbildung 2.3.3.11 ist das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation mit den entsprechenden S···Br-Kontakten dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen S4···Br1iii und S4ii···Br1v = 3,318(2), S3···Br3ii und S3ii···Br3 = 3,565(3) Å. Alle kurzen S···Br-Abstände sind unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Brom (3,65 Å).

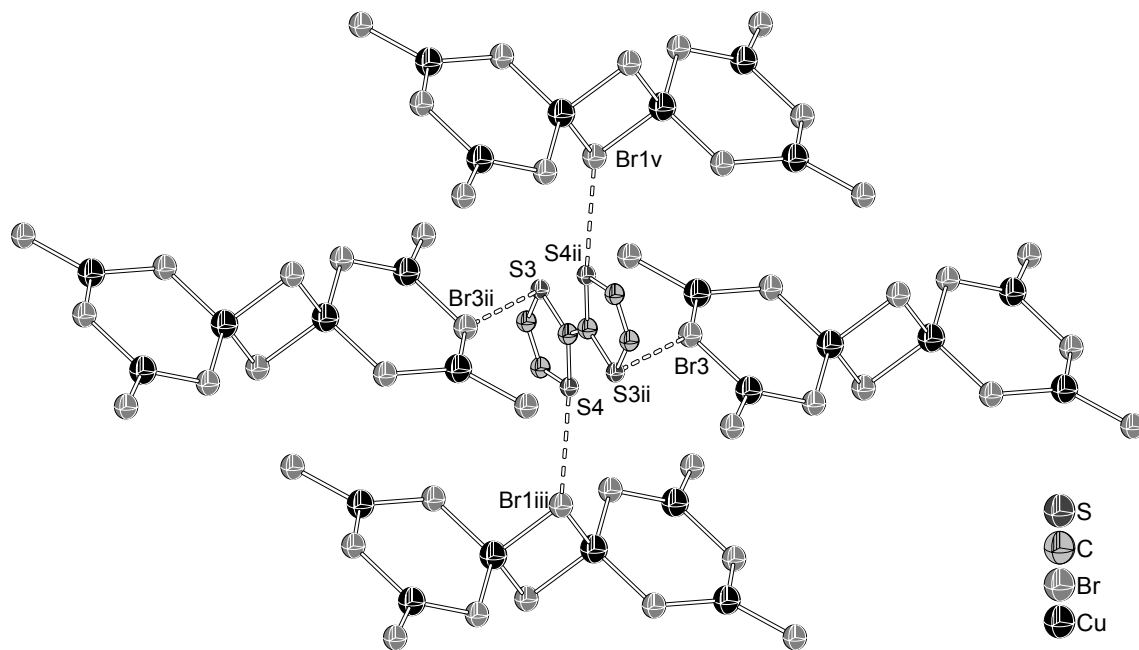


Abbildung 2.3.3.11: Darstellung der S···Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation. Das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation ist vereinfacht dargestellt.

OMTTFⁿ⁺(2)-Kation zeigt auch H···Br-Kontakte. Diese sind in Abbildung 2.3.3.12 mit gestrichelten Linien dargestellt. Die betragen H15···Br6ii und H15ii···Br6 = 2,938(1), H9···Br2v und H9ii···Br2iii = 2,919(1) Å und sind nahe der Summe der van der Waals- Radien für die entsprechenden Atome (2,94 Å).

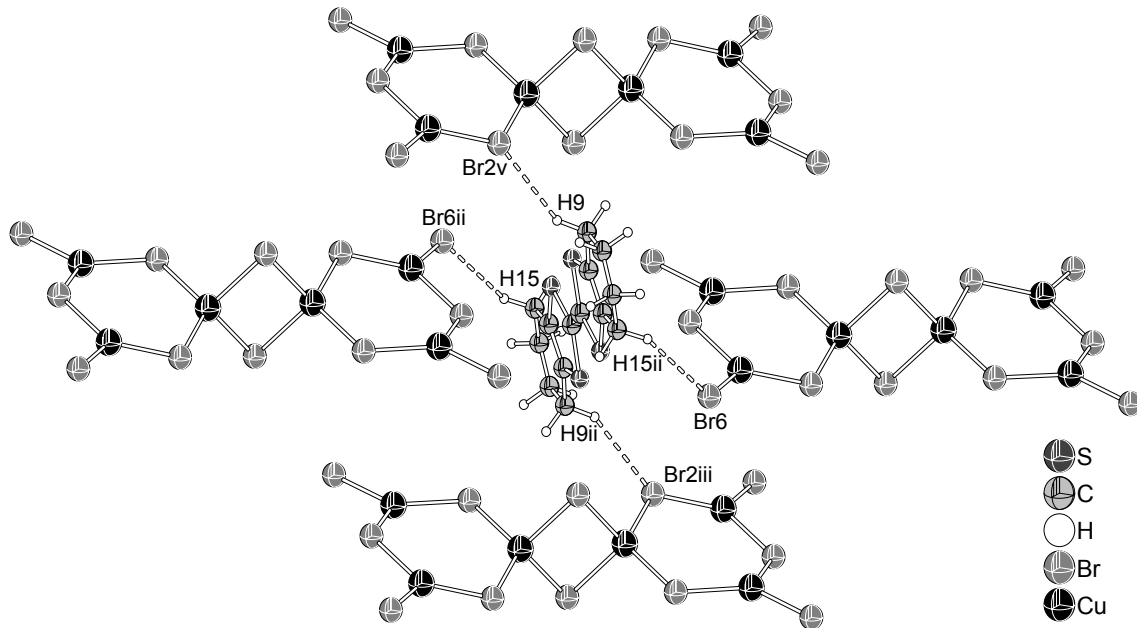


Abbildung 2.3.3.12: Darstellung der H···Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(2)-Kation.

In Abbildung 2.3.3.13 ist das $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(3)$ -Kation mit den entsprechenden $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakten dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen $\text{S5}\cdots\text{Br1iii}$ und $\text{S5iii}\cdots\text{Br1} = 3,335(1)$, $\text{S6}\cdots\text{Br2}$ und S6iii und $\text{Br2iii} = 3,5475(2)$ Å. Die ausgewählte $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Abstände sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Brom (3,65 Å).

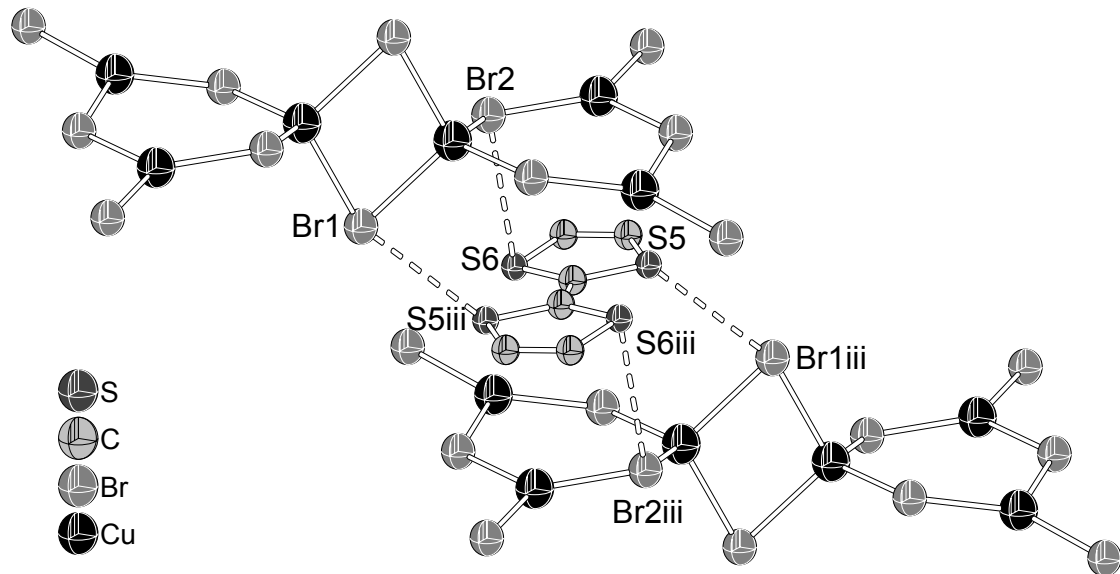


Abbildung 2.3.3.13: Darstellung der $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte für das $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(3)$ -Kation. Das $\text{OMTTF}^{\text{n}+}(3)$ -Kation ist vereinfacht dargestellt.

Beim OMTTFⁿ⁺(3)-Kation treten auch H···Br-Kontakte auf. Diese sind in Abbildung 2.3.3.14 mit gestrichelten Linien dargestellt. Die betragen H23···Br1iii und H23iii···Br1 = 2,852(3) Å und sind deutlich der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (2,94 Å).

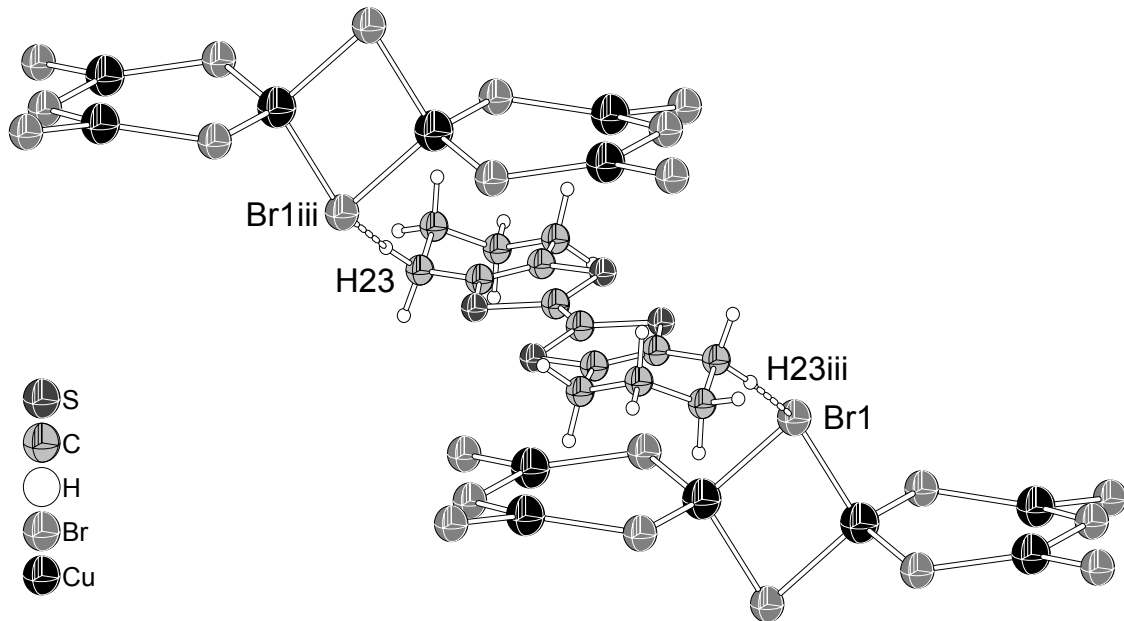


Abbildung 2.3.3.14: Darstellung der H···Br-Kontakte für das OMTTFⁿ⁺(3)-Radikalkation.

Das OMTTFⁿ⁺(3)-Kation zeigt noch eine weitere zwischenmolekulare Kontakte. Mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 2.3.3.15 sind die kurzen Cu···S-Abstände zwischen Kationen und Anionen dargestellt.

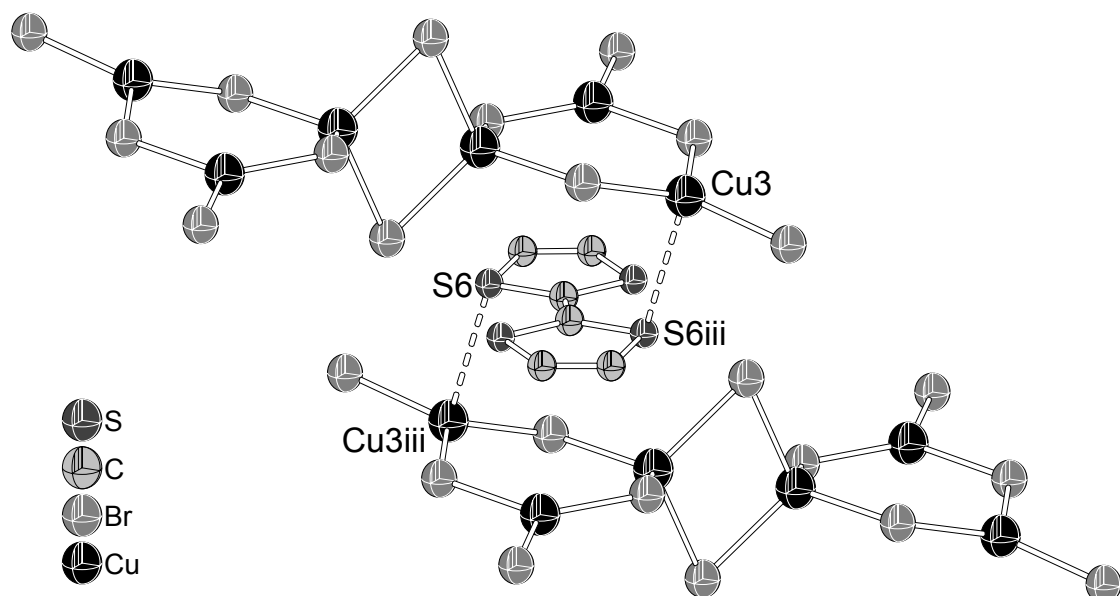


Abbildung 2.3.3.15: Darstellung der Cu···Br-Kontakt für das OMTTFⁿ⁺(3)-Kation.

Die Cu³···S⁶ⁱⁱⁱ- und Cu³ⁱⁱⁱ···S⁶-Abstände betragen 3,017(2) Å und ist kürzer als die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (3,2 Å). Dieser Kontakt kann kooperative Eigenschaften zwischen dem Kation und dem anionischen Komplex ergeben.

Das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anion in der β -(OMTTF) $_3$ $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ -Struktur ist von acht OMTTF-Kationen umgeben, wie in Abbildungen 2.3.3.16-17 dargestellt ist. Die S \cdots Br- und H \cdots Br-Kontakte wurden bereits oben diskutiert. In Abbildung 2.3.3.17 sind der Übersichtlichkeit wegen nur vier der acht direkt benachbarten Kationen, die jedes Anion umgeben, dargestellt.

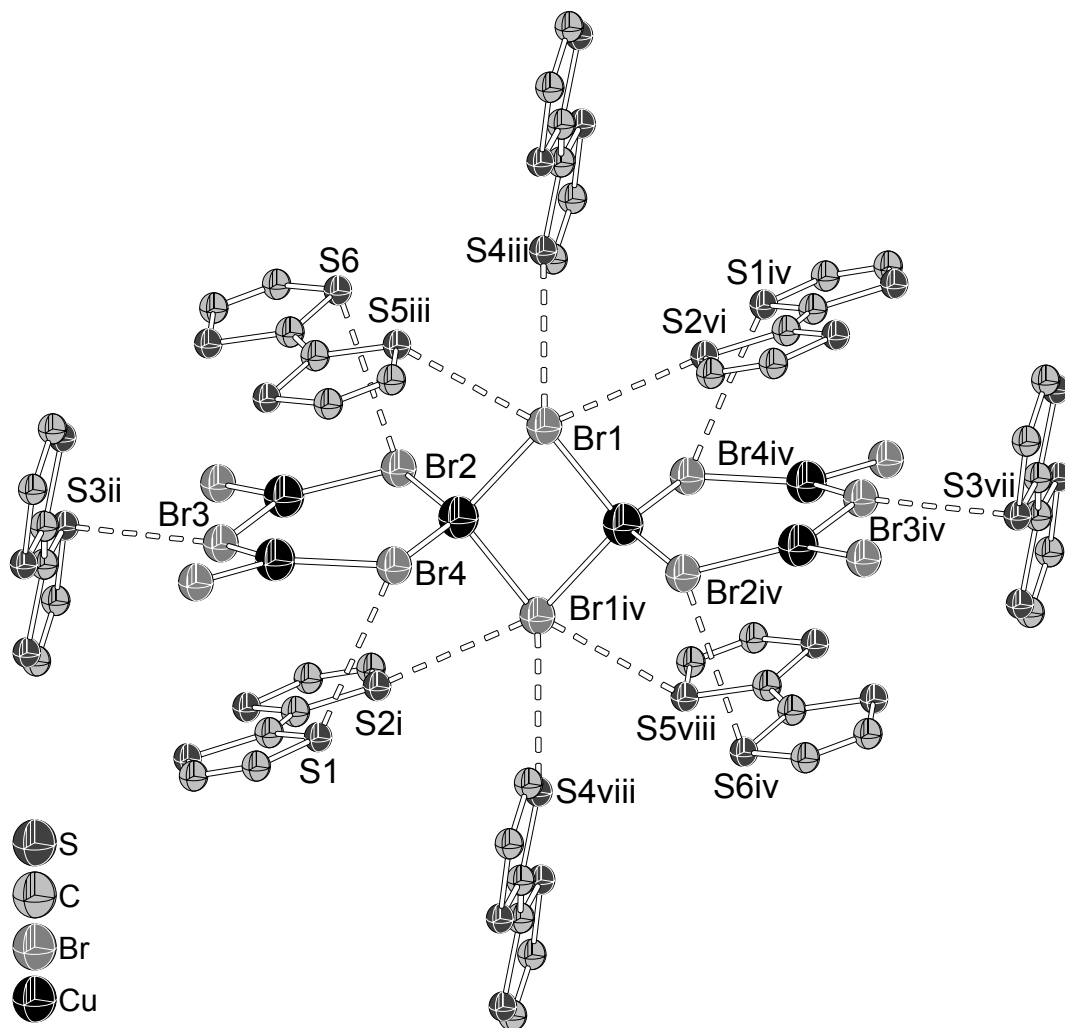


Abbildung 2.3.3.16: Darstellung der S \cdots Br-Kontakte für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anion. Die OMTTF-kationische Einheiten sind vereinfacht dargestellt.

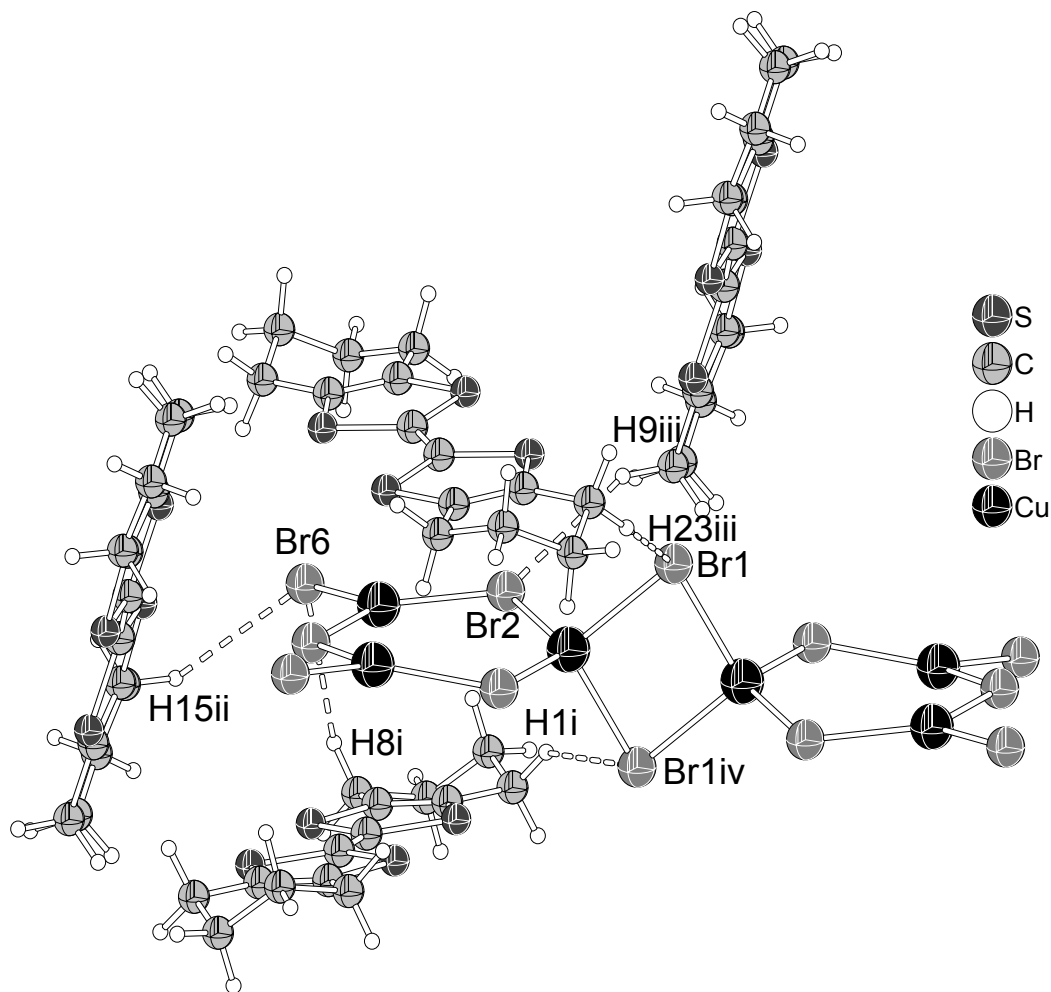


Abbildung 2.3.3.17: Darstellung der S \cdots H-Kontakte für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anions.

Für das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^n$ -Anion sind die S \cdots Br-Kontakte die zahlreichsten und die wichtigsten. Die Anionen sind von den kationischen Einheiten umgeben; Wechselwirkungen zwischen den anionischen Einheiten liegen nicht vor.

Es werden für die β -(OMTTF) $_3$ $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ -Modifikation S \cdots Br-, S \cdots S-, H \cdots Br- und Cu \cdots S-Kontakte beobachtet, wobei keiner dieser Kontakte dominant ist. Alle liegen an die Grenze der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome. Die Kontakte zwischen Anionen und Kationen sind zahlreich, was die Anordnung der Einheiten in der Struktur definiert.

Die trikline β -Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ ist aus drei kationischen und einer anionischen kristallographisch unabhängigen Einheiten aufgebaut. Ein Kation weist Bindungslängen auf, die an der Grenze zwischen Radikalkation und einem Dikation liegen (OMTTF^{n+} (2)). Für die zwei andere kationischen Einheiten ist die Ladungsabschätzung durch die Bindungsabstände eindeutig. Die Werte für die kritischen Bindungslängen deuten für die Kationen $\text{OMTTF}^{n+}(1)$ und $\text{OMTTF}^{n+}(3)$ eine Ladung von +2 an. Es gibt keine Einkristallstrukturdaten von OMTTF-Dikationen in der Fachliteratur, aber andere Tetrathiafulvalenderivate mit ähnlichen Bindungslängen sind Dikationen.

Für die Ladungsverteilung kann man daher zwei verschiedene Valenzmodelle aufstellen:

Valenzmodell 1: Das $\text{OMTTF}^{n+}(2)$ -Kation ist ein Radikal und die $\text{OMTTF}^{n+}(1)$ - und $\text{OMTTF}^{n+}(3)$ -Kationen haben eine Ladung von +2. Die drei kationischen Einheiten machen fünf positive Ladungen aus. Das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anion muss fünf negative Ladungen haben um die Ladungen der Kationen auszugleichen. Da alle Br-Atome die Ladung -1 tragen, müssen sieben positive Ladungen auf sechs Kupferatome verteilt werden. Das bedeutet, dass fünf Kupferatome Cu(II) und ein Kupferatom Cu(I) sein müssen. Dieses Szenario ist damit gleich wie das schon beschriebene Szenario für die monokline Modifikation von $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$.

Valenzmodell 2: Alle drei OMTTF-kationische Einheiten sind Dikationen. Das macht insgesamt sechs positive Ladungen. Um sechs positive Ladungen auszugleichen, muss das $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ -Anion sechs negative Ladungen aufweisen. Die zwölf Bromoliganden machen zwölf negative Ladungen aus. Die sechs Kupferatome müssen dann sechs positive Ladungen tragen. Um diese Zahl von positiven Ladungen zu erreichen, müssen alle Kupferatome die Oxidationsstufe +1 haben.

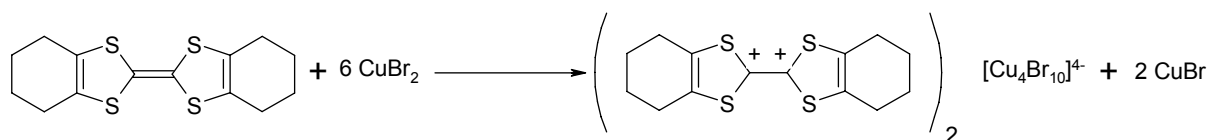
Leider war es nicht möglich, die Verbindung in ausreichender Menge zu erhalten und andere physikalische Untersuchungen durchzuführen um den Valenzzustand experimentell zu ermitteln.

2.4. OMTTF-Bromocuprate: $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$

2.4.1. Synthese von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$

$(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ wurde durch eine Reaktion zwischen Octamethylen-tetra-thiafulvalen und Kupfer(II)bromid in wasserfreiem Tetrahydrofuran und Acetonitril in einem Schlenkgefäß hergestellt.

In Gleichung 2.4.1.1 ist die Reaktionsgleichung für die Herstellung von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ dargestellt und in Abbildung 2.4.1.1 ist die Strukturformel dieser Verbindung dargestellt.



Gleichung 2.4.1.1: Reaktionsgleichung für die Synthese von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$.

OMTTF wird zum OMTTF^{2+} oxidiert, während Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird. Die Ausfällung von CuBr wurde allerdings nicht beobachtet. Die entstehende Cu(I)-Verbindung bleibt in Lösung. Die Kristallstruktur der Substanz enthält das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion. Dieses Anion weist neuartige Strukturmerkmale auf.

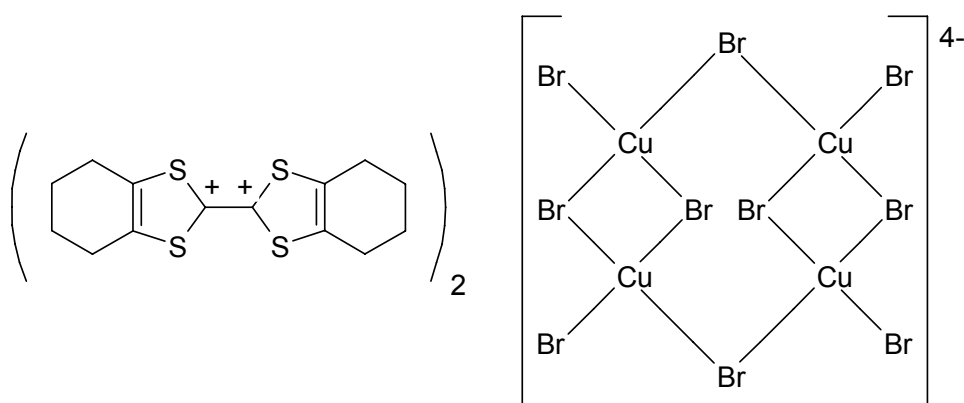


Abbildung 2.4.1.1: Strukturformel von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$.

2.4.2 Einkristallstrukturanalyse von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$

Die Kristalle von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen erwies sich als geeignet, was die Beugung von Röntgenstrahlung betrifft.

Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Das Kristallsystem erwies sich als monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 2.4.2.1 dargestellt und die kristallographischen unabhängigen Einheiten sind in Abbildung 2.4.2.2 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabellen 2.4.2.1 bis 2.4.2.5 angegeben.

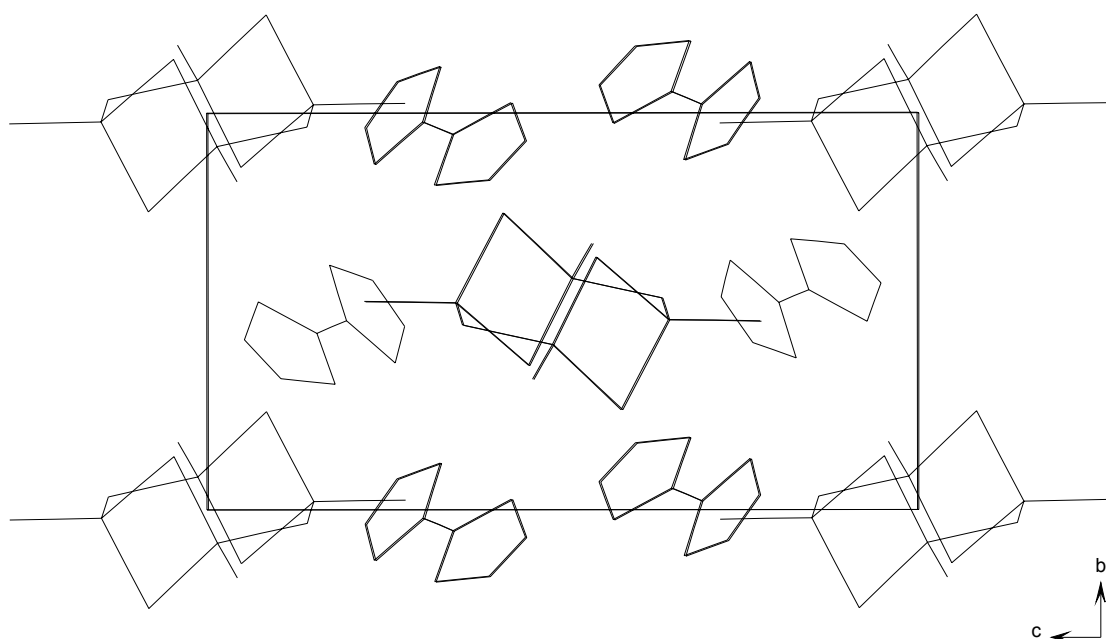


Abbildung 2.4.2.1: Elementarzelle von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$. Die Darstellung der Moleküle ist stark vereinfacht.

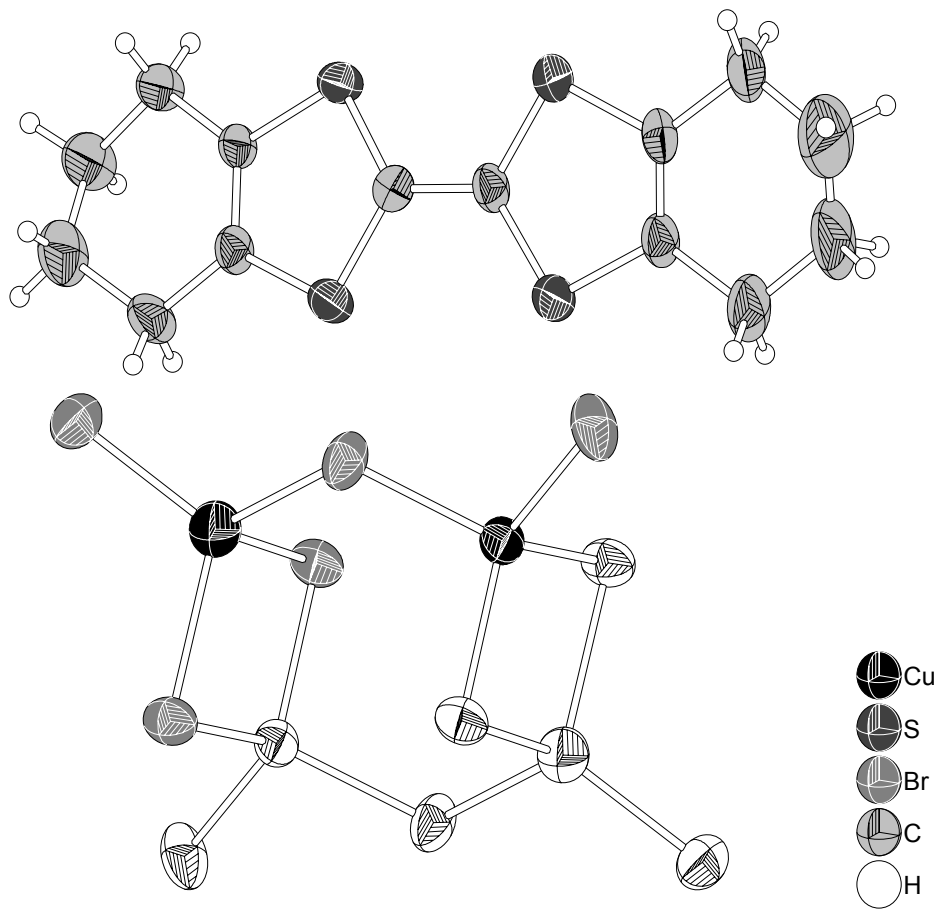


Abbildung 2.4.2.2: Darstellung der Moleküle in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$. Die vervollständigten kristallographisch unabhängigen Einheiten sind dargestellt. Die weißen, nicht grau unterlegten Atome, werden durch Symmetrie erzeugt. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Tabelle 2.4.2.1: Kristallographische Daten von (OMTTF)₂[Cu₄Br₁₀].

Summenformel	C ₂₈ H ₃₂ Br ₁₀ Cu ₄ S ₈
Molmasse	1678,26 g · mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13,656(4) Å <i>b</i> = 9,302(5) Å <i>c</i> = 18,313(7) Å <i>β</i> = 103,94(1)°
Zellvolumen	2257,6 (2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	2,469 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,1102 mm ⁻¹
F(000)	1588
Kristallgröße	0,249 · 0,213 · 0,109 mm ³
Messbereich	6,10 ≤ 2θ ≤ 55,00°
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Zahl der gemessenen Reflexe	69205
Zahl der unabhängigen Reflexe	5178 (R _{int} = 0,1641)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	3280
Vollständigkeit des Datensatzes	0,999
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	226
Goodness-of-fit auf F ²	1,017
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0693 wR ₂ = 0,1421
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,1272 wR ₂ = 0,1697
Max. und min. Restelektronendichte	+1,539 und -1,141 e Å ⁻³

Tabelle 2.4.2.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$. $U(\text{eq})$ wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu(1)	4878(1)	-212(2)	1496(1)	58(1)
Cu(2)	6760(1)	834(1)	132(1)	39(1)
S(1)	5704(2)	6290(3)	2642(1)	38(1)
S(2)	5132(2)	3822(3)	1715(2)	48(1)
S(3)	6652(3)	4743(3)	714(2)	71(1)
S(4)	7533(2)	6824(3)	1791(2)	52(1)
Br(1)	6654(1)	343(1)	1397(1)	53(1)
Br(2)	4073(1)	-2481(1)	833(1)	49(1)
Br(3)	3901(1)	1362(1)	477(1)	46(1)
Br(4)	4880(1)	-250(1)	2786(1)	59(1)
Br(5)	8413(1)	1717(1)	411(1)	58(1)
C(1)	5921(6)	5225(9)	1956(5)	33(2)
C(2)	6668(6)	5540(9)	1536(5)	35(2)
C(3)	7622(8)	5706(1)	514(6)	45(2)
C(4)	8036(7)	6688(1)	1026(5)	38(2)
C(5)	8882(8)	766(1)	954(6)	60(3)
C(6)	9258(14)	7260(30)	295(1)	136(8)
C(7)	8742(15)	6464(18)	-280(11)	114(7)
C(8)	7935(11)	5429(13)	-222(8)	76(4)
C(9)	4386(6)	4214(1)	2325(5)	35(2)
C(10)	4660(6)	5370(9)	2774(5)	33(2)
C(11)	4129(7)	5858(12)	3351(6)	50(3)
C(12)	3130(8)	5085(12)	3259(7)	62(3)
C(13)	3138(9)	3565(14)	3070(8)	67(3)
C(14)	3505(8)	3275(11)	2354(6)	50(3)

**Tabelle 2.4.2.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für
(OMTTF)₂[Cu₄Br₁₀].**

Cu(1)-Br(4)	2,360(2)	Cu(1)-Br(3)	2,492(2)
Cu(1)-Br(1)	2,529(2)	Cu(1)-Br(2)	2,548(2)
Cu(1)-Cu(2i)	3,318(2)	Cu(2)-Br(5)	2,339(2)
Cu(2)-Br(3i)	2,396(2)	Cu(2)-Br(1)	2,399(2)
Cu(2)-Br(2i)	2,406(2)	Cu(2)-Cu(1i)	3,318(2)
S(1)-C(1)	1,681(9)	S(1)-C(10)	1,729(8)
S(2)-C(1)	1,681(9)	S(2)-C(9)	1,722(9)
S(4)-C(2)	1,665(9)	S(4)-C(4)	1,706(1)
S(3)-C(2)	1,673(9)	S(3)-C(3)	1,709(1)
Br(2)-Cu(2i)	2,40(2)	Br(3)-Cu(2i)	2,396(2)
C(1)-C(2)	1,44(1)	C(9)-C(10)	1,35(1)
C(9)-C(14)	1,49(1)	C(10)-C(11)	1,49(1)
C(11)-C(12)	1,51(1)	C(12)-C(13)	1,45(1)
C(13)-C(14)	1,53(2)	C(4)-C(3)	1,33(1)
C(4)-C(5)	1,50(1)	C(3)-C(8)	1,53(1)
C(8)-C(7)	1,48(2)	C(7)-C(6)	1,34(2)
C(6)-C(5)	1,47(2)		
Br(4)-Cu(1)-Br(3)	129,00(7)	Br(4)-Cu(1)-Br(1)	107,76(6)
Br(3)-Cu(1)-Br(1)	100,12(6)	Br(4)-Cu(1)-Br(2)	111,17(7)
Br(3)-Cu(1)-Br(2)	92,16(5)	Br(1)-Cu(1)-Br(2)	116,47(7)
Br(4)-Cu(1)-Cu(2i)	137,24(6)	Br(3)-Cu(1)-Cu(2i)	46,05(4)
Br(1)-Cu(1)-Cu(2i)	114,91(6)	Br(2)-Cu(1)-Cu(2i)	46,17(4)
Br(5)-Cu(2)-Br(3i)	129,49(7)	Br(5)-Cu(2)-Br(1)	97,73(5)
Br(3i)-Cu(2)-Br(1)	100,58(6)	Br(5)-Cu(2)-Br(2i)	101,39(6)
Br(3i)-Cu(2)-Br(2i)	98,21(5)	Br(1)-Cu(2)-Br(2i)	134,59(6)
Br(5)-Cu(2)-Cu(1i)	131,56(6)	Br(3i)-Cu(2)-Cu(1i)	48,48(4)
Br(1)-Cu(2)-Cu(1i)	130,56(5)	Br(2i)-Cu(2)-Cu(1i)	49,79(4)
C(1)-S(1)-C(10)	96,4(4)	C(1)-S(2)-C(9)	96,2(4)
C(2)-S(4)-C(4)	96,6(4)	C(2)-S(3)-C(3)	96,7(5)
Cu(2)-Br(1)-Cu(1)	112,96(6)	Cu(2i)-Br(2)-Cu(1)	84,04(5)
Cu(2i)-Br(3)-Cu(1)	85,48(5)	C(2)-C(1)-S(2)	120,4(7)

C(2)-C(1)-S(1)	123,4(7)	S(2)-C(1)-S(1)	115,9(5)
C(10)-C(9)-C(14)	123,3(8)	C(10)-C(9)-S(2)	116,2(7)
C(14)-C(9)-S(2)	120,4(7)	C(9)-C(10)-C(11)	124,3(8)
C(9)-C(10)-S(1)	115,2(7)	C(11)-C(10)-S(1)	120,5(7)
C(10)-C(11)-C(12)	110,8(8)	C(13)-C(12)-C(11)	115,4(9)
C(12)-C(13)-C(14)	113,3(1)	C(9)-C(14)-C(13)	111,0(9)
C(1)-C(2)-S(4)	122,6(7)	C(1)-C(2)-S(3)	122,0(7)
S(4)-C(2)-S(3)	115,1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	123,9(9)
C(3)-C(4)-S(4)	116,2(7)	C(5)-C(4)-S(4)	119,9(8)
C(4)-C(3)-C(8)	124,9(9)	C(4)-C(3)-S(3)	115,4(7)
C(8)-C(3)-S(3)	119,7(8)	C(7)-C(8)-C(3)	108,9(1)
C(6)-C(7)-C(8)	124,0(1)	C(7)-C(6)-C(5)	124,5(1)
C(6)-C(5)-C(4)	110,2(1)		

i = 1-x,-y,-z

**Tabelle 2.4.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für
(OMTTF)₂[Cu₄Br₁₀].**

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	57(1)	65(1)	53(1)	-2(1)	15(1)	-8(1)
Cu(2)	34(1)	43(1)	39(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
S(1)	33(1)	41(1)	46(1)	-15(1)	18(1)	-7(1)
S(2)	51(2)	42(1)	60(2)	-21(1)	34(1)	-16(1)
S(3)	98(2)	67(2)	68(2)	-35(2)	61(2)	-46(2)
S(4)	57(2)	63(2)	42(1)	-8(1)	21(1)	-27(1)
Br(1)	35(1)	86(1)	39(1)	-1(1)	13(1)	-6(1)
Br(2)	55(1)	37(1)	48(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Br(3)	48(1)	36(1)	54(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
Br(4)	74(1)	58(1)	47(1)	-6(1)	21(1)	-1(1)
Br(5)	33(1)	76(1)	65(1)	18(1)	10(1)	-9(1)
C(1)	32(4)	33(5)	32(5)	3(4)	8(4)	6(4)
C(2)	33(5)	35(5)	44(5)	1(4)	20(4)	-2(4)
C(3)	59(6)	34(5)	57(6)	-2(5)	40(5)	-1(4)
C(4)	34(5)	43(6)	39(5)	15(4)	10(4)	-2(4)
C(5)	52(6)	80(8)	48(6)	18(6)	13(5)	-22(6)
C(6)	110(14)	210(20)	107(14)	-17(15)	62(12)	-85(15)
C(7)	155(17)	94(12)	139(16)	-22(11)	126(15)	-40(11)
C(8)	118(11)	52(7)	86(9)	-10(6)	79(9)	-8(7)
C(9)	29(4)	40(5)	42(5)	0(4)	17(4)	-1(4)
C(10)	27(4)	36(5)	39(5)	-4(4)	16(4)	-3(4)
C(11)	40(5)	56(6)	64(7)	-25(5)	35(5)	-15(5)
C(12)	52(7)	62(7)	86(9)	-22(6)	43(6)	-8(5)
C(13)	50(7)	79(9)	83(9)	-5(7)	38(6)	-12(6)
C(14)	44(6)	45(6)	69(7)	-15(5)	30(5)	-13(5)

Tabelle 2.4.2.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	8645	8650	900	72
H(2)	9425	7600	1405	72
H(3)	9425	8146	78	163
H(4)	9891	6756	490	163
H(5)	9239	5922	-465	137
H(6)	8440	7136	-675	137
H(7)	8181	4452	-229	91
H(8)	7359	5550	-646	91
H(9)	4011	6886	3303	59
H(10)	4549	5671	3849	59
H(11)	2913	5178	3724	75
H(12)	2632	5564	2867	75
H(13)	2461	3182	3003	80
H(14)	3573	3057	3488	80
H(15)	3699	2274	2344	60
H(16)	2958	3456	1916	60

Das OMTTF²⁺-Kation ist in Abbildung 2.4.2.3 dargestellt und seine wichtigsten Bindungslängen werden in Tabelle 2.4.2.6 angegeben. Das OMTTF²⁺-Kation ist kristallographisch unabhängig und weist keine Symmetrieoperation auf. Das S2-Atom des zentralen C1-S1-C10-C9-S2-Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0123. Ebenso zeigt das C2-Atome des C2-S4-C4-C3-S3-Ringes eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0027 Å. Die beiden C₃S₂-Ringe sind damit fast vollständig planar. Das C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment ist jedoch nicht planar und die C₃S₂-Ringe bilden einen Interplanarwinkel von 15,34° zueinander. Die beiden Ringe weichen daher deutlich von der Coplanarität ab.

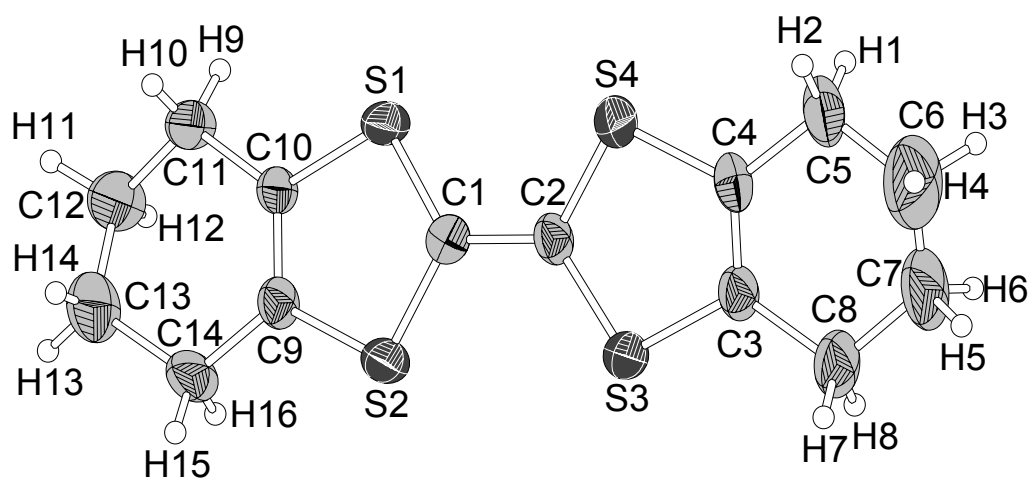


Abbildung 2.4.2.3: Darstellung des OMTTF²⁺-Dikations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Tabelle 2.4.2.6: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für OMTTF²⁺.

C1-C2	1,44(1)		
C2-S3	1,673(9)	S3-C3	1,709(1)
C2-S4	1,665(9)	S4-C4	1,706(1)
C1-S1	1,681(9)	S1-C10	1,729(8)
C1-S2	1,681(9)	S2-C9	1,722(9)
		C3-C4	1,33(1)
		C9-C10	1,35(1)

Die Analyse der Bindungslängen erlauben die Ladungsabschätzung eines von TTF abgeleiteten Moleküls. In Tabelle 2.3.2.9 sind die Werte für die wichtigsten

Bindungslängen von OMTTF und von Tetramethyltetraathiafulvalen (TMTTF) und der entsprechenden Radikalkationen enthalten.

Das OMTTF-Molekül in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ zeigt einen Interplanarwinkel zwischen den beiden C_3S_2 -Ringen sowie C-C- und C-S-Bindungslängen, die ein OMTTF^{2+} -Dikation andeuten. Die Verbindung $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ hat ein 2:1-Verhältnis von Kation zu Anion, was bei Anwesenheit eines OMTTF^{2+} -Dikations ein $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion bedingt. Die Ladung von OMTTF in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ ist höchstwahrscheinlich +2. Zwei von diesen kationischen Einheiten haben insgesamt vier positive Ladungen. Deswegen muss das Anion eine negative Ladung von -4 tragen, um den Ladungsausgleich zu ermöglichen.

Das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion ist in Abbildung 2.4.2.4 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.4.2.7 angegeben. Bei der Beschreibung im Polyedermodell besteht das Anion aus vier Tetraedern. Je zwei dieser Tetraeder sind über gemeinsame Kanten verbunden. Diese Doppeltetraeder sind dann über gemeinsame Spitzen zu einem Ring verknüpft. Das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion weist ein Inversionszentrum auf. Es handelt sich um ein Komplexanion, bei dem die Bromoliganden sowohl terminal als auch als Brücke mit den Kupferatomen verbunden sind. Das Anion besteht aus drei Ringen: zwei Cu_2Br_2 -Ringe sind durch zwei Br-Brücken verknüpft.

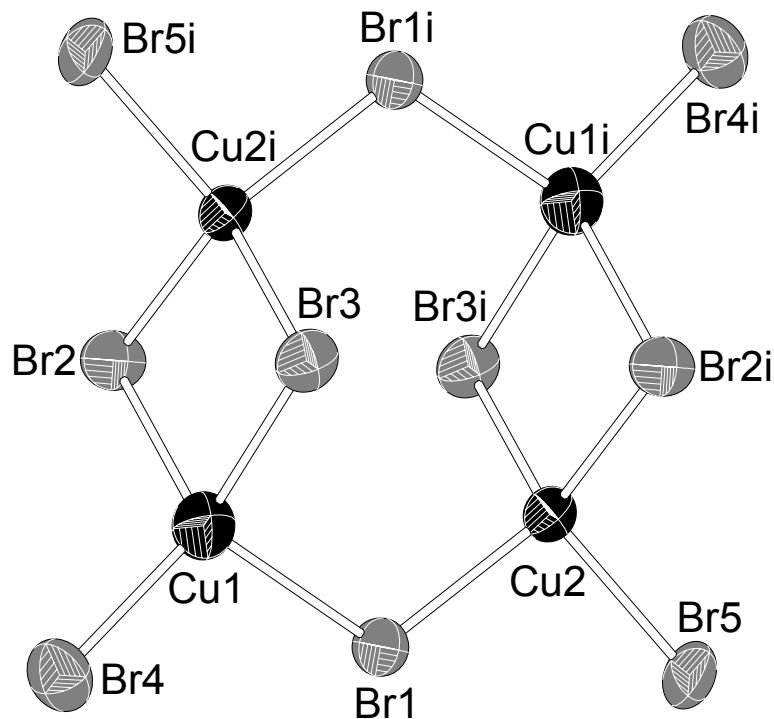


Abbildung 2.4.2.4: Darstellung des $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{2-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

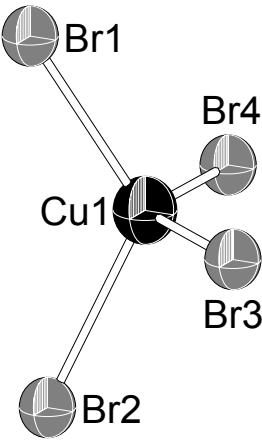
- | | | | |
|-----|-----------------------|----|------------------------|
| i | $1-x, -y, -z$ | iv | $-0,5x, 0,5-y, -0,5+z$ |
| ii | $1,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ | v | $1-x, -y, -z$ |
| iii | $x, 1+y, z$ | vi | $x, -1+y, z$ |

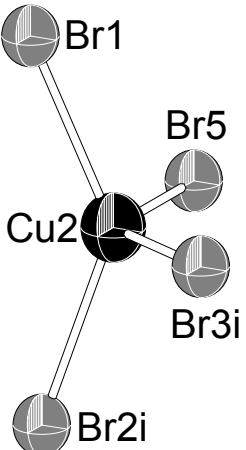
Das Cu2i -Atom des Cu_2Br_2 -Ringes zeigt eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von $0,0277 \text{ \AA}$. Das Anion hat die kristallographische Symmetrie $\bar{1} = C_i$. Wegen dieser Symmetrie sind die beiden Cu_2Br_2 -Ringe parallel zueinander und zeigen gleiche Bindungslängen und –winkel.

Cu1 und Cu2 sind stark verzerrt tetraedrisch von vier Br-Atomen umgeben, die Bindungslängen und –winkel unterscheiden sich sehr deutlich. Nimmt man die Ladung des $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anions zu -4 an, müssen zwei Kupferatome als Cu(I) und zwei Kupferatome als Cu(II) vorliegen. In Tabelle 4.5.8 sind die Bindungslängen und –winkel der Atome in der Struktur des $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anions enthalten. Bei Cu1 sind die Bindungslängen etwa $0,1 \text{ \AA}$ länger und die Koordinationssphäre ist deutlich regelmäßiger. In Cu-Br -Komplexen sind Cu-Br -Bindungslängen von etwa $2,4 \text{ \AA}$

charakteristisch für zweiwertiges Kupfer und Bindungslängen von etwa 2,5 Å typisch für einwertiges Kupfer. Die Bindungswinkel entsprechen annähernd den Winkeln eines Tetraeders. Diese Hinweise deuten für Cu1 den Valenzzustand Cu(I) an. Das Cu2-Atom zeigt kürzere Cu-Br-Bindungen, was für Cu(II) zu erwarten ist. Im Vergleich zu Cu⁺ hat Cu²⁺ eine doppelte positive Ladung und kann so die negativ geladenen Bromoliganden stärker anziehen. Außerdem ist Cu²⁺ kleiner als Cu⁺, es hat einen kleineren Ionenradius. Die Koordinationssphäre von Cu2 ist deutlich verzerrter wegen der d⁹-Konfiguration. Eine d¹⁰-Konfiguration begünstigt eine höhere Symmetrie, weil alle d-Orbitale gleich besetzt sind. Bei einer d⁹-Konfiguration verursacht der Jahn-Teller-Effekt eine Verzerrung der Symmetrie [57]. Das [Cu₄Br₁₀]⁴⁻-Anion weist daher als Besonderheit eine lokalisierte Valenzverteilung und geordnete Gemischavalenz auf. Eine weitere Diskussion über die d-Orbitalbesetzung und der Symmetrie von Komplexen findet sich in dieser Arbeit in den Abschnitten 3.3.2 und 3.4.2

Tabelle 2.4.2.7: Bindungslängen/ Å und –winkel/ ° des $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{2-}$ -Anions.

	Bindungslängen/ Å		Bindungswinkel/ °	
	Cu1-Br1	2,529(2)	Br1-Cu1-Br2	116,47(7)
	Cu1-Br2	2,548(2)	Br1-Cu1-Br3	100,12(6)
	Cu1-Br3	2,492(2)	Br1-Cu1-Br4	107,76(6)
	Cu1-Br4	2,360(2)	Br2-Cu1-Br3	92,16(5)
			Br2-Cu1-Br4	111,17(7)
			Br3-Cu1-Br4	129,00(7)

	Cu2-Br1	2,399(2)	Br1-Cu2-Br2i	134,59(5)
	Cu2-Br2i	2,406(2)	Br1-Cu2-Br3i	100,58(6)
	Cu2-Br3i	2,396(2)	Br1-Cu2-Br5	97,73(5)
	Cu2-Br5	2,339(2)	Br2i-Cu2-Br3i	98,21(5)
			Br2i-Cu2-Br5	101,39(6)
			Br3i-Cu2-Br5	129,49(7)

Der zweite wichtige Punkt der Strukturdiskussion betrifft die Kontakte zwischen den Baueinheiten.

In Abbildung 2.4.2.5 ist das OMTTF²⁺-Dikation mit den entsprechenden S····Br-Kontakten dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Es ist wichtig festzustellen, dass alle ausgewählten S····Br-Abstände kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Brom (3,65 Å) sind.

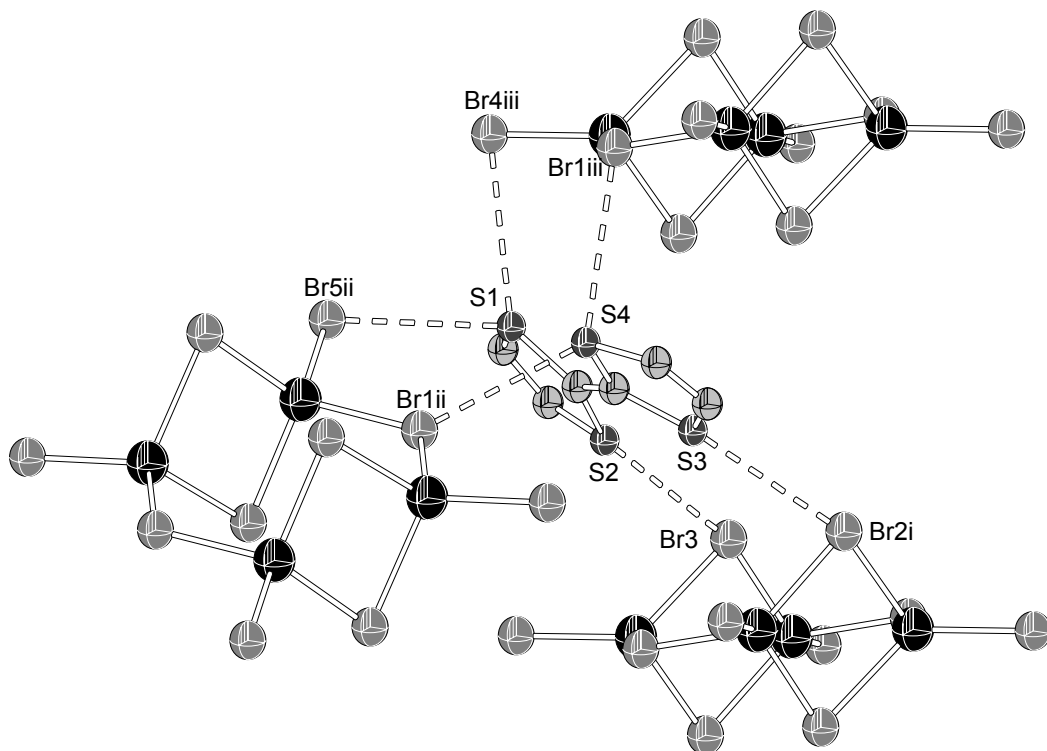


Abbildung 2.4.2.5: Darstellung der S····Br-Kontakte für das OMTTF²⁺-Dikation. Die S····Br-Abstände betragen: S1····Br4iii = 3,440(1), S1····Br5ii = 3,500(1), S2····Br3 = 3,372(1), S3····Br2i = 3,476(1), S4····Br1ii = 3,517(1), S4····Br1iii = 3,501(2) Å. Das Dikation ist vereinfacht dargestellt.

In der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ treten zusätzlich $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte auf. Diese sind in Abbildung 2.4.2.6 mit gestrichelten Linien dargestellt und betragen $\text{Br}5\cdots\text{H}7$ und $\text{Br}5i\cdots\text{H}7i = 2,788(1)$ und $\text{Br}4\cdots\text{H}15$ und $\text{Br}4i$ und $\text{H}15i = 2,853(2)$ Å. Die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 2,94 Å.

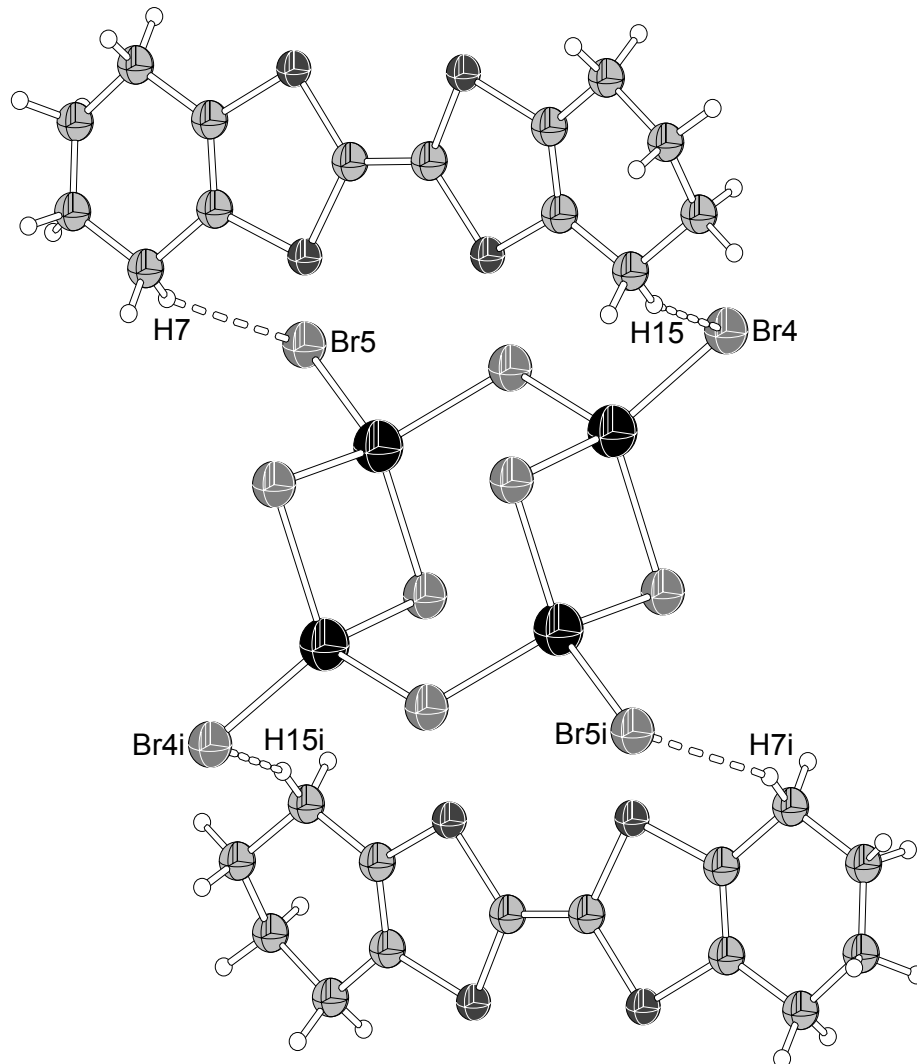


Abbildung 2.4.2.6: Darstellung der $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$.

Das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ ist von sechs OMTTF-Dikationen umgeben, wie in Abbildung 2.4.2.7 dargestellt ist. Die $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte wurden bereits oben diskutiert (Abbildung 2.4.2.5).

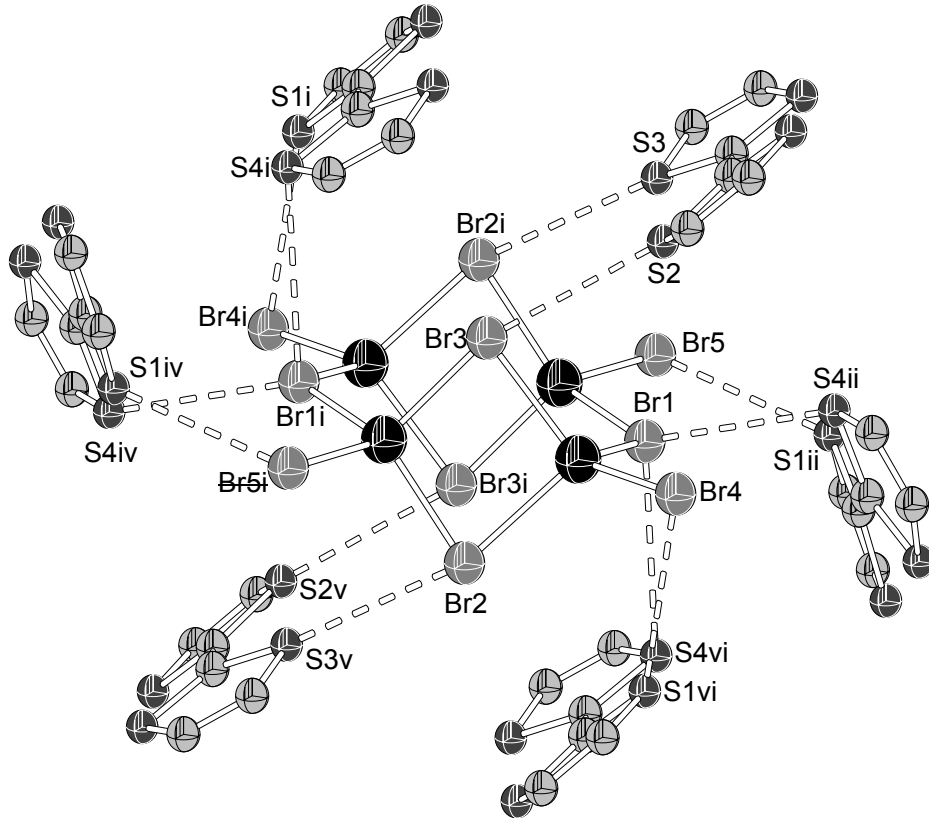


Abbildung 2.4.2.7: Darstellung der $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Kontakte für das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion in die Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$. Die $\text{S}\cdots\text{Br}$ -Abstände betragen: $\text{Br1}\cdots\text{S4ii} = 3,517(1)$, $\text{Br1}\cdots\text{S4vi} = 3,501(2)$, $\text{Br5}\cdots\text{S1} = 3,500(3)$, $\text{Br4}\cdots\text{S1vi} = 3,440(2)$, $\text{Br3}\cdots\text{S2} = 3,372(1)$ und $\text{Br2i}\cdots\text{S3} = 3,476(2)$ Å. Die OMTTF^{2+} -Dikationen sind vereinfacht dargestellt.

In Abbildung 2.4.2.5 ist gezeigt, dass ein OMTTF^{2+} -Dikation von drei $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anionen umgeben ist und in Abbildung 2.4.2.7 ist gezeigt, dass ein $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion von sechs OMTTF^{2+} -Dikationen umgeben ist. Diese Verhältnisse bestätigen die 2:1-Stöchiometrie und den Ladungsausgleich in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$.

2.4.3. Magnetische Messung von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$

Die Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ ist aus zwei kationischen Einheiten und einer anionischen Einheit aufgebaut. Die Ladungsbestimmung der OMTTF-Ionen wurde durch Vergleich von Bindungslängen im $\text{C}_2\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2\text{C}_2$ -Zentralfragment mit Strukturen aus der Fachliteratur durchgeführt. Dieser Vergleich deutet auf ein Dikation hin. Zwei OMTTF-Dikationen machen also vier positive Ladungen aus. Um die Ladung auszugleichen, muss das Anion vier negative Ladungen haben. Im $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion müssen also sechs positive Ladungen auf vier Kupferatome verteilt werden. Die Cu-Br-Bindungslängen deuten für dieses Anion zwei Cu^+ - und zwei Cu^{2+} -Ionen an.

Es gibt aber prinzipiell noch eine andere Möglichkeit. Die C-C-Bindungslänge im $\text{C}_2\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2\text{C}_2$ -Zentralfragment beträgt 1,44(1) Å. Dies ist zwar ein charakteristischer Wert für Dikationen der TTF-Derivate. Wenn diese C-C-Bindungslänge aber nur ca. 0,07 Å kleiner wäre, könnte das OMTTF-Ion in der Struktur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ ein Radikalkation sein. Um die Ladung auszugleichen, muss das Anion zwei negative Ladungen haben. In diesem Fall wären alle Kupferatome zweiwertig.

Eine Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität kann zwischen diesen beiden Valenzmodellen unterscheiden. Im ersten Valenzmodell $(\text{OMTTF}^{2+})_2[\text{Cu(I)}_2\text{Cu(II)}_2\text{Br}_{10}]^{4-}$ erwartet man für die kleinste, halbierte Formeleinheit $(\text{OMTTF}^{2+})[\text{Cu(I)}\text{Cu(II)}\text{Br}_5]^{2-}$ ein ungepaartes Elektron, da das Kation, das Cu(I)-Ion und die Bromidionen diamagnetisch sind und nur Cu(II) ein ungepaartes Elektron aufweist. Im zweiten Valenzmodell $(\text{OMTTF}^{+})_2[\text{Cu(II)}_4\text{Br}_{10}]^{2-}$ erwartet man dagegen für die kleinste Formeleinheit $(\text{OMTTF}^{+})[\text{Cu(II)}_2\text{Br}_5]^-$ drei ungepaarte Elektronen, da das Radikalkation und die beiden Cu(II)-Ionen jeweils ein ungepaartes Elektron aufweisen.

Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einer Faraday-Waage im Temperaturbereich von 5 bis 300 K gemessen. Die Probe (18,8325 mg) wurde in einem gasdichten Quarzglas für die Messung eingewogen. Die Messung des Probengewichts im inhomogenen Magnetfeld erfolgte im Abstand von 10 K. Bei jeder Temperatur wurden 5 verschiedene Feldstärkengradienten an die Probe angelegt. Die Gewichtskräfte wurden einer diamagnetischen Korrektur nach der Methode der Atom- bzw. Gruppeninkremente unterworfen [58]. Die Inkremente für die diamagnetische Korrektur sind in Tabelle 2.4.3.1 zusammengestellt. Es wurden keine Angabe für Schwefel gefunden und deshalb die Werte für Sauerstoff verwendet. Obwohl es sicherlich einen Unterschied zwischen S- und O-Atomen für die Atomrumpf- und

Bindungsinkremente gibt, wird das Endergebnis nur geringfügig beeinflusst. Die diamagnetische Korrektur für die OMTTF-Einheiten wurde zu $270,2 \cdot 10^{-6}$ und für das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ -Anion zu $406 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt. Insgesamt beträgt diese Korrektur $676,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 2.4.3.1: Diamagnetische Suszeptibilitätswerte für Ionen und Atomrumpf- und Bindungs-Inkremente für die diamagnetische Korrektur von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}] / -\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ und $-\lambda_{\text{mol}} \cdot 10^6$; χ_{mol} in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [58].

Cu^+	= 12	C	= 0,15
Cu^{2+}	= 11	O ¹⁾	= 3,6
Br^-	= 36		
C-H	= 3,8	C-C ⁴⁾	= 2,6
C-C ²⁾	= 2,2	C-C ⁵⁾	= 3,6
C-C ³⁾	= 2,4	C-O ⁶⁾	= 1,5

¹⁾ Es wurden keine Werte für S gefunden und deswegen wurden die Werte für O verwendet.

²⁾ Inkrement für eine C- π -C-Bindung.

³⁾ Inkrement für eine C- σ -C-Bindung, wobei die C-Atome sp^2 -hybridisiert sind.

⁴⁾ Inkrement für eine C- σ -C-Bindung, wobei ein C-Atom sp^2 - und das andere sp^3 -hybridisiert ist.

⁵⁾ Inkrement für eine C- σ -C-Bindung, wobei die C-Atome sp^3 -hybridisiert sind.

⁶⁾ Inkrement, wenn das C-Atom sp^2 -hybridisiert ist.

Die Auftragung der molaren magnetischen Suszeptibilität von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ gegen die Temperatur ist in Abbildung 2.4.3.1 dargestellt. Die Suszeptibilität steigt von 5 bis 50 K zunächst an und fällt danach exponentiell bzw. hyperbolisch ab. Dieses Verhalten ist typisch für antiferromagnetische Substanzen, die Néel-Temperatur beträgt etwa 35 K. Oberhalb dieser Temperatur ist die Substanz vorwiegend paramagnetisch, darunter überwiegt die Kopplung der freien Elektronenspins. Im Temperaturbereich von 100 bis 300 K zeigt die magnetische Messung lineares Verhalten der $\chi^{-1} = f(T)$ -Funktion, was in Abbildung 2.4.3.2 dargestellt ist.

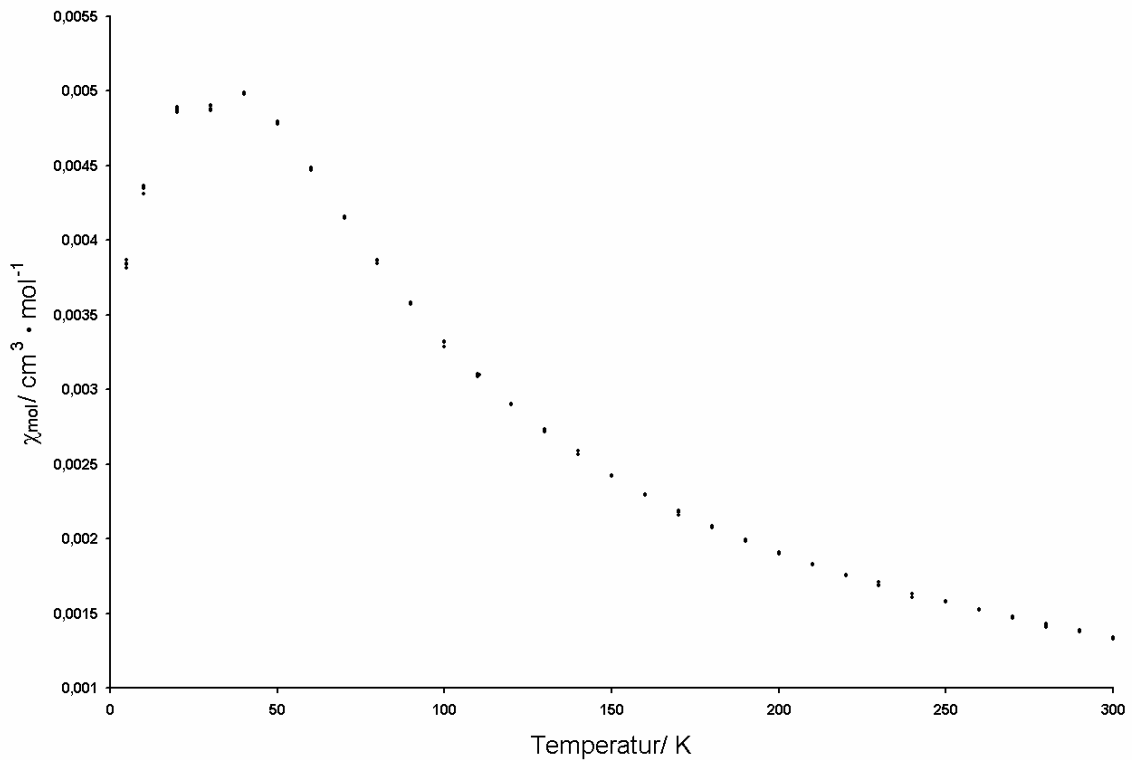


Abbildung 2.4.3.1: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$. Bei jeder Temperatur sind die Datenpunkte für alle 5 Feldstärken eingezeichnet.

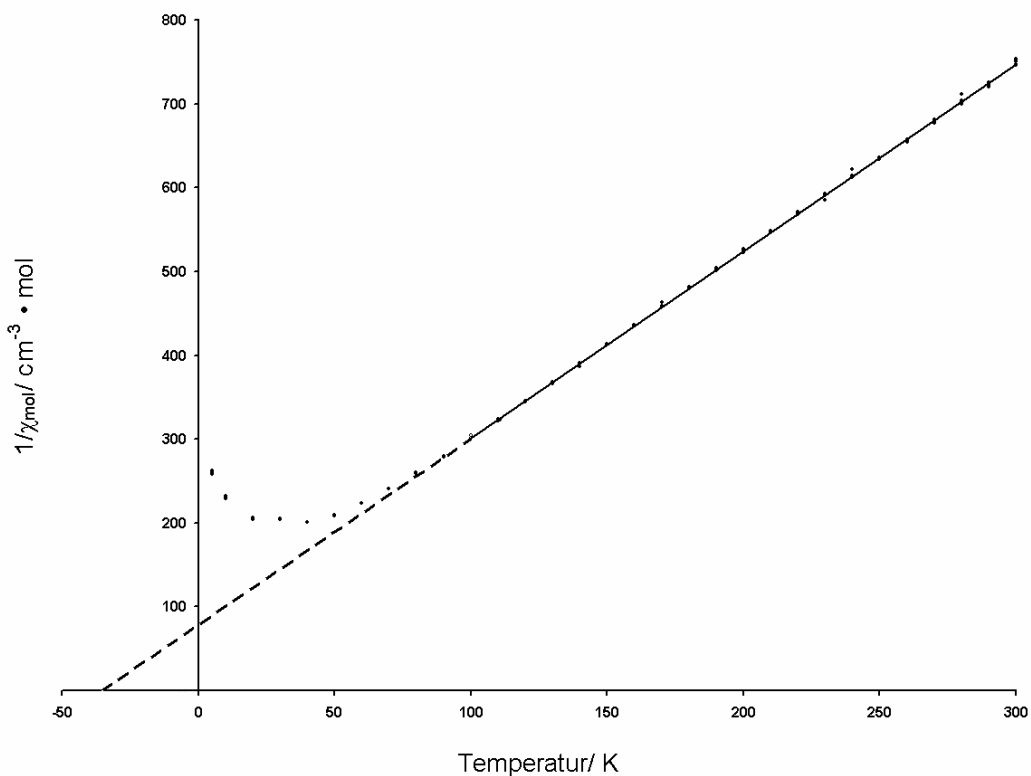


Abbildung 2.4.3.2: Verhalten der $\chi^{-1} = f(T)$ -Funktion von $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ zwischen 5 und 300 K. Die Gleichung $y = 2,2306x + 78,185$ zeigt die Steigung der Geraden durch die Datenpunkte zwischen 100 und 300 K. Der Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0,9997$ zeigt, dass die Punkte die Linearität gut erfüllen. Die Extrapolation auf $1/\chi = 0$ führt zur Curie-Weiß-Temperatur von 35,05 K.

Die Bestimmung des magnetischen Moments durch Anpassung einer linearen Funktion in diesem Temperaturbereich ergibt die Anzahl von 1,89 Bohr'schen Magnetonen bezogen auf die Formeleinheit (OMTTF)[Cu₂Br₅]. Durch lineare Extrapolation auf $\chi^{-1} = 0$ ergibt sich die Curie-Weiß-Temperatur von -35,05 K. Dieser Wert ist erheblich und deutet die starke antiferromagnetische Wechselwirkung in der magnetischen Struktur der Verbindung an, die auch bei höheren Temperaturen immer noch einen Anteil hat. Das Messergebnis ist daher mit Unsicherheiten behaftet. Für das magnetische Moment eines Cu²⁺-Ions erwartet man 1,7 bis 2,2 Bohr'sche Magnetonen [59]. Der ermittelte Wert liegt in diesem Intervall. Die magnetische Messung unterstützt damit eindeutig das erste Valenzmodell mit einem OMTTF²⁺-Kation und einem gemischtvalenten [Cu(I)₂Cu(II)₂Br₁₀]⁴⁻-Anion.

3. Triiodid, Chlorocuprat und Chloroferrat des Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalens

3.1. Das Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen (BDHNTTF)

Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen (BDHNTTF) ist ein Derivat des Tetrathiafulvalens [9,10, 12-17,60]. Die Dihydronaphthoreste können mit der Symmetrie *cis* oder *trans* vorkommen. In Abbildung 3.1.1 ist die Strukturformel des *trans*-BDHNTTF dargestellt.

Das Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen hat ähnliche Eigenschaften wie das unsubstituierte Tetrathiafulvalen, was das UV/Vis-Absorptionsspektrum und das Redoxpotential betrifft. Es ist bekannt, dass Arylgruppen im Gegensatz zu Alkylgruppen eine Verschiebung der Redoxpotentiale zu niedrigeren Werten verursachen. Das BDHNTTF hat beide Gruppen. Das bedeutet, dass die Halbstufenoxidationspotentiale mit denen des TTF ähnlich sein werden.

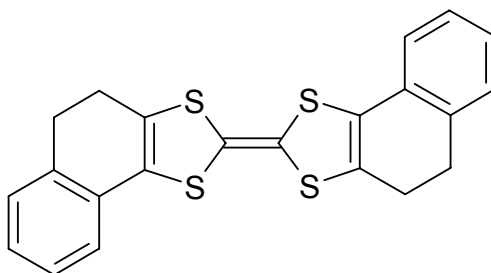
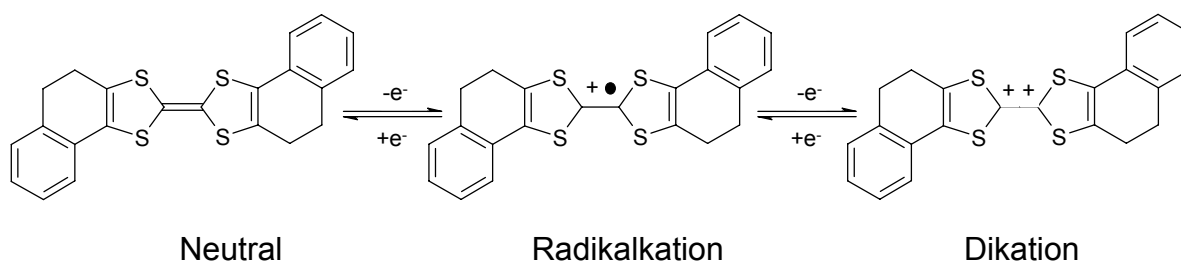


Abbildung 3.1.1: Strukturformel von Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen (BDHNTTF).

In Gleichung 3.1.1 ist die Redoxreaktion dieses Tetrathiafulvalenderivates dargestellt und in Tabelle 3.1 sind die Halbstufenoxidationspotentiale für TTF und BDHNTTF angegeben.



Gleichung 3.1.1: Redoxreaktion des Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalens (BDHNTTF).

Tabelle 3.1.1: Halbstufenoxidationspotentiale/ V für TTF und BDHNTTF [60].

	E ₁	E ₂
Tetrathiafulvalen, TTF	+0,31	+0,74
Bis(4,5-dihydronaphth[1,2-d])tetrathiafulvalen, BDHNTTF	+0,36	+0,72

Bedingungen: Methanol/Benzen (4:1, v:v), gegen gesättigte Kalomel-Elektrode.

Da das Molekül nahezu planar ist, ist eine ausgeprägte Konjugationswechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Dithioliumringes und der Arylgruppe möglich. Außerdem erlaubt der ebene Molekülbau eine stapelförmige Anordnung, was für die elektrische Leitfähigkeit entscheidend ist. Dieses TTF-Derivat wurde mit TCNQ oxidiert, ähnlich wie bei der Herstellung von TTF-TCNQ. Außerdem wurden auch andere Oxidationsmittel verwendet, wie zum Beispiel Iod, mit dem Ziel neue organische Leiter herzustellen. In Tabelle 3.2 sind die Messdaten der elektrischen Leitfähigkeit von BDHNTTF-TCNQ und (BDHNTTF)_{0,5} angegeben. Diese beiden Beispiele zeigen, dass mit BDHNTTF organische Leiter mit guten Leitfähigkeiten hergestellt werden können [10].

Tabelle 3.1.2: Elektrische Leitfähigkeit von BDHNTTF-Verbindungen [10].

Verbindung	Elektrische Leitfähigkeit / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
BDHNTTF-TCNQ	$2,2 \times 10^{-1}$
(BDHNTTF) _{0,5}	$1,4 \times 10^{-2}$

BDHNTTF-Charge-Transfer-Komplexe wurden auch zur Dotierung von Polymeren eingesetzt. Viele BDHNTTF⁺-Verbindungen wurden für diese Zwecke untersucht, darunter BDHNTTF-TCNQ und (BDHNTTF)_n (n = 1 und 3). Das Ziel dieser Untersuchungen war, die elektrische Leitfähigkeit des Polymers zu erhöhen. Ein Beispiel eines untersuchten Polymers ist das Polysulfon, dessen Strukturformel in Abbildung 3.1.2 dargestellt ist [61].

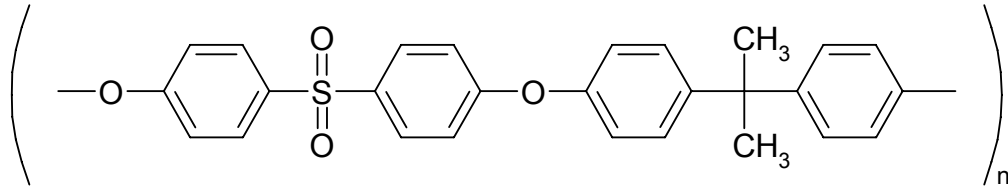


Abbildung 3.1.2: Strukturformel des Polysulfon-Polymers [61].

Das Polymer zeigt einen Widerstand, der größer als $10^9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist. Nach der Dotierung mit 5 Gewichtsprozent BDHNTTF-TCNQ sinkt der Widerstand auf $1,6 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Eigenschaft der BDHNTTF-haltigen Charge-Transfer-Komplexe wurde auch bei anderen organischen Polymeren beobachtet.

Das BDHNTTF wurde auch mit Fullerenen kombiniert. Ein Beispiel ist $\text{BDHNTTF} \cdot \text{C}_{60} \cdot \text{Toluen}$. Kristalle dieser Verbindung entstehen aus einer Lösung von BDHNTTF und C_{60} in Toluol. In dieser Struktur gibt es eine schwache Wechselwirkung zwischen dem TTF-Derivat und den Atomen des C_{60} -Käfigs. Die intermolekularen $\text{C}_{\text{BDHNTTF}}\text{-C}_{\text{Fulleren}}$ -Abstände liegen zwischen 3,20 und 3,40 Å und die intermolekularen $\text{S}_{\text{BDHNTTF}}\text{-C}_{\text{Fulleren}}$ -Abstände betragen zwischen 3,46 und 3,60 Å. Diese Abstände sind etwas kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Kohlenstoff und Schwefel. Das BDHNTTF liegt in dieser Verbindung neutral vor und ist mit dem Fulleren cokristallisiert. Die Charge-Transfer-Wechselwirkung in dieser Struktur ist sehr gering [23].

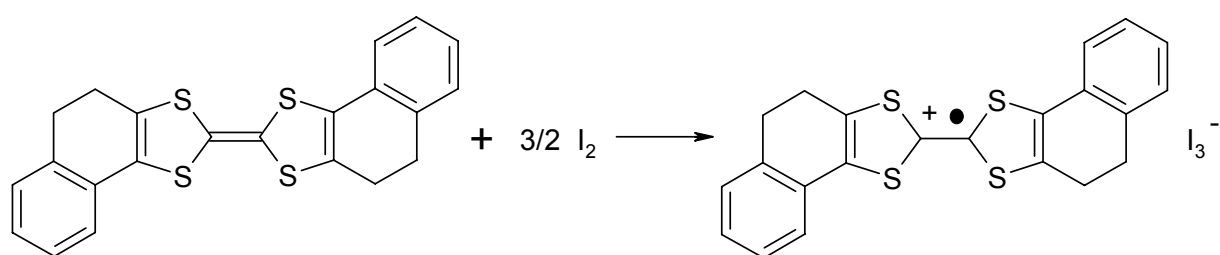
Obwohl $(\text{BDHNTTF})_n$ ($n = 1$ und 3) als Material zur Dotierung schon hergestellt und untersucht wurde, ist die Kristallstruktur noch unbekannt. Es gibt noch keine Einkristallstrukturen von BDHNTTF-Radikalkationen. Untersuchungen in dieser Richtung sind ein wichtiger Beitrag, um die Chemie dieses TTF-Derivats besser zu verstehen.

3.2. BDHNTTF-Triiodid

3.2.1. Synthese von (BDHNTTF)I₃

(BDHNTTF)I₃ wurde durch eine Reaktion zwischen Bis(4,5-dihydranaphto[1,2-d])tetrathiafulvalen und Iod in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einem „U“-Rohr hergestellt. Das „U“-Rohr ist für Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre geeignet und hat in der Mitte eine Glasfilterplatte mit Porosität 3. BDHNTTF und Iod waren Handelsprodukte und wurden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Die Reaktion erfolgte unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von I₂ verwendet.

0,1g BDHNTTF ($2,4836 \cdot 10^{-4}$ mol) und 0,9455g Iod ($3,7254 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden jeweils in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen wurden gleichzeitig in das „U“-Rohr gegeben und blieben zunächst durch die Glasfilterplatte getrennt. Die BDHNTTF-Tetrahydrofuran-Lösung zeigt eine gelb-orange Farbe und die Iod-Lösung hat eine dunkelviolette Farbe. Durch die langsame Diffusion beider Lösungen durch die Glasfilterplatte beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. In Gleichung 3.2.1 ist die Reaktionsgleichung für die Synthese von (BDHNTTF)I₃ dargestellt.



Gleichung 3.2.1: Reaktionsgleichung für die Synthese von (BDHNTTF)I₃.

BDHNTTF wird zum BDHNTTF^{•+}-Radikalkation oxidiert und I₂ wird, wie schon für diese Reaktion in der Literatur beschrieben ist, zum I⁻ reduziert, welches dann mit überschüssigem Iod Triiodidionen I₃⁻ bildet.

Bei mikroskopischer Betrachtung zeigte sich allerdings, dass verschiedene Produkte entstehen, die Reaktion also uneinheitlich verläuft. Die anderen Produkte konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden. Die (BDHNTTF)I₃-Kristalle wurden unter einem Mikroskop durch Auslesen isoliert. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Die Reaktion erwies sich allerdings als reproduzierbar.

3.2.2. Elektrische Leitfähigkeitsmessung von (BDHNTTF)I₃

Es wurde ein Pressling von 6 mm Durchmesser und 1 mm Dicke hergestellt und nach der Zwei-Punkt-Methode bei Normaldruck und Raumtemperatur gemessen. Der Messbereich des Gerätes endet bei $2 \cdot 10^9 \Omega$. Die Leitfähigkeit des Presslings lag unterhalb des Messbereiches des Instruments, deswegen wurde keine signifikante elektrische Leitfähigkeit festgestellt.

3.2.3. Elektronenspinresonanz-Untersuchung von (BDHNTTF)I₃*

Eine Pulverprobe von (BDHNTTF)I₃ wurde gemessen und zeigt ein typisches Signal für organische Radikalkationen [41]. Die durchgeführte Messung zeigt sehr deutlich ein scharfes Signal für den ungepaarten Spin des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations. Der *g*-Wert beträgt 2,0024 bei Raumtemperatur. Das ESR-Spektrum ist in die Abbildung 3.2.3.1 dargestellt.

* Die Messung und Auswertung der ESR-Untersuchung wurden von Prof. Dr. Gunnar Jeschke, ETH-Zürich/Schweiz, durchgeführt.

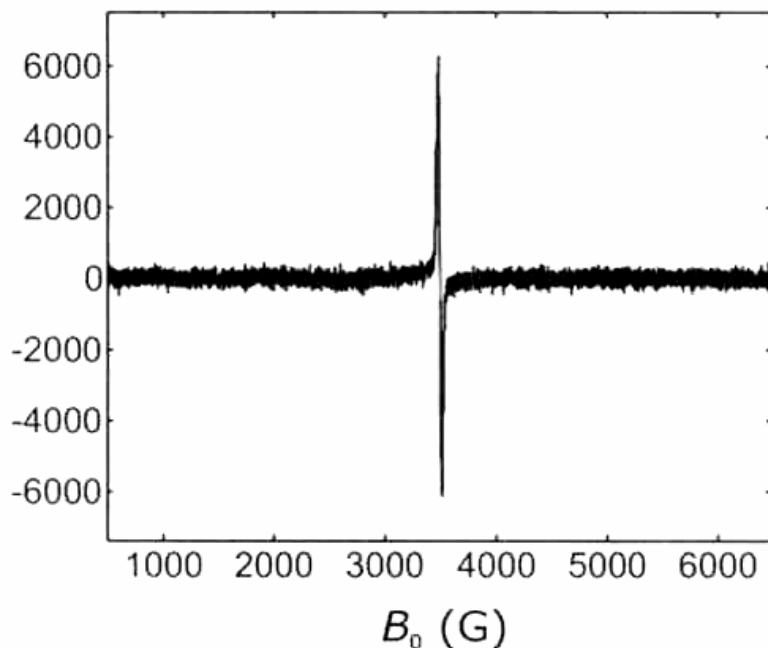


Abbildung 3.2.3.1: ESR-Spektrum von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$.

3.2.4. Einkristallstrukturanalyse von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$

Die Kristalle von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$ sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen zeigte gute Qualität, was die Beugung von Röntgenstrahlen betrifft. Die Analyse des Beugungsbildes ergab die triklone Symmetrie.

Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Im Verlauf der Strukturbestimmung erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) als zutreffend. Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Koeffizienten der Schwingungsauslenkung verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 3.2.4.1 dargestellt und die kristallographischen Daten sind in Tabellen 3.2.4.1 bis 3.2.4.5 angegeben.

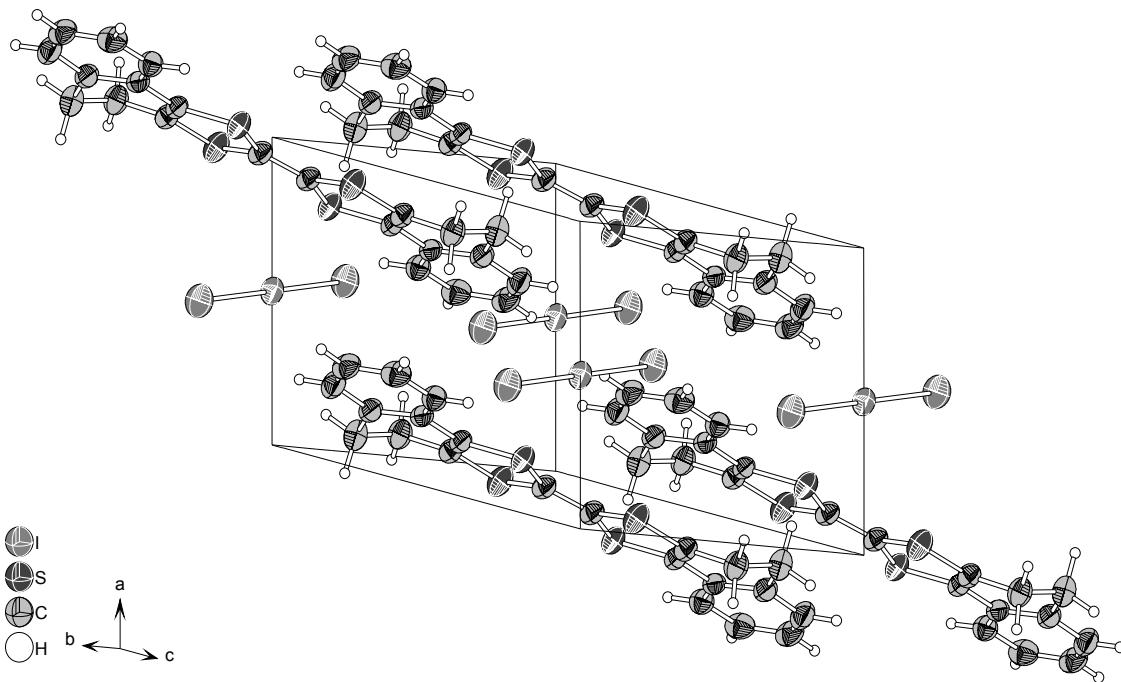


Abbildung 3.2.4.1: Elementarzelle von BDHNTTF-I₃. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Tabelle 3.2.4.1: Kristallographische Daten von (BDHNTTF)I₃.

Summenformel	C ₂₂ H ₁₆ I ₃ S ₄
Molmasse	789,346 g · mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 7,4503(1)$ Å $b = 9,0085(2)$ Å $c = 9,8431(2)$ Å $\alpha = 108,791(1)^\circ$ $\beta = 106,927(1)^\circ$ $\gamma = 91,296(1)^\circ$
Zellvolumen	593,36(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	2,209 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	4,311 mm ⁻¹
F(000)	371
Kristallgröße	0,480 · 0,410 · 0,185 mm ³
Messbereich	6,14 ≤ 2θ ≤ 59,88 °
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	19601
Zahl der unabhängigen Reflexe	3433 (R _{int} = 0,0574)
Beobachtete Reflexe (>2 σ)	2727
Vollständigkeit des Datensatzes	0,994
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	133
Goodness-of-fit auf F ²	1,023
Gütefaktoren für Reflexe I > 2 σ (I)	R ₁ = 0,0310 wR ₂ = 0,0743
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,867 wR ₂ = 0,0803
Max. und min. Restelektronendichte	+0,555 und -1.053 e Å ⁻³

Tabelle 3.2.4.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für (BDHNTTF)I₃. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	9709(4)	4482(3)	5306(3)	36(1)
C(2)	9137(4)	3161(3)	7124(3)	36(1)
C(3)	8556(4)	2017(3)	5745(3)	33(1)
C(4)	7805(3)	410(3)	5524(3)	34(1)
C(5)	6933(4)	-708(3)	4086(3)	40(1)
C(6)	6232(4)	-2205(4)	3951(4)	50(1)
C(7)	6367(4)	-2584(4)	5213(4)	51(1)
C(8)	7250(5)	-1488(4)	6641(4)	49(1)
C(9)	8005(4)	11(3)	6816(3)	39(1)
C(10)	9138(5)	1155(4)	8357(4)	49(1)
C(11)	9000(5)	2888(4)	8515(3)	44(1)
S(1)	9997(1)	4997(1)	7208(1)	45(1)
S(2)	8679(1)	2569(1)	4238(1)	38(1)
I(1)	4588(1)	3344(1)	712(1)	61(1)
I(2)	5000	0	0	42(1)

Tabelle 3.2.4.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für (BDHNTTF)I₃.

C(1)-C(1i)	1,385(5)	C(1)-S(2)	1,723(3)
C(1)-S(1)	1,723(3)	C(2)-C(3)	1,352(4)
C(2)-C(11)	1,498(4)	C(2)-S(1)	1,727(3)
C(3)-C(4)	1,465(3)	C(3)-S(2)	1,734(3)
C(4)-C(9)	1,399(4)	C(4)-C(5)	1,399(4)
C(5)-C(6)	1,385(4)	C(6)-C(7)	1,368(5)
C(7)-C(8)	1,387(5)	C(8)-C(9)	1,389(4)
C(9)-C(10)	1,511(4)	C(10)-C(11)	1,527(4)
I(2)-I(1)	2,9097(2)	I(2)-I(1ii)	2,9097(2)
C(1i)-C(1)-S(2)	122,8(3)	C(1i)-C(1)-S(1)	122,5(3)
S(2)-C(1)-S(1)	114,6(1)	C(3)-C(2)-C(11)	122,4(2)
C(3)-C(2)-S(1)	116,7(2)	C(11)-C(2)-S(1)	120,8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121,9(2)	C(2)-C(3)-S(2)	116,4(2)
C(4)-C(3)-S(2)	121,6(2)	C(9)-C(4)-C(5)	120,2(2)
C(9)-C(4)-C(3)	117,5(3)	C(5)-C(4)-C(3)	122,2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119,6(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120,4(3)
C(6)-C(7)-C(8)	120,3(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120,7(3)
C(8)-C(9)-C(4)	118,7(3)	C(8)-C(9)-C(10)	121,1(3)
C(4)-C(9)-C(10)	120,1(2)	C(9)-C(10)-C(11)	113,6(3)
C(2)-C(11)-C(10)	110,1(2)	I(1)-I(2)-I(1ii)	180,00(1)
C(1)-S(1)-C(2)	96,1(1)	C(1)-S(2)-C(3)	96,0(1)

i = 2-x,1-y,1-z

ii = 1-x,-y,-z

Tabelle 3.2.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für (BDHNTTF)I₃.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	36(1)	30(1)	44(2)	11(1)	17(1)	2(1)
C(2)	37(1)	31(1)	39(1)	11(1)	15(1)	2(1)
C(3)	33(1)	30(1)	40(1)	13(1)	17(1)	4(1)
C(4)	29(1)	29(1)	47(2)	14(1)	16(1)	5(1)
C(5)	39(1)	34(1)	47(2)	13(1)	13(1)	3(1)
C(6)	40(2)	33(2)	67(2)	9(2)	12(1)	-2(1)
C(7)	44(2)	32(2)	84(2)	23(2)	28(2)	4(1)
C(8)	54(2)	42(2)	70(2)	30(2)	33(2)	12(1)
C(9)	37(1)	35(1)	53(2)	19(1)	21(1)	8(1)
C(10)	59(2)	46(2)	47(2)	22(2)	19(2)	4(1)
C(11)	55(2)	41(2)	39(2)	13(1)	19(1)	4(1)
S(1)	60(1)	31(1)	43(1)	7(1)	21(1)	-4(1)
S(2)	47(1)	31(1)	38(1)	11(1)	17(1)	-2(1)
I(1)	67(1)	36(1)	79(1)	24(1)	21(1)	2(1)
I(2)	47(1)	39(1)	44(1)	18(1)	15(1)	2(1)

Tabelle 3.2.4.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	6824	-449	3227	48
H(2)	5667	-2956	2997	60
H(3)	5863	-3583	5111	61
H(4)	7338	-1760	7491	59
H(5)	10455	982	8554	59
H(6)	8700	934	9117	59
H(7)	7805	3168	8666	53
H(8)	10014	3555	9391	53

Die Kristallstruktur von $(\text{BDHNTTF})_3\text{I}_3$ ist aus einem kristallographisch unabhängigen $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkation und einem kristallographisch unabhängigen I_3^- -Anion aufgebaut. Um diese Struktur zu beschreiben, ist eine Analyse jeder kristallographisch unabhängigen Einheit und ihrer Umgebung notwendig.

Das $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkation ist in Abbildung 3.2.4.2 dargestellt. Seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 3.2.4.6 angegeben. Das S2-Atom des zentralen C_3S_2 -Ringes hat eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0242 Å. Das C9-Atom des Phenylringes hat eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0144 Å. Es gibt ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung, was die strenge Coplanarität der zentralen C_3S_2 -Ringe bedingt.

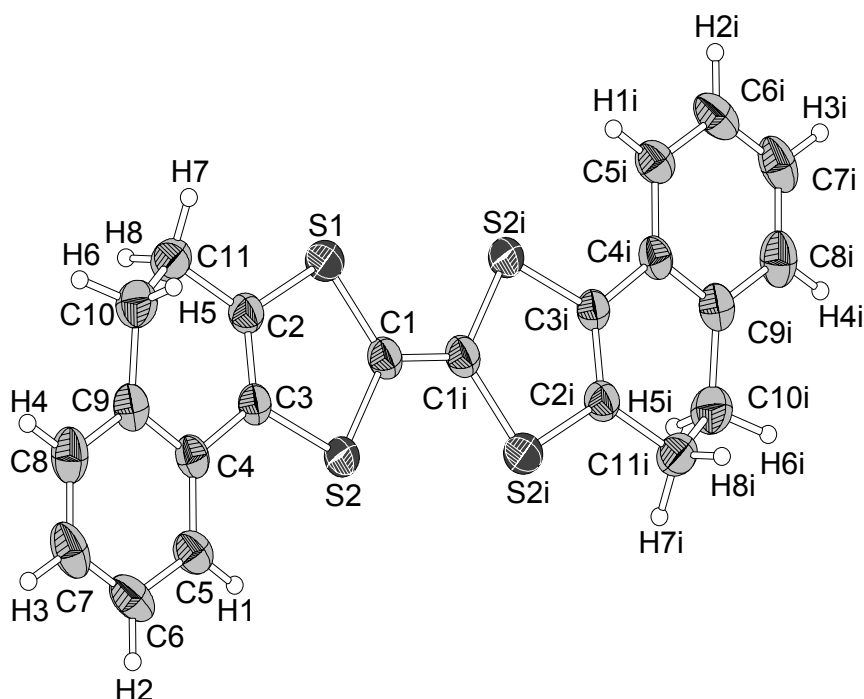


Abbildung 3.2.4.2: Darstellung des $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}(1)$ -Radikalkations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

- | | | | |
|-----|-----------------|-----|--------------------|
| I | $2-x, 1-y, 1-z$ | V | $1+x, 1+y, z$ |
| li | $1-x, -y, -z$ | Vi | $-1+x, -1+y, -1+z$ |
| lii | $2-x, -y, 1-z$ | Vii | $x, y, -1+z$ |
| lv | $1-x, -y, 1-z$ | | |

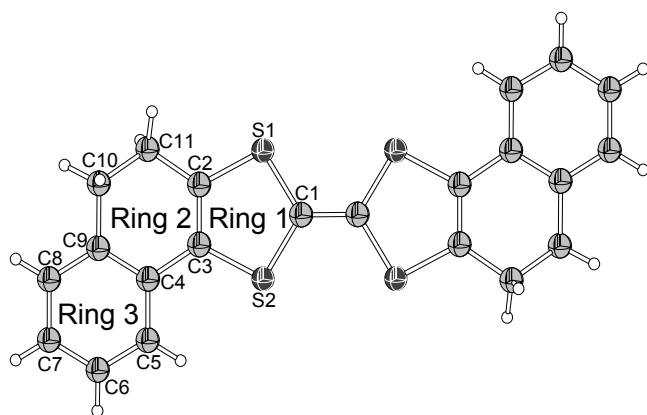
In Tabelle 3.2.4.6 sind die ausgewählten Bindungslängen des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations angegeben.

Tabelle 3.2.4.6: Ausgewählte Bindungslänge/ Å n für BDHNTTF^{•+}.

C1-C1i	1,385(5)		
C1-S1	1,723(3)	S1-C2	1,727(3)
C1-S2	1,723(3)	S2-C3	1,734(3)
		C2-C3	1,352(4)

Das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation besteht aus sechs Ringen in seiner Molekülstruktur bzw. drei Ringen in der kristallographisch unabhängigen Einheit. Die Interplanarwinkel zwischen den Ringen sind in Tabelle 3.2.4.7 angegeben. Die Ringe wurden als Ring 1, 2 und 3 gekennzeichnet.

Tabelle 3.2.4.7: Interplanarwinkel/ ° zwischen den drei Ringen in der asymmetrischen Einheit des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations.



Ringe 1 und 2	10,081
Ringe 1 und 3	9,535
Ringe 2 und 3	9,056

Das I₃⁻-Anion ist in Abbildung 3.2.4.3 dargestellt. Der I1-I2-Abstand beträgt 2,9097(2) Å und stimmt gut mit den Literaturwerten für symmetrische I₃⁻-Anionen (zwischen 2,90 und 2,94 Å) überein. Das Triiodidanion liegt mit dem I2-Atom auf einem Inversionszentrum und hat daher eine streng symmetrische Struktur der Punktgruppe *D*_{∞h}.

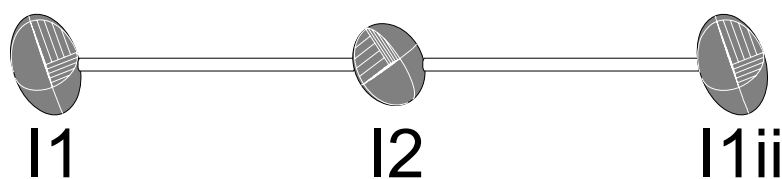


Abbildung 3.2.4.3: Darstellung des I₃⁻-Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

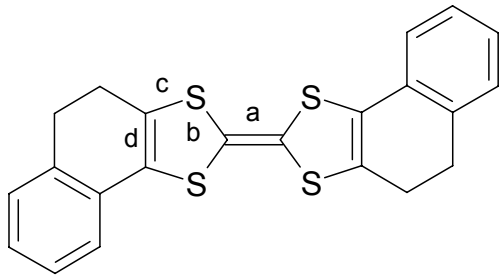
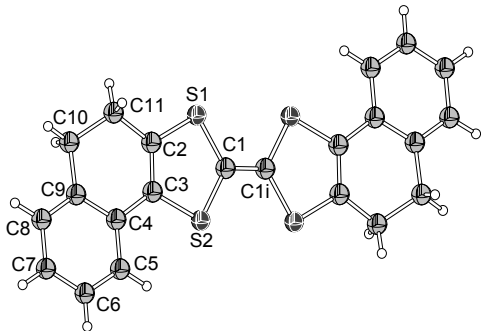
Die Struktur des I₃⁻-Anions hängt stark von den Wechselwirkungen mit den Kationen ab. Die Elektronendichte der Iod-Atome ist polarisierbar und wird durch die Wechselwirkung mit den Kationen stark beeinflusst. Durch diese Polarisierbarkeit kann ein Polyiodid-Ion sich an viele Umgebungen leicht anpassen [57]. Wenn die Umgebungen der endständigen I-Atome gleich sind, erreicht das Anion eine hohe Symmetrie. Eine Diskussion über symmetrische und unsymmetrische Triiodidanionen und den entsprechenden Vergleich mit Literaturdaten wurde bereits in Abschnitt 2.2.5 durchgeführt.

Die Diskussion der (BDHNTTF)₃-Struktur betrifft folgende wichtige Punkte: die Ladung, die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen und die Folge dieses Strukturmerkmals für die Eigenschaften dieser Verbindung.

Die Analyse intermolekularer Abstände erlaubt eine Ladungsabschätzung des Tetrathiafulvalenkations. In Tabelle 3.2.4.8 sind die Werte für die wichtigsten Bindungslängen des Kations angegeben. Durch Vergleich mit Literaturdaten ist es möglich, die BDHNTTF-Ladung abzuschätzen.

Aufgrund der Bindungslängen in der (BDHNTTF)₃-Struktur kann festgelegt werden, dass die Ladung von BDHNTTF +1 ist. In der Referenzverbindung, BDHNTTF•C₆₀•Toluen, liegt eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen BDHNTTF und C₆₀ vor. Diese Wechselwirkung ist so schwach, dass die Bindungslängen von BDHNTTF praktisch nicht beeinflusst werden. Zur Zeit gibt es keine andere Kristallstruktur dieses TTF-Derivats in der Literatur, aber die kritischen Bindungslängen für BDHNTTF•C₆₀•Toluen deuten das BDHNTTF in Neutralform an [23].

Tabelle 3.2.4.8: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von BDHNTTF-Verbindungen.*

	a	b	c	d	Lit.
BDHNTTF•C ₆₀ •Toluen	1,317	1,758	1,745	1,343	[23]
 OMTTF• ⁺ (BDHNTTF) ₃	1,385	1,723	1,731	1,352	**

* Die Werte für die C-C und C-S Bindungslängen sind gemittelt.

** Diese Arbeit

Der zweite wichtige Punkt betrifft die Wechselwirkung zwischen den Einheiten. Die Wechselwirkungen kommen zwischen Radikalkationen, zwischen Anionen und zwischen Radikalkationen und Anionen vor.

Das BDHNTTF•⁺-Radikalkation zeigt eine sehr interessante Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen des Zentralfragments und den Kohlenstoffatomen der Arylsubstituenten. In Abbildung 3.2.4.4 sind die ausgewählten Abstände zwischen S- und C-Atomen als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Abstände betragen S2····C7iii und S2iii····C7 = 3,571(1), S2····C8iii und S2iii····C8 = 3,466(1) und S2····C9iii und S2iii····C9 = 3,576(2) Å. Nur die S2····C8iii- und S2iii····C8-Abstand liegt unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (3,5 Å).

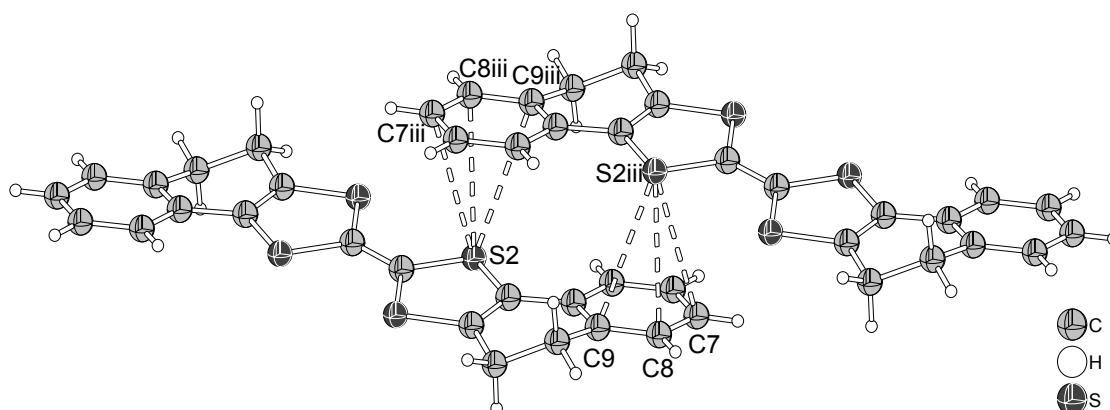


Abbildung 3.2.4.4: Darstellung der C····S-intermolekularen Abstände für das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation in der Struktur von BDHNTTF-I₃.

Die Folge dieser Wechselwirkung für die (BDHNTTF)₃-Struktur ist in Abbildung 3.2.4.5 dargestellt. Die BDHNTTF^{•+}-Einheiten bilden eine Kette. Die I₃⁻-Anionen liegen zwischen den Ketten, die aus den Radikalkationen gebildet werden.

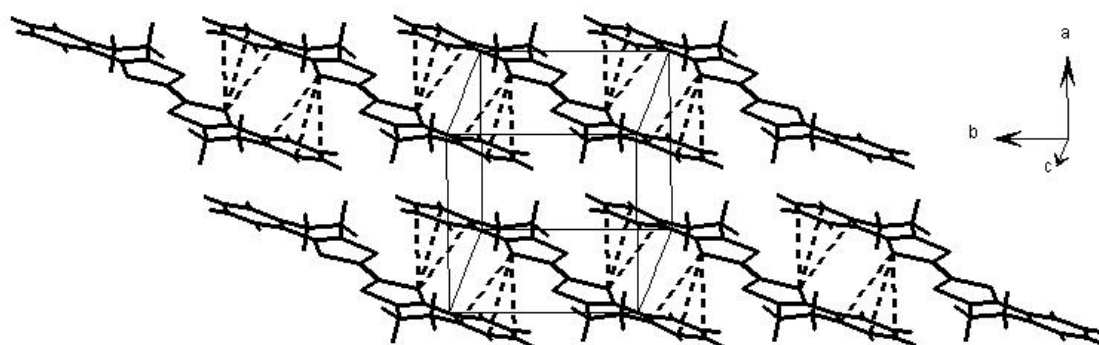


Abbildung 3.2.4.5: Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von BDHNTTF-I₃. Nur die BDHNTTF^{•+}-Radikalkationen sind dargestellt, die I₃⁻-Ionen wurden weggelassen.

In Abbildung 3.2.4.6 ist das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation mit seiner Umgebung dargestellt. Die S1····I1i und S1i····I1-Abstände betragen 3,956(3) und die H4····I1iv und H4i····I1v, 3,199(1) Å. Die Summe der van der Waals-Radien für diese Atome beträgt 3,78 und 3,07 Å. Dieses deutet auf schwache Wechselwirkungen hin, wobei keine von beiden dominant ist.

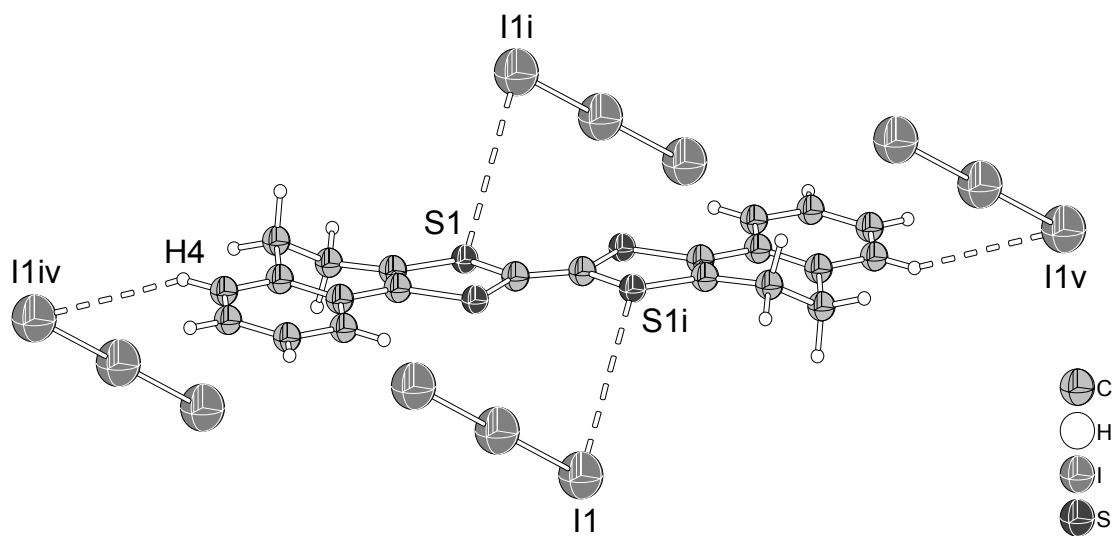


Abbildung 3.2.4.6: Darstellung der S \cdots I- und H \cdots I-Wechselwirkungen für das BDHNM TTF $^{\bullet+}$ -Radikalkation.

In Abbildung 3.2.4.7 sind die S \cdots I- und H \cdots I-Wechselwirkungen des I $_3^-$ -Anions gezeigt. Die ausgewählten Abstände betragen: S1i \cdots I1 und S1vi \cdots I1ii = 3,956(3) und H4iv \cdots I1 und H4vii \cdots I1ii = 3,199(1) Å. Beide Abstände liegen deutlich oberhalb der van der Waals-Grenzen.

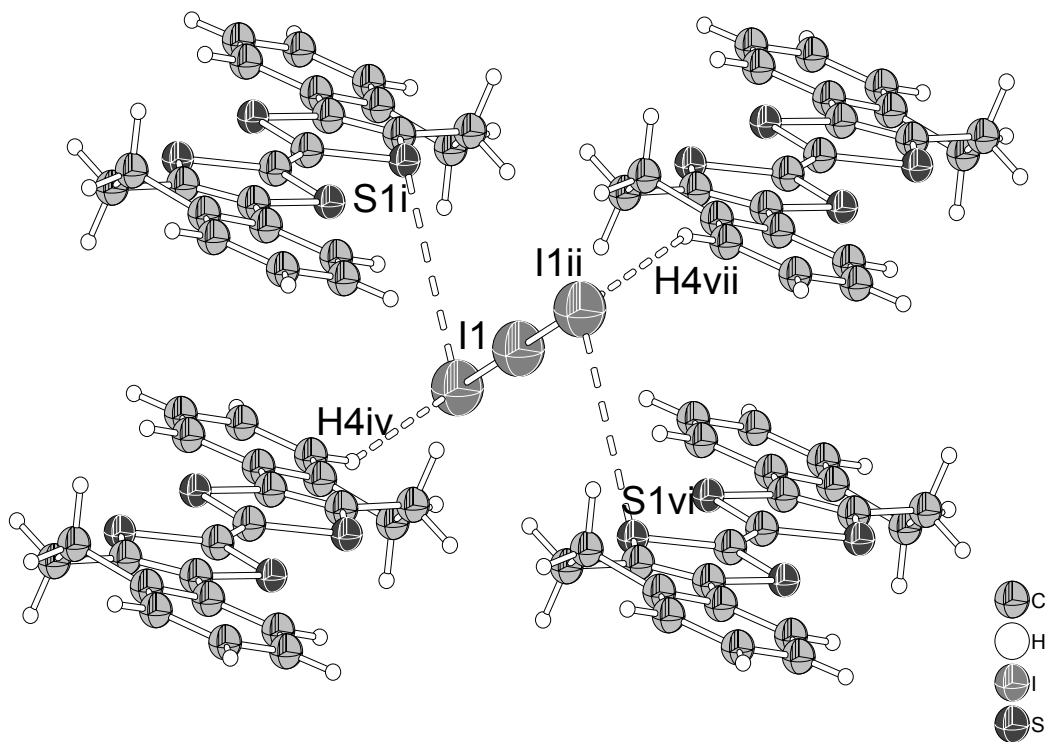


Abbildung 3.2.4.7: Darstellung der S \cdots I- und H \cdots I-Wechselwirkungen für das I $_3^-$ -Anion.

In der $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$ -Struktur beobachtet man, dass keine Wechselwirkung dominant ist. Es gibt keine S \cdots S-Wechselwirkung zwischen den Radikalkationen, die entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit ist. Es gibt eine schwache Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen des Zentralfragments und den Kohlenstoffatomen der Arylsubstituenten. Diese tragen zum strukturellen Aufbau bei, wobei sich organische Schichten von $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Einheiten mit anorganischen Schichten von I_3^- -Anionen abwechseln.

Im Vergleich zwischen den $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}/\text{I}_3^-$ - und $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}/\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Wechselwirkungen kann man feststellen, dass die Ersten überlegen sind. Sie sind schwächer als chemische Bindungen, verhindern aber eine starke $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}/\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Wechselwirkung und die Stapelung der Kationen.

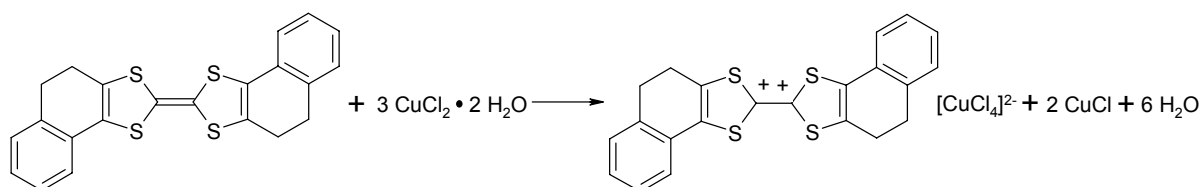
Die $\text{BDHNTTF}^{\bullet+}$ -Radikalkationen sind getrennt und eine Spinkopplung zueinander wurde nicht beobachtet, was eine Folge der zahlreichen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen ist.

3.3. BDHNTTF-Chlorocuprat: (BDHNTTF)[CuCl₄]

3.3.1. Synthese von (BDHNTTF)[CuCl₄]

BDHNTTF[CuCl₄] wurde durch eine Reaktion zwischen Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen und Kupfer(II)chlorid-Dihydrat in wasserfreiem Tetrahydrofuran und Acetonitril in einem Schlenkgefäß hergestellt. Die Reaktion erfolgte unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von CuCl₂·2H₂O verwendet.

0,1 g BDHNTTF ($2,4471 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. 0,6258 g CuCl₂·2H₂O ($3,6707 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden in 40 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die grüne CuCl₂·2H₂O-Lösung wurde in das Schlenkgefäß gegeben und mit der gelb-orange farbigen BDHNTTF-Lösung überschichtet. Durch Diffusion beider Lösungen beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Es ergaben sich mehrere Produkte, von denen nicht alle charakterisiert werden konnten. Die Reaktion erwies sich jedoch als reproduzierbar. In Gleichung 3.3.1.1 ist die Reaktionsgleichung für die Synthese von BDHNTTF[CuCl₄] dargestellt.



Gleichung 3.3.1.1: Reaktionsgleichung für die Synthese von BDHNTTF[CuCl₄].

BDHNTTF wird zum Dikation BDHNTTF²⁺ oxidiert und Cu(II) wird zu Cu(I) reduziert. Die Ausfällung von CuCl wurde nicht beobachtet. Offenbar ist die entstehende Cu(I)-Verbindung in CH₃CN/THF löslich [62]. Hierbei könnte es sich um einen Cu(I)-Komplex der Art [Cu(NCCH₃)_n]Cl handeln.

3.3.2. Einkristallstrukturanalyse von (BDHNTTF)[CuCl₄]

Die Kristalle von BDHNTTF[CuCl₄] sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen erwies sich als geeignet, was die Beugung von Röntgenstrahlung betrifft.

Die Messung der Beugungsintensitäten für die Strukturbestimmung wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Das Kristallsystem erwies sich als monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 3.3.2.1 und die kristallographisch unabhängigen Einheiten sind in Abbildung 3.3.2.2 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabellen 3.3.2.1 bis 3.3.2.5 angegeben.

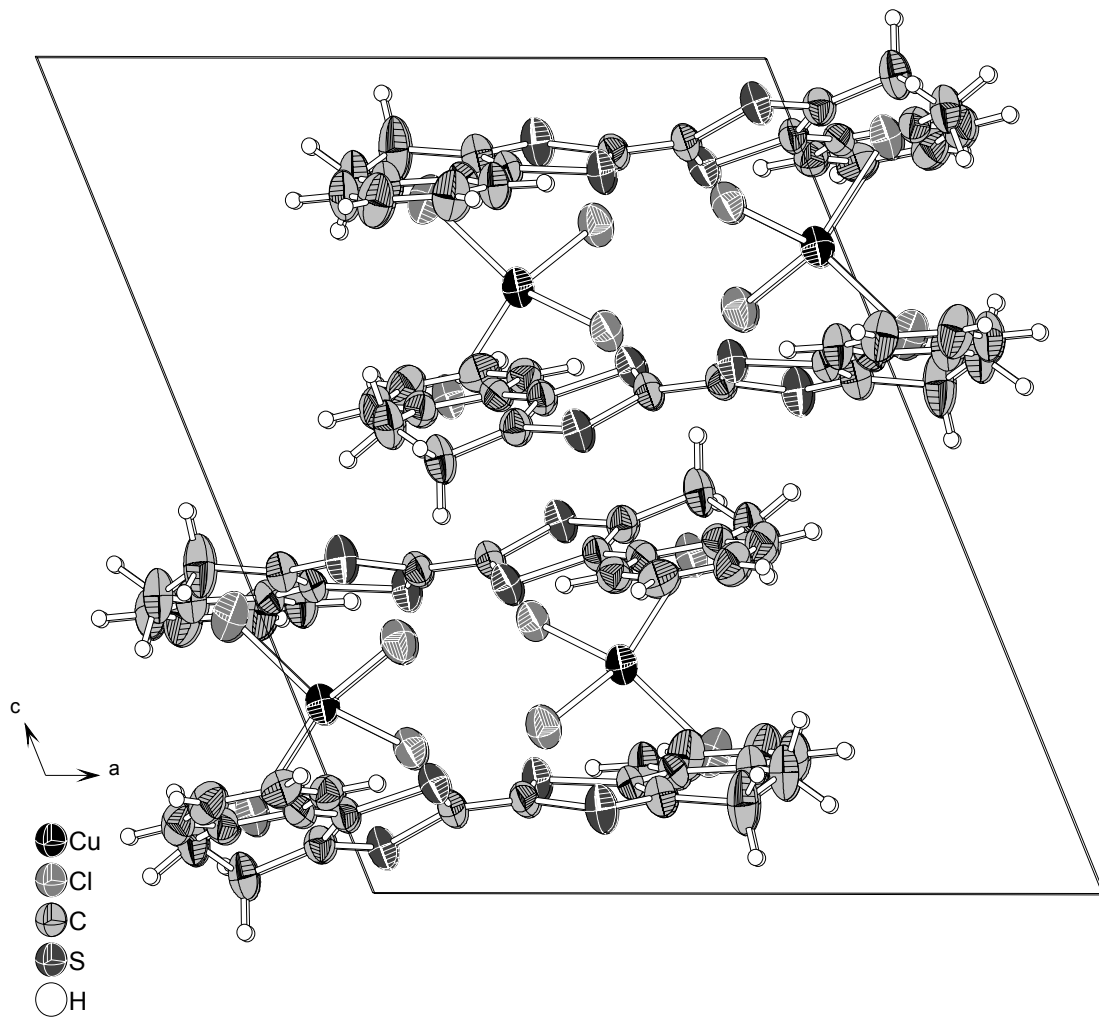


Abbildung 3.3.2.1: Elementarzelle von BDHNTFF[CuCl₄]. Die Darstellung ist vereinfacht. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 3.3.2.1: Kristallographische Daten von BDHNTFF[CuCl₄].

Summenformel	C ₂₂ H ₁₆ CuCl ₄ S ₄
Molmasse	613,992 g · mol ⁻¹
Temperatur	298(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13,2695(4) Å <i>b</i> = 12,4223(5) Å <i>c</i> = 15,4975(7) Å <i>β</i> = 113,440(1)°
Zellvolumen	2343,8(2) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	1,639 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,639 mm ⁻¹
F(000)	1168
Kristallgröße	0,140 · 0,130 · 0,05 mm ³
Messbereich	6,56 ≤ 2θ ≤ 52,74 °
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	9235
Zahl der unabhängigen Reflexe	4765 (R _{int} = 0,0580)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	2786
Vollständigkeit des Datensatzes	0,993
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	280
Goodness-of-fit auf F ²	1,093
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0670 wR ₂ = 0,1367
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,1333 wR ₂ = 0,1633
Max. und min. Restelektronendichte	+0,654 und -0,391 e Å ⁻³

Tabelle 3.3.2.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) für (BDHNTTF)[CuCl₄]. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2392(5)	3126(6)	3878(5)	46(2)
C(2)	3438(5)	2653(6)	3991(5)	46(2)
C(3)	5456(6)	2336(6)	4425(5)	46(2)
C(4)	4943(5)	1381(6)	4068(5)	44(2)
C(5)	5552(5)	400(6)	4031(5)	45(2)
C(6)	5066(6)	-603(6)	3812(5)	50(2)
C(7)	5663(7)	-1476(6)	3767(5)	57(2)
C(8)	6755(7)	-1363(7)	3944(6)	64(2)
C(9)	7273(7)	-371(7)	4187(6)	60(2)
C(10)	6673(6)	540(6)	4208(5)	49(2)
C(11)	7184(6)	1632(7)	4394(7)	65(2)
C(12)	6680(6)	2427(6)	4809(6)	61(2)
C(13)	855(5)	4406(6)	3679(5)	46(2)
C(14)	515(6)	3414(6)	3841(6)	52(2)
C(15)	-582(7)	3307(7)	3912(9)	87(3)
C(16)	-1311(7)	4159(7)	3553(7)	73(3)
C(17)	-891(6)	5252(6)	3491(6)	57(2)
C(18)	-1531(7)	6160(7)	3344(7)	70(3)
C(19)	-1121(8)	7174(7)	3285(7)	78(3)
C(20)	-55(7)	7290(7)	3342(7)	70(2)
C(21)	581(6)	6387(6)	3465(6)	57(2)
C(22)	200(5)	5381(6)	3541(5)	44(2)
Cu(1)	337(1)	307(1)	2257(1)	52(1)
Cl(1)	1746(2)	-818(2)	3005(2)	63(1)
Cl(2)	1310(2)	1438(2)	1734(1)	57(1)
Cl(3)	-1226(2)	285(2)	945(2)	65(1)
Cl(4)	-429(2)	384(2)	3305(2)	83(1)
S(1)	1397(2)	2384(2)	3991(2)	61(1)
S(2)	2125(1)	4435(2)	3639(2)	54(1)
S(3)	4620(1)	3359(2)	4463(2)	51(1)
S(4)	3543(1)	1369(2)	3700(2)	52(1)

Tabelle 3.3.2.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für (BDHNTTF)[CuCl₄].

C(1)-C(2)	1,452(9)	C(1)-S(2)	1,674(8)
C(1)-S(1)	1,676(7)	C(2)-S(4)	1,679(7)
C(2)-S(3)	1,688(7)	C(3)-C(4)	1,371(9)
C(3)-C(12)	1,494(9)	C(3)-S(3)	1,703(7)
C(4)-C(5)	1,475(1)	C(4)-S(4)	1,713(6)
C(5)-C(6)	1,382(1)	C(5)-C(10)	1,413(9)
C(6)-C(7)	1,360(1)	C(7)-C(8)	1,371(1)
C(8)-C(9)	1,387(1)	C(9)-C(10)	1,391(1)
C(10)-C(11)	1,493(1)	C(11)-C(12)	1,476(1)
C(13)-C(14)	1,369(1)	C(13)-C(22)	1,457(1)
C(13)-S(2)	1,710(7)	C(14)-C(15)	1,509(1)
C(14)-S(1)	1,686(8)	C(15)-C(16)	1,392(1)
C(16)-C(17)	1,486(1)	C(17)-C(18)	1,376(1)
C(17)-C(22)	1,427(9)	C(18)-C(19)	1,389(1)
C(19)-C(20)	1,389(1)	C(20)-C(21)	1,372(1)
C(21)-C(22)	1,370(1)	Cu(1)-Cl(4)	2,236(3)
Cu(1)-Cl(1)	2,251(2)	Cu(1)-Cl(3)	2,255(2)
Cu(1)-Cl(2)	2,265(2)		
C(2)-C(1)-S(2)	121,9(5)	C(2)-C(1)-S(1)	121,3(6)
S(2)-C(1)-S(1)	116,8(4)	C(1)-C(2)-S(4)	122,0(5)
C(1)-C(2)-S(3)	121,3(6)	S(4)-C(2)-S(3)	116,7(4)
C(4)-C(3)-C(12)	120,8(6)	C(4)-C(3)-S(3)	115,7(5)
C(12)-C(3)-S(3)	123,3(6)	C(3)-C(4)-C(5)	122,6(6)
C(3)-C(4)-S(4)	116,2(5)	C(5)-C(4)-S(4)	121,2(5)
C(6)-C(5)-C(10)	120,7(7)	C(6)-C(5)-C(4)	123,0(6)
C(10)-C(5)-C(4)	116,2(6)	C(7)-C(6)-C(5)	120,4(7)
C(6)-C(7)-C(8)	119,9(8)	C(7)-C(8)-C(9)	121,0(8)
C(8)-C(9)-C(10)	120,2(7)	C(9)-C(10)-C(5)	117,6(7)
C(9)-C(10)-C(11)	121,6(7)	C(5)-C(10)-C(11)	120,7(7)
C(12)-C(11)-C(10)	116,3(7)	C(11)-C(12)-C(3)	112,6(7)
C(14)-C(13)-C(22)	123,7(6)	C(14)-C(13)-S(2)	115,3(6)

C(22)-C(13)-S(2)	121,0(6)	C(13)-C(14)-C(15)	119,4(7)
C(13)-C(14)-S(1)	116,5(5)	C(15)-C(14)-S(1)	124,1(6)
C(16)-C(15)-C(14)	116,1(7)	C(15)-C(16)-C(17)	120,2(7)
C(18)-C(17)-C(22)	117,6(7)	C(18)-C(17)-C(16)	122,5(7)
C(22)-C(17)-C(16)	119,8(7)	C(17)-C(18)-C(19)	121,4(7)
C(18)-C(19)-C(20)	120,4(8)	C(21)-C(20)-C(19)	118,6(8)
C(22)-C(21)-C(20)	122,0(7)	C(21)-C(22)-C(17)	119,9(7)
C(21)-C(22)-C(13)	123,5(6)	C(17)-C(22)-C(13)	116,6(6)
Cl(4)-Cu(1)-Cl(1)	100,1(1)	Cl(4)-Cu(1)-Cl(3)	97,72(9)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	137,28(9)	Cl(4)-Cu(1)-Cl(2)	136,24(1)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	95,45(8)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(2)	97,81(8)
C(1)-S(1)-C(14)	95,8(4)	C(1)-S(2)-C(13)	95,5(4)
C(2)-S(3)-C(3)	95,9(4)	C(2)-S(4)-C(4)	95,5(3)

**Tabelle 3.3.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für
(BDHNTTF)[CuCl₄].**

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	35(4)	52(4)	48(4)	-5(4)	13(3)	-4(3)
C(2)	32(3)	49(4)	54(5)	5(4)	14(3)	0(3)
C(3)	43(4)	43(4)	53(4)	-4(4)	21(4)	0(3)
C(4)	34(3)	49(4)	48(4)	0(4)	16(3)	-3(3)
C(5)	39(4)	51(4)	41(4)	-3(4)	12(3)	1(3)
C(6)	52(4)	51(5)	49(4)	-3(4)	21(4)	-3(4)
C(7)	75(6)	44(5)	56(5)	-5(4)	29(4)	-1(4)
C(8)	73(6)	57(5)	73(6)	2(5)	40(5)	16(5)
C(9)	55(5)	58(5)	72(6)	2(5)	32(4)	16(4)
C(10)	46(4)	51(4)	50(4)	2(4)	20(4)	0(4)
C(11)	43(4)	63(5)	91(7)	-11(5)	29(4)	-8(4)
C(12)	39(4)	54(5)	90(6)	3(5)	25(4)	-5(4)
C(13)	30(3)	60(5)	44(4)	3(4)	12(3)	2(3)
C(14)	43(4)	50(5)	63(5)	-3(4)	20(4)	-1(4)
C(15)	57(5)	59(6)	159(10)	22(6)	59(6)	0(5)
C(16)	48(5)	64(6)	117(8)	0(6)	43(5)	-2(4)
C(17)	44(4)	54(5)	74(6)	0(4)	26(4)	0(4)
C(18)	45(5)	73(6)	99(7)	16(5)	36(5)	6(4)
C(19)	77(6)	59(6)	114(8)	14(6)	56(6)	17(5)
C(20)	74(6)	47(5)	101(7)	14(5)	47(6)	3(4)
C(21)	45(4)	48(5)	82(6)	2(4)	29(4)	-2(4)
C(22)	35(3)	45(4)	46(4)	-2(4)	10(3)	-5(3)
Cu(1)	43(1)	50(1)	63(1)	3(1)	20(1)	0(1)
Cl(1)	51(1)	60(1)	74(1)	17(1)	20(1)	4(1)
Cl(2)	44(1)	57(1)	65(1)	13(1)	17(1)	1(1)
Cl(3)	42(1)	73(1)	75(1)	-2(1)	19(1)	-3(1)
Cl(4)	79(2)	93(2)	95(2)	-2(2)	53(1)	-3(1)
S(1)	45(1)	48(1)	91(2)	4(1)	30(1)	-1(1)
S(2)	36(1)	53(1)	73(1)	5(1)	22(1)	0(1)
S(3)	36(1)	44(1)	69(1)	-3(1)	16(1)	-1(1)
S(4)	34(1)	50(1)	64(1)	-7(1)	12(1)	-3(1)

Tabelle 3.3.2.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von (BDHNTTF)[CuCl₄].

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	4326	-682	3695	60
H(2)	5330	-2148	3617	69
H(3)	7155	-1960	3900	77
H(4)	8023	-315	4336	72
H(5)	7951	1554	4812	78
H(6)	7161	1921	3805	78
H(7)	6973	2325	5485	73
H(8)	6878	3146	4688	73
H(9)	-933	2655	3586	104
H(10)	-452	3216	4569	104
H(11)	-1741	4217	3931	88
H(12)	-1815	3958	2924	88
H(13)	-2255	6094	3284	84
H(14)	-1563	7778	3207	93
H(15)	221	7967	3298	84
H(16)	1293	6459	3499	69

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von BDHNTTF[CuCl₄] enthält ein kristallographisch unabhängiges BDHNTTF²⁺-Dikation und ein kristallographisch unabhängiges [CuCl₄]²⁻-Anion. Um diese Struktur zu beschreiben, ist eine Analyse jeder kristallographisch unabhängigen Einheit und ihrer Umgebung notwendig.

Das BDHNTTF²⁺-Dikation ist in Abbildung 3.3.2.2 dargestellt und seine wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 3.3.2.6 angegeben. Das BDHNTTF²⁺-Dikation ist kristallographisch unabhängig und weist keine Symmetrieoperation auf.

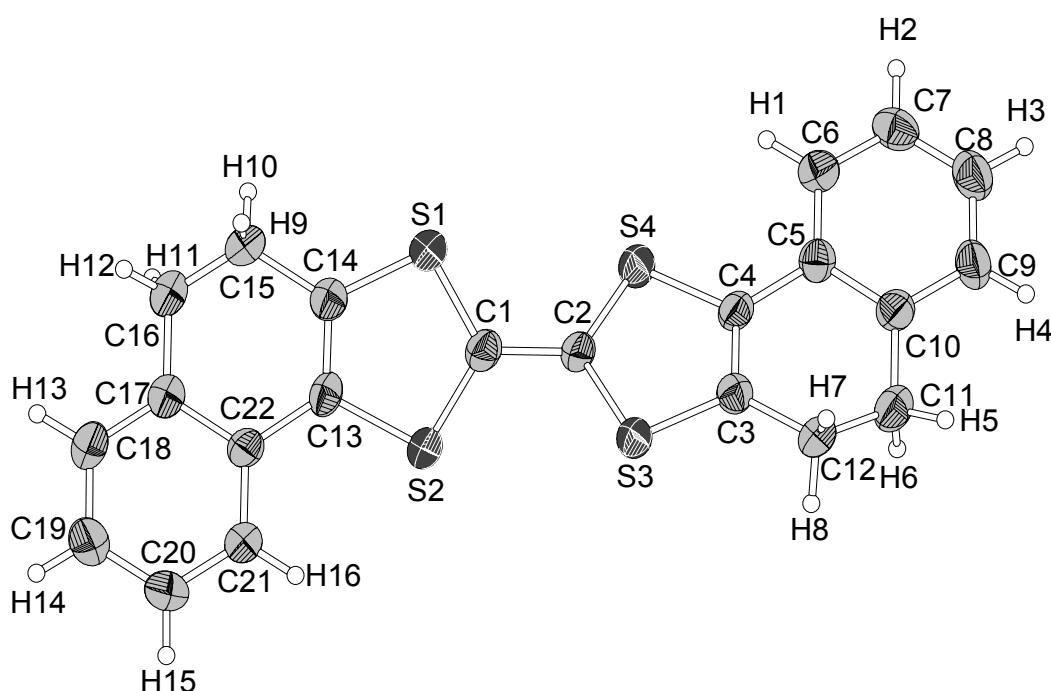


Abbildung 3.3.2.2: Darstellung des BDHNTTF²⁺-Dikations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 3.3.2.6: Ausgewählte Bindungslänge/ Å n für BDHNTTF²⁺.

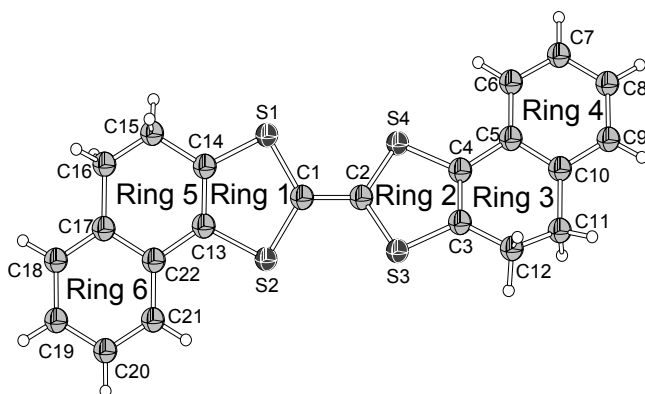
C1-C2	1,452(9)		
C2-S3	1,688(7)	S3-C3	1,703(7)
C2-S4	1,679(7)	S4-C4	1,713(6)
C1-S1	1,676(7)	S1-C14	1,686(8)
C1-S2	1,674(8)	S2-C13	1,710(7)
		C3-C4	1,371(9)
		C13-C14	1,369(1)

Das BDHNTTF²⁺-Dikation hat sechs Ringe in seiner Struktur. Um die Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Ringe zu zeigen, werden die Ringe von 1 bis 6 nummeriert (Tabelle 3.3.2.7). Diese Nummerierung wird ebenfalls für die Bestimmung der maximalen Auslenkungen von der besten Ebene durch alle Atome der entsprechenden Ringe verwendet. Die Auslenkungs- und Winkelwerte für die Ringe des BDHNTTF²⁺-Dikations sind in Tabelle 3.3.2.7 und 3.3.2.8 angegeben. Da die Ringe 3 und 5 aliphatische Ringe sind, ist, bedingt durch die Nichtplanarität, eine Berechnung der Auslenkung von den besten Ebenen nicht sinnvoll und wurde hier weggelassen.

Tabelle 3.3.2.7: Maximale Auslenkungen/ Å von der besten Ebene durch alle Atome der entsprechenden Ringe des BDHNTTF²⁺-Dikations*.

Ringe	Atom	Auslenkungen/ Å
Ring 1	C1	0,0341
Ring 2	C4	0,0076
Ring 4	C9	0,0208
Ring 6	C18	0,0147

Tabelle 3.3.2.8: Winkel/ ° zwischen den besten Ebenen durch die Ringe des BDHNTTF²⁺-Dikations.



Ringe 1 und 2	32,759
Ringe 1 und 6	6,365
Ringe 2 und 4	9,835

*Die entsprechenden Werte für Ring 3 und 5 können nicht sinnvoll angegeben werden, da diese Ringe an der Bindungen C11-C12 und C15-C16 aliphatisch sind und deshalb stark von der Planarität abweichen.

Das BDHNTTF²⁺-Dikation zeigt ein strukturelles Merkmal, das charakteristisch für TTF-Dikationen und seiner Derivate ist. Die zwei C₃S₂-Ringe im C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment sind nicht coplanar und schließen einen Interplanarwinkel von 32,76° ein. Eine so große Abweichung von der Coplanarität ist in einem Dikation möglich, weil die Elektronendichte in der C-C-Zentralbindung kleiner wird und der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffatomen nahe der Länge einer C-C-Einfachbindung ist. Da die C-C-Zentralbindung keine Doppelbindung mehr ist, weil die π-Orbitale der C-C-Bindung durch die Oxidation geleert sind, ist eine freie Rotation um diese Bindung möglich. Die Größe des Interplanarwinkels wird von der Umgebung des Dikations abhängig. Zum Vergleich zeigt das Monokation in BDHNTTF-I₃ die zwei C₃S₂-Ringe im C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment in einer Ebene. Dort liegt ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations vor, was die strenge Coplanarität der beiden zentralen C₃S₂-Ringe bedingt.

Das [CuCl₄]²⁻-Anion ist kristallographisch unabhängig und weist keine Symmetrieoperation auf. Es handelt sich um einen Koordinationskomplex mit einer verzerrt-tetraedrischen Struktur.

Das [CuCl₄]²⁻-Anion ist in Abbildung 3.3.2.3 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel dieses Anions sowohl die entsprechenden Parameter von vier anderen [CuCl₄]²⁻-Anionen der verschiedenen Verbindungen werden in Tabelle 3.3.2.9 angegeben.

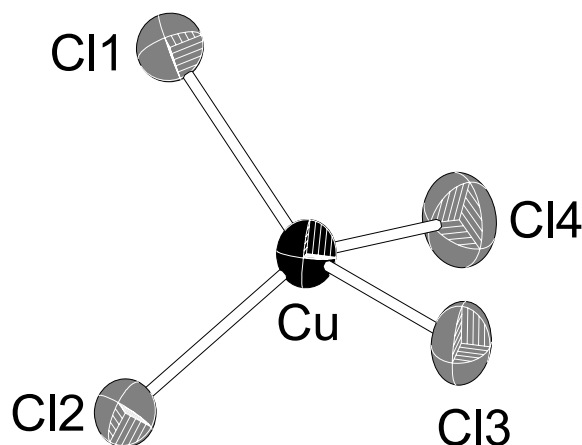
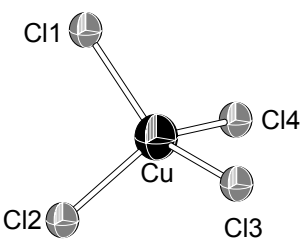
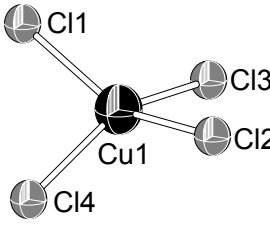
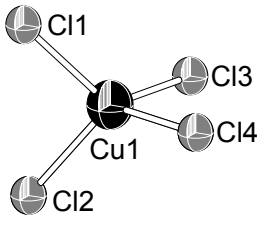
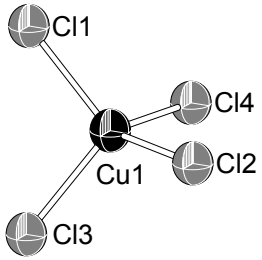
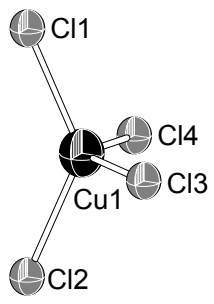


Abbildung 3.3.2.3: Darstellung des [CuCl₄]²⁻-Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 3.3.2.9: Bindungslängen/ Å und –winkel/ ° von $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Anionen in verschiedenen Verbindungen.

$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Anion	Bindungslängen/ Å		Bindungswinkel/ °	
 <p>Diese Arbeit</p>	Cu-Cl1	2,251(2)	Cl1-Cu-Cl2	95,45(8)
	Cu-Cl2	2,265(2)	Cl1-Cu-Cl3	137,28(9)
	Cu-Cl3	2,255(2)	Cl1-Cu-Cl4	100,1(1)
	Cu-Cl4	2,236(3)	Cl2-Cu-Cl3	97,81(8)
			Cl2-Cu-Cl4	136,24(1)
			Cl3-Cu-Cl4	97,73(9)
 <p>BEDT-TTF$[\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [63]</p>	Cu-Cl1	2,24(2)	Cl1-Cu-Cl2	149,87(5)
	Cu-Cl2	2,24(3)	Cl1-Cu-Cl3	93,98(7)
	Cu-Cl3	2,26(2)	Cl1-Cu-Cl4	93,76(5)
	Cu-Cl4	2,26(2)	Cl2-Cu-Cl3	95,21(6)
			Cl2-Cu-Cl4	92,38(5)
			Cl3-Cu-Cl4	150,17(7)
 <p>$(\text{TMA})_2[\text{CuCl}_4]$ [64]</p>	Cu-Cl1	2,250(3)	Cl1-Cu-Cl2	100,02(3)
	Cu-Cl2	2,190(2)	Cl1-Cu-Cl3	131,95(6)
	Cu-Cl3	2,224(2)	Cl1-Cu-Cl4	100,02(3)
	Cu-Cl4	2,190(2)	Cl2-Cu-Cl3	101,29(3)
			Cl2-Cu-Cl4	125,96(2)
			Cl3-Cu-Cl4	101,29(3)
 <p>$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ [65]</p>	Cu-Cl1	2,222(1)	Cl1-Cu-Cl2	131,33(1)
	Cu-Cl2	2,245(1)	Cl1-Cu-Cl3	99,58(1)
	Cu-Cl3	2,228(1)	Cl1-Cu-Cl4	99,58(1)
	Cu-Cl4	2,228(1)	Cl2-Cu-Cl3	101,67(1)
			Cl2-Cu-Cl4	101,67(1)
			Cl3-Cu-Cl4	126,79(1)
 <p>$(\text{TPP})_2[\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [66]</p>	Cu-Cl1	2,247(1)	Cl1-Cu-Cl2	129,95(1)
	Cu-Cl2	2,22(1)	Cl1-Cu-Cl3	105,30(1)
	Cu-Cl3	2,252(3)	Cl1-Cu-Cl4	100,12(1)
	Cu-Cl4	2,244(6)	Cl2-Cu-Cl3	98,03(1)
			Cl2-Cu-Cl4	99,58(1)
			Cl3-Cu-Cl4	127,49(1)

TMA = Tetramethylammonium
 TPP = Tetraphenylphosphonium

In den CuCl_4 -Tetraedern sind die Cu-Cl-Bindungslängen in allen Fällen nur wenig verschieden. Sie schwanken zwischen 2,19 und 2,27 Å. Die Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel zeigen dagegen deutliche Unterschiede. Alle Ionen weichen deutlich von der regulären tetraedrischen Struktur ab. Die Aufweitung der Tetraederwinkel beträgt bis zu 40° . Typisch ist, dass in den verzerrten Molekülen andere Winkel deutlich kleiner als 109° sind. Es werden Cl-Cu-Cl-Winkel bis hinab zu 92° beobachtet. Diese Verzerrungen lassen sich mit der Stauchung der Tetraeder entlang einer zweizähligen Drehachse, also entlang zweier gegenüberliegender Kanten erklären. Diese Stauchung ist eine Folge des Jahn-Teller-Effekts, der im tetraedrischen Ligandenfeld bei der Elektronenkonfiguration d^9 des zweiwertigen Kupfers auftritt [57]. In Abbildung 3.3.2.4 sind die d-Orbital-Aufspaltungen für regulär tetraedrische und verzerrt tetraedrische d^9 -Komplexe vereinfacht dargestellt. Die quadratische-planar Koordination lässt sich als Extremfall der Verzerrung eines tetraedrischen Komplexes auffassen [67].

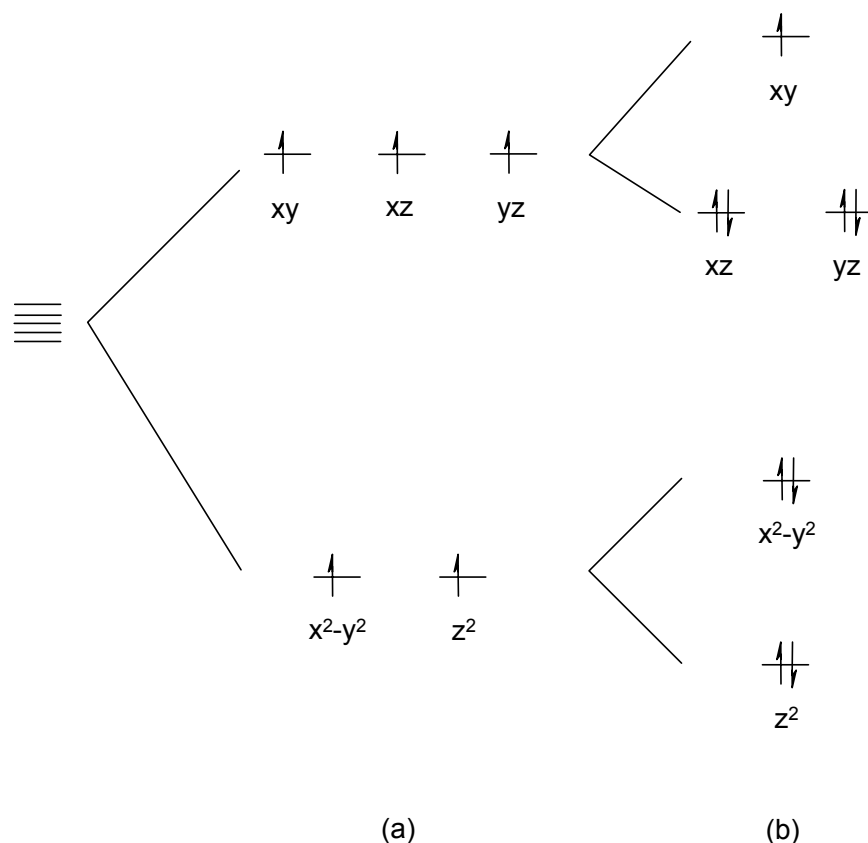


Abbildung 3.3.2.4: Die d-Orbital-Aufspaltung für einen (a) regulär tetraedrischen und (b) einen gestauchten tetraedrischen d^9 -Komplex.

Sind die Kationen TTF-Derivate, wie bei BDHNTTF[CuCl₄] und BEDT-TTF[CuCl₄]•H₂O, ist eine relativ starke Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen möglich. Die positive Ladung der Kationen ist auf das S₂C=CS₂-Zentralfragment lokalisiert und viele Schwefel-Chlor-Wechselwirkungen sind möglich. Deswegen können die TTF-Kationen die Struktur des [CuCl₄]²⁻-Anions stärker beeinflussen. Dies wird tatsächlich beobachtet. Die Unterschiede innerhalb der Cu-Cl-Bindungslängen und der Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel sind bei BDHNTTF[CuCl₄] und BEDT-TTF[CuCl₄]•H₂O grösser als bei den anderen Beispielen.

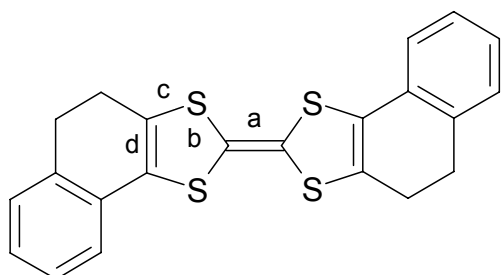
Die Diskussion der Struktur von BDHNTTF[CuCl₄] betrifft folgende wichtige Punkte: die Ladung des BDHNTTF und die Wechselwirkung zwischen den kationischen und anionischen Einheiten.

Die Bindungslängen im C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment erlauben eine Ladungsabschätzung des Tetrathiafulvalenderivates. In Tabelle 3.3.2.10 sind die Werte für die wichtigsten Bindungslängen von BDHNTTF enthalten.

Die Bindungslängen im C₂S₂C=CS₂C₂-Zentralfragment des BDHNTTF-Ions in dieser Struktur unterscheiden sich eindeutig von denen des BDHNTTF in den Verbindungen BDHNTTF•C₆₀•Toluen und (BDHNTTF^{•+})₃⁻. Das ist insbesondere deutlich für die Länge der zentralen C=C-Bindung. Bei TTF-Dikationen sind die C-C-Abstände im S₂C=CS₂-Zentralfragment stets größer als 1,42 Å. Es gibt keine BDHNTTF-Dikationen in der Fachliteratur, welche als Referenz dienen könnten. Aber man kann die gefundenen Bindungslängen mit denen anderer TTF-Derivate vergleichen, wie z.B. mit TMTTF (Tabelle 2.3.2.9). Das TMTTF²⁺-Dikation in der Struktur von TMTTF(ClO₄)₂ zeigt eine C-C-Bindungslänge von 1,452 Å im S₂C=CS₂-Zentralfragment.

Dem Kation in der BDHNTTF[CuCl₄]-Struktur kann daher eindeutig die Ladung +2 zugeordnet werden. Dies wird unterstützt durch die eindeutige Ladung des Anions. Das [CuCl₄]-Ion hat sicherlich die Ladung -2 und enthält zweiwertiges Kupfer. Eine (BDHNTTF)^{•+}[CuCl₄]⁻-Ladungsverteilung würde bedeuten, dass Kupfer in der Oxidationstufe +3 vorliegen müsste, was ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 3.3.2.10: Wichtige Bindungslängen/ Å für die Ladungsabschätzung von BDHNTTF-Verbindungen.*

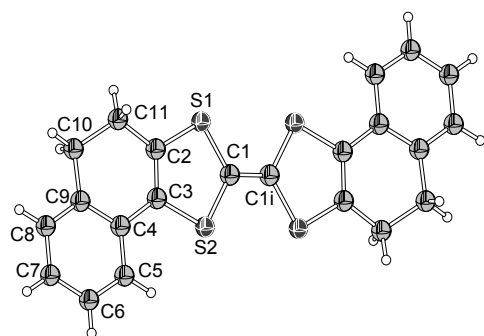


a b c d Lit.

BDHNTTF

1,317(6) 1,758(2) 1,745(2) 1,343(4) [23]

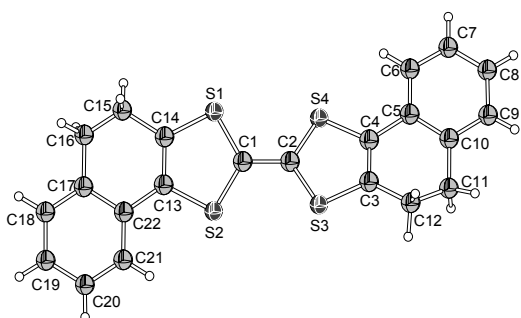
BDHNTTF•C₆₀•Toluen



1,385 1,723 1,731 1,352 **

BDHNTTF^{•+}

(BDHNTTF)₃



1,452 1,679 1,703 1,370 **

BDHNTTF²⁺

BDHNTTF[CuCl₄]

*Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungslängen sind gemittelt.

**Diese Arbeit

Der zweite wichtige Punkt der Strukturdiskussion betrifft die Wechselwirkung zwischen kationischen und anionischen Einheiten. Die Wechselwirkungen treten zwischen den Dikationen, zwischen Anionen und zwischen Dikationen und Anionen auf.

Das BDHNTTF^{2+} -Dikation bildet schwach verknüpfte Dimere, die in Abbildungen 3.3.2.5 und 3.3.2.6 dargestellt sind. Zwischen den zwei benachbarten Dikationen gibt es jeweils ein Inversionszentrum. Die $\text{C8}\cdots\text{S1i}$ - und $\text{C8i}\cdots\text{S1}$ -Abstände betragen $3,409(4)$ Å und ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die Summe der van der Waals-Radien für Kohlenstoff- und Schwefelatom beträgt $3,55$ Å.

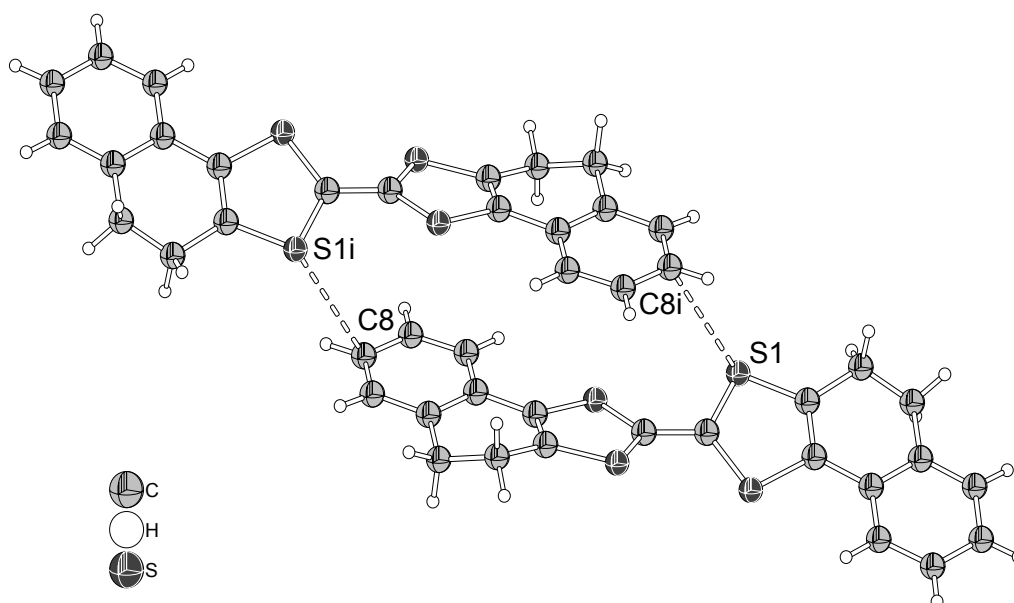


Abbildung 3.3.2.5: Darstellung der $(\text{BDHNTTF}^{2+})_2$ -Dimere.

Indices für ausgewählte Symmetrieoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

- | | | | |
|-----|-----------------------|----|-------------------------|
| i | $1-x, -y, 1-z$ | iv | $x, 1+y, z$ |
| ii | $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ | v | $0,5-x, -0,5+y, 0,5-z$ |
| iii | $0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ | vi | $-0,5+x, 0,5-y, -0,5+z$ |

Diese Kontakte zwischen Schwefelatomen des $S_2C=CS_2$ -Zentralfragments und einem Kohlenstoffatom des aromatischen Rings wurden bei diesen TTF-Derivat erstmals beobachtet. Der $C8 \cdots S1$ -Abstand zwischen einem π -elektronenreichen Ring und einem $S_2C=CS_2$ -Fragment mit zwei lokalisierten positiven Ladungen hat einen Einfluss auf die Rotationskonformation der C_3S_2 -Ringe in den TTF-Molekülen. Dieser Kontakt stabilisiert den Interplanarwinkel zwischen den beiden verdrehten C_3S_2 -Ringen in der gefundenen Konformation.

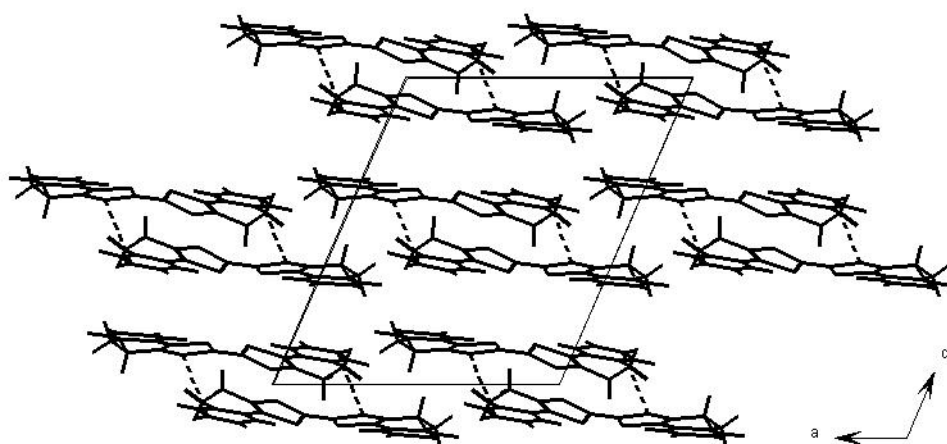


Abbildung 3.3.2.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $BDHNTTF[CuCl_4]$. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt nur die $BDHNTTF^{2+}$ -Dikationen.

In Abbildung 3.3.2.7 ist das $BDHNTTF^{2+}$ -Dikation mit seinen $S \cdots Cl$ -Kontakten dargestellt. Die ausgewählten Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die ausgewählten $S \cdots Cl$ -Abstände sind kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Chlor (3,5 Å).

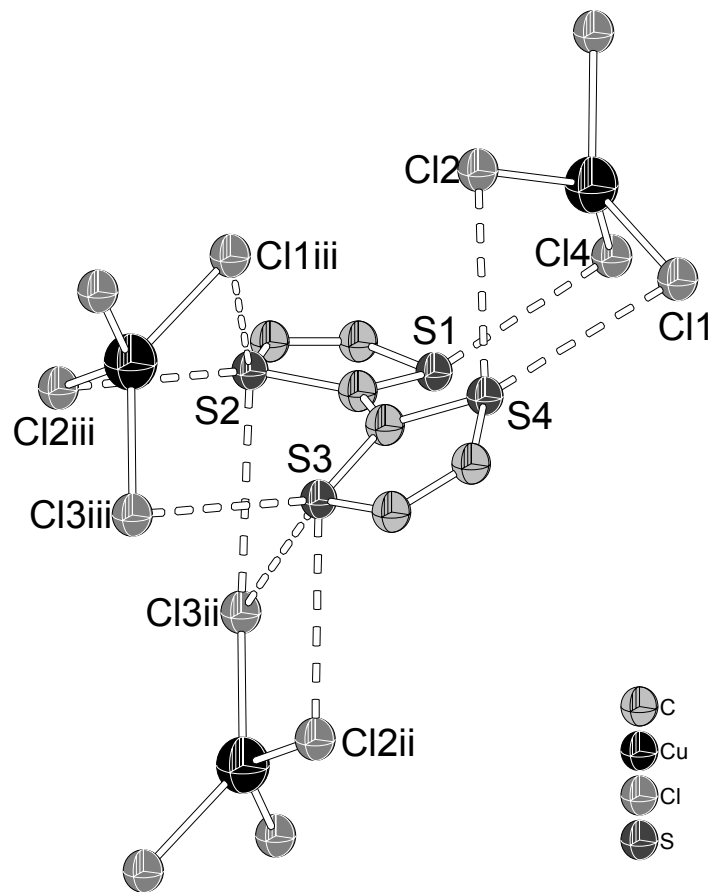


Abbildung 3.3.2.7: Darstellung der S \cdots Cl-Kontakte des BDHNTTF $^{2+}$ -Dikations. Das BDHNTTF $^{2+}$ -Dikation ist vereinfacht dargestellt. Die S \cdots Cl-Abstände betragen: S1 \cdots Cl4 = 3,336(1), S2 \cdots Cl1iii = 3,446(2), S2 \cdots Cl2iii = 3,434(1), S2 \cdots Cl3ii = 3,384(4), S3 \cdots Cl2ii = 3,347(4), S3 \cdots Cl3ii = 3,427(1), S3 \cdots Cl3iii = 3,379(1), S4 \cdots Cl2 = 3,299(5) und S4 \cdots Cl1 = 3,490(1) Å.

In der BDHNTTF[CuCl₄]-Struktur treten zusätzlich H \cdots Cl-Kontakte auf. Diese sind in Abbildung 3.3.2.8 mit gestrichelten Linien dargestellt und betragen: H15 \cdots Cl1iv = 2,703(1) und H2 \cdots Cl2v und H2iii \cdots Cl2iv = 2,679(1) Å. Die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 2,84 Å. Jedes [CuCl₄] $^{2-}$ -Anion ist von zwei BDHNTTF $^{2+}$ -Dikationen umgeben und umgekehrt. Dieses steht im Einklang mit der 1:1-Stöchiometrie von BDHNTTF[CuCl₄].

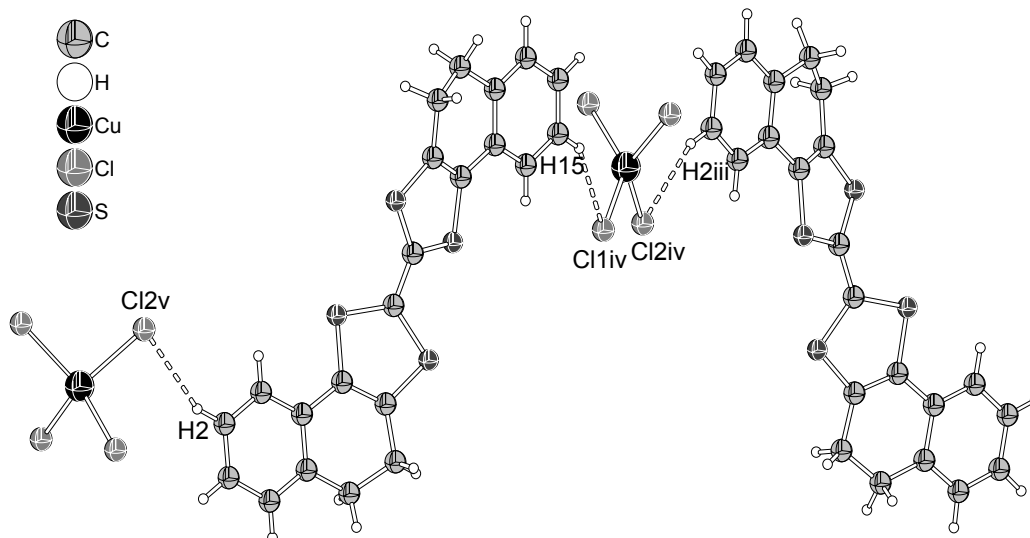


Abbildung 3.3.2.8: Darstellung der H \cdots Cl-Kontakte zwischen dem BDHNTTF²⁺-Dikation und den [CuCl₄]²⁻-Anion in der Struktur von BDHNTTF[CuCl₄].

Abbildung 3.3.2.9 zeigt die Umgebung des [CuCl₄]²⁻-Anions in der BDHNTTF[CuCl₄]-Struktur. Die S \cdots Cl-Kontakte sind mit gestrichelten Linien dargestellt und liegen unterhalb der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome (3,5 Å).

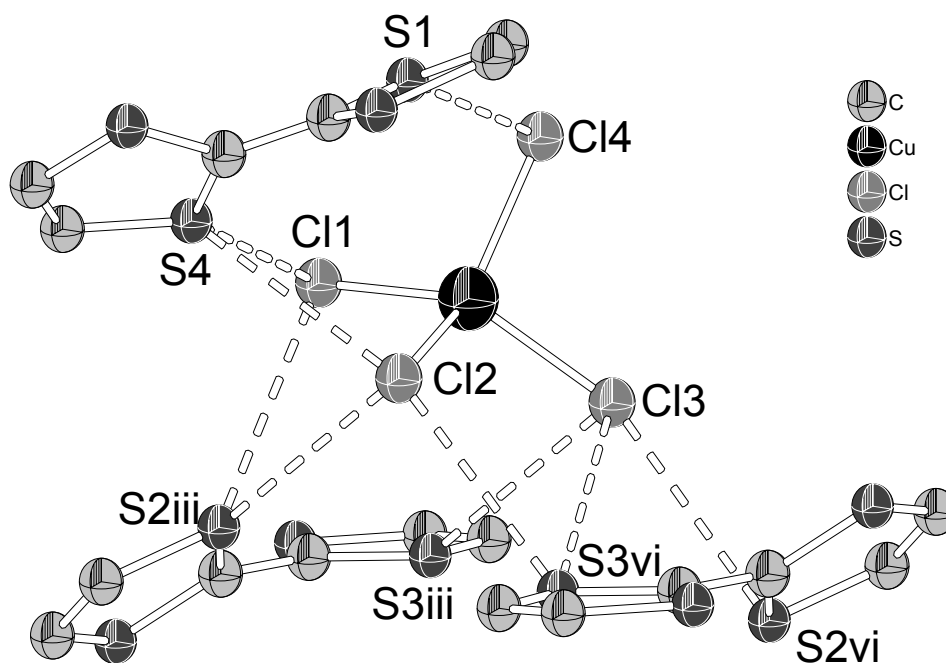


Abbildung 3.3.2.9: Darstellung der S \cdots Cl-Kontakte des [CuCl₄]²⁻-Anions. Die BDHNTTF²⁺-Dikationen sind vereinfacht dargestellt. Die S \cdots Cl-Abstände betragen: S1 \cdots Cl4 = 3,336(1), S2iii \cdots Cl1 = 3,446(2), S2iii \cdots Cl2 = 3,434(1), S2vi \cdots Cl3 = 3,384(4), S3vi \cdots Cl2 = 3,347(4), S3iii \cdots Cl3 = 3,427(1), S3vi \cdots Cl3 = 3,379(1), S4 \cdots Cl2 = 3,299(5) und S4 \cdots Cl1 = 3,490(1) Å.

Die Abbildungen 3.3.2.7 und 3.3.2.9 zeigen, dass jedes BDHNTTF²⁺-Dikation von drei [CuCl₄]²⁻-Anionen umgeben ist und dass jedes [CuCl₄]²⁻-Anion von drei BDHNTTF²⁺-Dikationen umgeben ist.

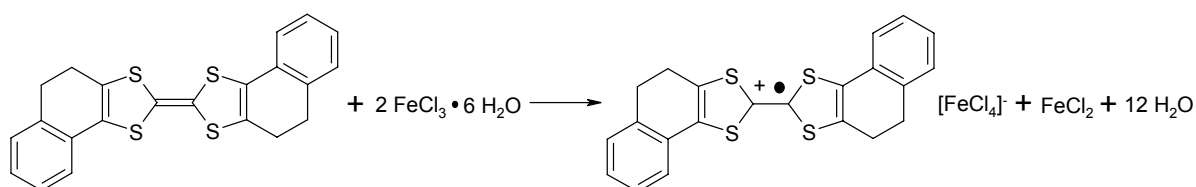
In der BDHNTTF[CuCl₄]-Verbindung sind die S····Cl-, die H····Cl und die C····S-Abstände kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome. Dabei sind die S····Cl-Kontakte zahlreicher und dominieren die Wechselwirkungen zwischen Dikationen und den Dianionen.

3.4. BDHNTTF-Chloroferrat: (BDHNTTF)[FeCl₄]

3.4.1. Synthese von (BDHNTTF)[FeCl₄]

BDHNTTF[FeCl₄] wurde durch eine Reaktion von Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-d])tetrathiafulvalen mit Eisen(III)chlorid-Hexahydrat in wasserfreiem Tetrahydrofuran und Acetonitril in einem Schlenkgefäß hergestellt. Die Reaktion erfolgte unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von FeCl₃·6H₂O verwendet.

0,1 g BDHNTTF ($2,4471 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. 0,9922 g FeCl₃·6H₂O ($3,6707 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden in 40 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst. Die gelbe FeCl₃·6H₂O-Lösung wurde in ein Schlenkgefäß gegeben und mit der gelb-orange farbigen BDHNTTF-Lösung überschichtet. Durch Diffusion beider Lösungen beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Es ergaben sich mehrere Produkte, von denen nicht alle charakterisiert werden konnten. In Gleichung 3.4.1.1 ist die Reaktionsgleichung für die Synthese von BDHNTTF[FeCl₄] dargestellt.



Gleichung 3.4.1.1: Reaktionsgleichung für die Synthese von BDHNTTF[FeCl₄].

BDHNTTF wird zum Radikalkation BDHNTTF^{•+} oxidiert während Fe(III) zu Fe(II) reduziert wird. Die Ausfällung von FeCl₂ wurde nicht beobachtet. Offenbar ist die entstehende Fe(II)-Verbindung in CH₃CN/THF löslich [62]. Hierbei könnte es sich um einen Fe(II)-Komplex der Art [Fe(NCCH₃)_n]Cl₂ handeln.

3.4.2. Einkristallstrukturanalyse von (BDHNTTF)[FeCl₄]

Die Kristalle von (BDHNTTF)[FeCl₄] sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen erwies sich für die Beugung von Röntgenstrahlung als geeignet.

Die Messung für der Beugungsintensitäten wurde bei Raumtemperatur mit einem Nonius Kappa-CCD Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$) durchgeführt. Das Kristallsystem erwies sich als orthorhombisch, die Raumgruppe ist *Pbca* (Nr. 61). Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und –verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 3.4.2.1 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabellen 3.4.2.1 bis 3.4.2.5 angegeben.

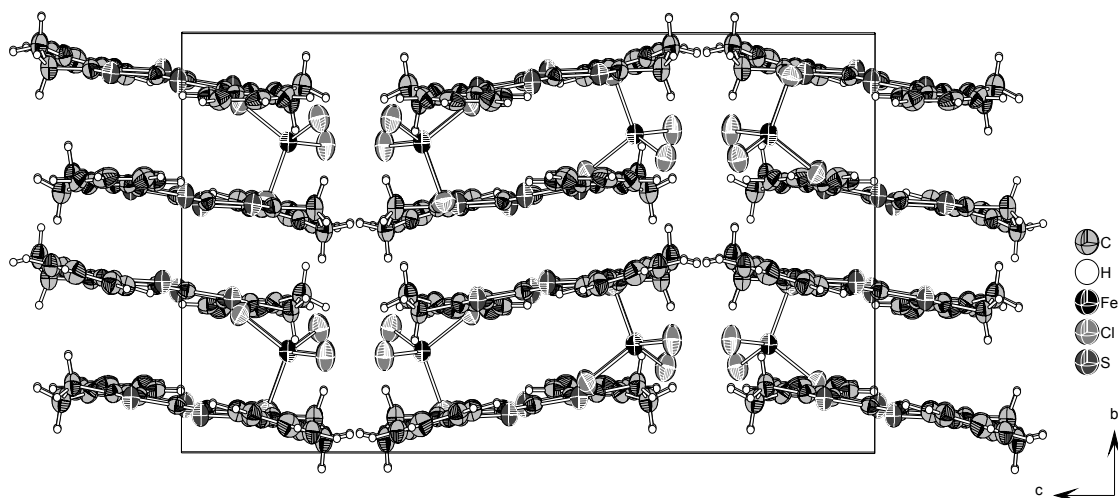


Abbildung 3.4.2.1: Elementarzelle von (BDHNTTF)[FeCl₄]. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 3.4.2.1: Kristallographische Daten von BDHNTTF[FeCl₄].

Summenformel	C ₂₂ H ₁₆ Cl ₄ FeS ₄
Molmasse	606,29 g · mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> b c a (Nr. 61)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 14,2702(4) Å <i>b</i> = 13,9478(6) Å <i>c</i> = 24,584(1) Å
Zellvolumen	4893,3(3) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	8
Berechnete Dichte	1,646 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	1,405 mm ⁻¹
F(000)	2448
Kristallgröße	0,104 · 0,050 · 0,034 mm ³
Messbereich	5,84 ≤ 2θ ≤ 50,04 °
Indexbereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Zahl der gemessenen Reflexe	61567
Zahl der unabhängigen Reflexe	4313 (R _{int} = 0,2594)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	1949
Vollständigkeit des Datensatzes	0,997
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Parameter	280
Goodness-of-fit on F ²	1,005
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0580 wR ₂ = 0,0973
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,1794 wR ₂ = 0,1272
Max. und min. Restelektronendichte	+0,312 und -0,305 e / Å ³

Tabelle 3.4.2.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) für (BDHNTTF)[FeCl₄]. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	2343(4)	1012(4)	-364(2)	50(2)
C(2)	1712(4)	1135(4)	67(3)	49(2)
C(3)	917(4)	1427(4)	982(3)	52(2)
C(4)	200(4)	1349(4)	612(3)	49(2)
C(5)	-777(4)	1420(4)	772(3)	49(2)
C(6)	-1491(5)	1486(4)	383(3)	61(2)
C(7)	-2410(5)	1564(5)	556(3)	70(2)
C(8)	-2624(5)	1569(5)	1096(4)	73(2)
C(9)	-1913(5)	1507(5)	1484(3)	63(2)
C(10)	-988(5)	1433(5)	1331(3)	57(2)
C(11)	-224(5)	1250(6)	1734(3)	73(2)
C(12)	725(4)	1626(5)	1571(2)	62(2)
C(13)	3789(4)	865(4)	-962(2)	50(2)
C(14)	3046(4)	864(5)	-1308(3)	57(2)
C(15)	3200(5)	837(5)	-1914(3)	67(2)
C(16)	4085(5)	318(5)	-2052(3)	70(2)
C(17)	4900(5)	567(5)	-1703(3)	57(2)
C(18)	5813(6)	521(5)	-1880(3)	74(2)
C(19)	6566(5)	688(5)	-1543(4)	79(2)
C(20)	6428(5)	948(5)	-1012(3)	70(2)
C(21)	5518(5)	1011(5)	-813(3)	61(2)
C(22)	4766(4)	822(4)	-1152(3)	52(2)
S(1)	1957(1)	945(1)	-1025(1)	59(1)
S(2)	3527(1)	920(1)	-275(1)	59(1)
S(3)	2044(1)	1319(1)	730(1)	59(1)
S(4)	528(1)	1136(1)	-50(1)	61(1)
Fe	4431(1)	2407(1)	-3466(1)	56(1)
Cl(1)	4079(1)	982(1)	-3776(1)	86(1)
Cl(2)	4794(1)	3319(1)	-4154(1)	77(1)
Cl(3)	3217(1)	2960(2)	-3020(1)	82(1)
Cl(4)	5644(1)	2308(2)	-2926(1)	85(1)

Tabelle 3.4.2.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für (BDHNTTF)[FeCl₄].

C(1)-C(2)	1,401(8)	C(1)-S(2)	1,709(6)
C(1)-S(1)	1,718(6)	C(2)-S(4)	1,713(6)
C(2)-S(3)	1,718(6)	C(3)-C(4)	1,372(8)
C(3)-C(12)	1,500(8)	C(3)-S(3)	1,730(6)
C(4)-C(5)	1,451(8)	C(4)-S(4)	1,721(6)
C(5)-C(6)	1,402(8)	C(5)-C(10)	1,406(8)
C(6)-C(7)	1,384(9)	C(7)-C(8)	1,363(9)
C(8)-C(9)	1,394(9)	C(9)-C(10)	1,377(8)
C(10)-C(11)	1,495(8)	C(11)-C(12)	1,505(8)
C(13)-C(14)	1,360(8)	C(13)-C(22)	1,471(8)
C(13)-S(2)	1,730(6)	C(14)-C(15)	1,507(8)
C(14)-S(1)	1,707(6)	C(15)-C(16)	1,495(8)
C(16)-C(17)	1,488(8)	C(17)-C(18)	1,374(9)
C(17)-C(22)	1,413(8)	C(18)-C(19)	1,376(9)
C(19)-C(20)	1,369(9)	C(20)-C(21)	1,390(8)
C(21)-C(22)	1,384(8)	Fe-Cl(2)	2,179(2)
Fe-Cl(4)	2,185(1)	Fe-Cl(1)	2,187(2)
Fe-Cl(3)	2,190(2)		
C(2)-C(1)-S(2)	123,3(5)	C(2)-C(1)-S(1)	121,0(5)
S(2)-C(1)-S(1)	115,7(4)	C(1)-C(2)-S(4)	120,4(5)
C(1)-C(2)-S(3)	123,9(5)	S(4)-C(2)-S(3)	115,6(4)
C(4)-C(3)-C(12)	121,1(5)	C(4)-C(3)-S(3)	116,8(5)
C(12)-C(3)-S(3)	122,1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	122,1(6)
C(3)-C(4)-S(4)	115,9(5)	C(5)-C(4)-S(4)	122,0(5)
C(6)-C(5)-C(10)	120,7(6)	C(6)-C(5)-C(4)	121,2(6)
C(10)-C(5)-C(4)	118,1(6)	C(7)-C(6)-C(5)	119,0(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120,8(7)	C(7)-C(8)-C(9)	120,2(7)
C(10)-C(9)-C(8)	121,0(7)	C(9)-C(10)-C(5)	118,3(6)
C(9)-C(10)-C(11)	122,1(6)	C(5)-C(10)-C(11)	119,2(6)
C(10)-C(11)-C(12)	114,8(6)	C(3)-C(12)-C(11)	110,9(5)
C(14)-C(13)-C(22)	122,7(6)	C(14)-C(13)-S(2)	116,3(5)

C(22)-C(13)-S(2)	121,0(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120,4(6)
C(13)-C(14)-S(1)	117,0(5)	C(15)-C(14)-S(1)	122,6(5)
C(16)-C(15)-C(14)	111,0(5)	C(17)-C(16)-C(15)	114,6(6)
C(18)-C(17)-C(22)	116,4(6)	C(18)-C(17)-C(16)	123,2(6)
C(22)-C(17)-C(16)	120,4(6)	C(17)-C(18)-C(19)	122,8(7)
C(20)-C(19)-C(18)	120,4(7)	C(19)-C(20)-C(21)	119,2(7)
C(22)-C(21)-C(20)	120,0(6)	C(21)-C(22)-C(17)	121,3(6)
C(21)-C(22)-C(13)	122,4(6)	C(17)-C(22)-C(13)	116,3(6)
Cl(2)-Fe-Cl(4)	108,68(8)	Cl(2)-Fe-Cl(1)	108,33(8)
Cl(4)-Fe-Cl(1)	109,65(9)	Cl(2)-Fe-Cl(3)	111,73(9)
Cl(4)-Fe-Cl(3)	110,24(8)	Cl(1)-Fe-Cl(3)	108,19(9)
C(14)-S(1)-C(1)	95,6(3)	C(1)-S(2)-C(13)	95,3(3)
C(2)-S(3)-C(3)	95,4(3)	C(2)-S(4)-C(4)	96,3(3)

**Tabelle 3.4.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für
(BDHNTTF)[FeCl₄].**

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	51(4)	49(4)	51(4)	-2(4)	4(3)	-2(3)
C(2)	45(4)	42(4)	60(5)	2(4)	-3(3)	-6(3)
C(3)	49(4)	50(4)	56(5)	-3(4)	11(3)	-2(3)
C(4)	51(4)	47(4)	50(4)	-4(3)	1(3)	-5(3)
C(5)	52(5)	39(4)	57(5)	0(4)	4(4)	3(3)
C(6)	60(5)	51(5)	72(5)	-3(4)	3(4)	12(4)
C(7)	58(5)	65(6)	86(6)	-7(5)	-7(4)	13(4)
C(8)	55(5)	55(5)	109(7)	-16(5)	21(5)	-1(4)
C(9)	62(5)	67(5)	60(5)	-21(4)	13(4)	0(4)
C(10)	51(5)	64(5)	56(5)	-9(4)	0(4)	3(4)
C(11)	74(5)	86(6)	59(5)	-3(4)	5(4)	0(4)
C(12)	64(5)	77(5)	45(4)	2(4)	4(4)	-7(4)
C(13)	62(5)	48(4)	39(4)	4(3)	5(3)	-2(3)
C(14)	61(5)	57(5)	51(5)	2(4)	3(4)	5(4)
C(15)	70(5)	83(6)	47(5)	0(4)	1(4)	-1(4)
C(16)	72(5)	89(6)	48(5)	-3(4)	14(4)	-2(4)
C(17)	62(5)	59(5)	52(5)	0(4)	8(4)	-2(4)
C(18)	83(6)	77(6)	61(5)	2(4)	19(5)	1(4)
C(19)	63(5)	83(6)	90(7)	7(5)	15(5)	4(4)
C(20)	67(5)	76(6)	68(6)	1(5)	-4(4)	8(4)
C(21)	57(5)	59(5)	66(5)	2(4)	1(4)	0(4)
C(22)	57(5)	41(4)	58(5)	2(4)	7(4)	2(3)
S(1)	57(1)	68(1)	52(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
S(2)	55(1)	75(1)	47(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
S(3)	54(1)	76(1)	47(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
S(4)	55(1)	79(1)	48(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
Fe	58(1)	63(1)	47(1)	1(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	97(2)	67(1)	95(2)	-10(1)	15(1)	-15(1)
Cl(2)	88(1)	80(2)	62(1)	17(1)	-4(1)	-3(1)
Cl(3)	68(1)	109(2)	70(1)	-11(1)	5(1)	14(1)
Cl(4)	69(1)	128(2)	58(1)	3(1)	-9(1)	13(1)

Tabelle 3.4.2.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von (BDHNTTF)[FeCl₄].

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1349	1478	13	73
H(2)	-2889	1614	301	84
H(3)	-3246	1613	1207	88
H(4)	-2067	1515	1851	76
H(5)	-174	564	1792	87
H(6)	-399	1540	2078	87
H(7)	749	2312	1635	74
H(8)	1204	1325	1792	74
H(9)	2674	520	-2088	80
H(10)	3232	1488	-2053	80
H(11)	3971	-366	-2024	84
H(12)	4245	456	-2428	84
H(13)	5926	370	-2242	89
H(14)	7172	623	-1677	94
H(15)	6936	1081	-788	84
H(16)	5416	1179	-452	73

Die Elementarzelle von BDHNTTF[FeCl₄] enthält ein kristallographisch unabhängiges BDHNTTF^{•+}-Radikalkation und ein kristallographisch unabhängiges [FeCl₄]⁻-Anion. Um diese Struktur zu beschreiben, ist eine Analyse jeder kristallographisch unabhängigen Einheit und ihrer Umgebung notwendig.

Das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation ist in Abbildung 3.4.2.2 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 3.4.2.2 angegeben. Das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation ist kristallographisch unabhängig und besitzt keine Symmetrieoperation.

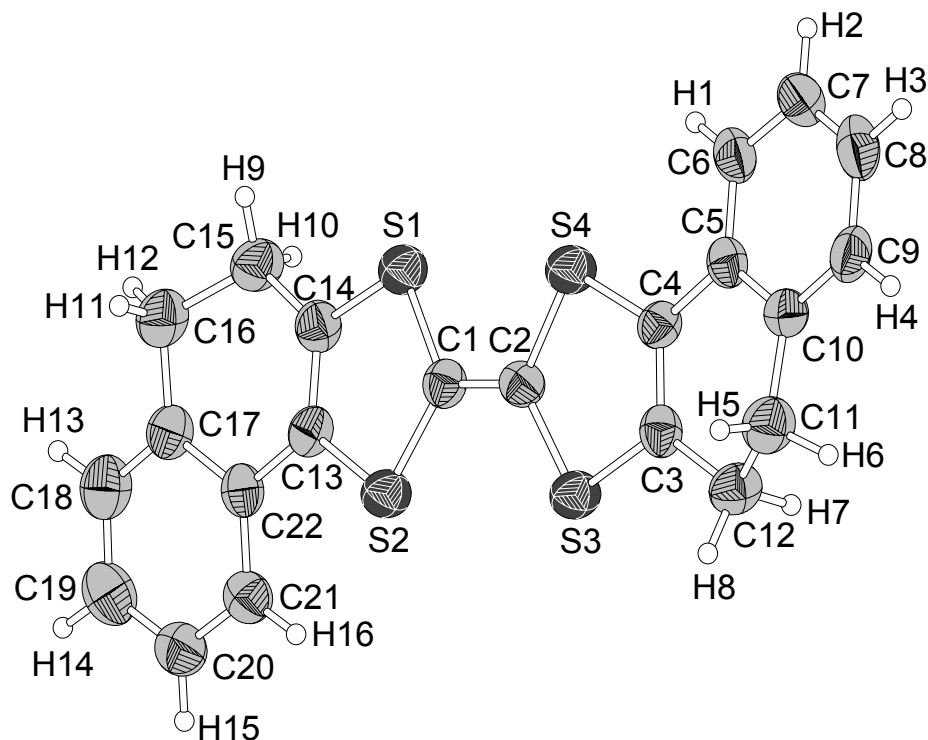


Abbildung 3.4.2.2: Darstellung des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 3.4.2.6: Ausgewählte Bindungslängen/ Å für BDHNTTF^{•+}.

C1-C2	1,401(8)		
C2-S3	1,718(6)	S3-C3	1,730(6)
C2-S4	1,713(6)	S4-C4	1,721(6)
C1-S1	1,718(6)	S1-C14	1,707(6)
C1-S2	1,709(6)	S2-C13	1,730(6)
		C3-C4	1,372(8)
		C13-C14	1,360(8)

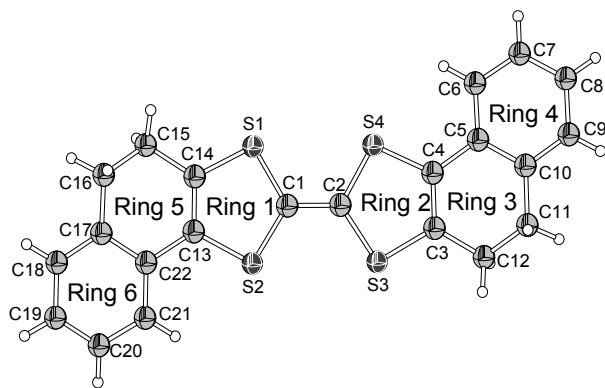
Das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation hat sechs Ringe in seiner Molekülstruktur. Um die Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Ringe des BDHNTTF^{•+}-

Radikalkations zu zeigen, werden die Ringe von 1 bis 6 nummeriert. Diese Nummerierung wird auch für die Messung der maximalen Auslenkungen der besten Ebene durch alle Atome der entsprechende Ringe verwendet. Die maximalen Auslenkungen und Interplanarwinkel für das BDHNTTF^{•+}-Radikalkation sind in Tabelle 3.4.2.7 und 3.4.2.8 angegeben.

Tabelle 3.4.2.7: Maximale Auslenkungen/ Å von der besten Ebene durch alle Atome der entsprechenden Ringe des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations in der Struktur von BDHNTTF[FeCl₄]*.

Ringe	Atom	Auslenkungen/ Å
Ring 1	C1	0,0223
Ring 2	C4	0,0056
Ring 4	C7	0,0039
Ring 6	C19	0,0119

Tabelle 3.4.2.8: Winkel/ ° zwischen den besten Ebenen durch die Ringe des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations in der Struktur von BDHNTTF[FeCl₄].



Ringe 1 und 2	6,560
Ringe 1 und 5	9,747
Ringe 1 und 6	12,933
Ringe 2 und 3	9,997
Ringe 2 und 4	10,356

*Die entsprechenden Werte für Ring 3 und 5 können nicht sinnvoll angegeben werden, da diese Ringe an der Bindungen C11-C12 und C15-C16 aliphatisch sind und deshalb stark von der Planarität abweichen.

Die Bindungslängen des $C_2S_2C=CS_2C_2$ -Zentralfragments des $BDHNTTF^{\bullet+}$ -Radikalkations liefern einen wichtigen Hinweis auf die Oxidationsstufe dieses Kations. Für das $BDHNTTF^{\bullet+}$ -Radikalkation in der Struktur von $BDHNTTF-I_3$ beträgt die Länge der C-C-Zentralbindung 1,385(5) Å. Im $BDHNTTF^{2+}$ -Dikation in der Struktur von $BDHNTTF[CuCl_4]$ beträgt diese Bindungslänge dagegen 1,452(9) Å. Für das $BDHNTTF^{\bullet+}$ -Radikalkation des Tetrachloroferrats beträgt die Länge der C-C-Zentralbindung 1,401(9) Å. Man kann die Bindungslänge der Atome im $C_2S_2C=CS_2C_2$ -Zentralfragment der $BDHNTTF[FeCl_4]$ -Verbindung mit den $BDHNTTF$ - und $TMTTF$ -Ionen vergleichen (Tabellen 2.3.2.9, 3.2.4.8 und 3.3.2.10). Das Ergebnis spricht für ein Radikalkation mit der Ladung +1 für die $BDHNTTF$ -Einheit in $BDHNTTF[FeCl_4]$.

Das $[FeCl_4]^-$ -Anion ist in Abbildung 3.4.2.3 dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4.2.9 angegeben. Das $[FeCl_4]^-$ -Anion ist kristallographisch unabhängig und besitzt keine Symmetrieoperation. Es handelt sich um eine Koordinationsverbindung mit einer geringfügig verzerrten tetraedrischen Symmetrie.

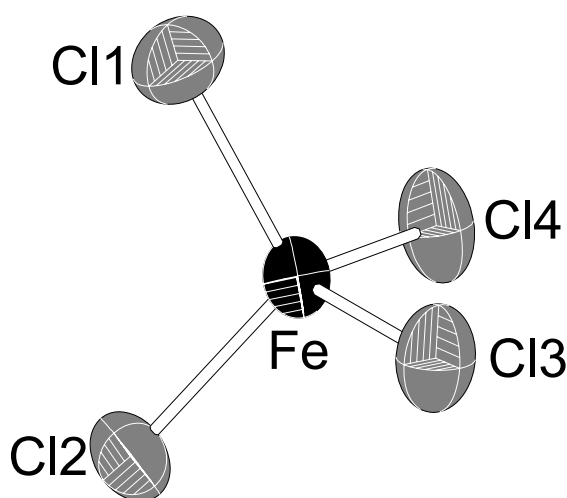
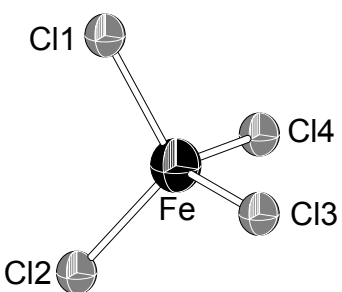
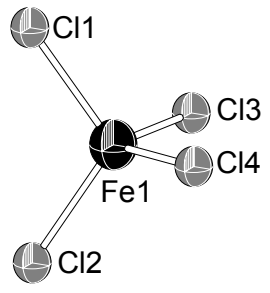
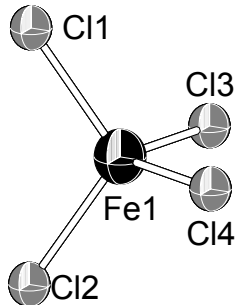
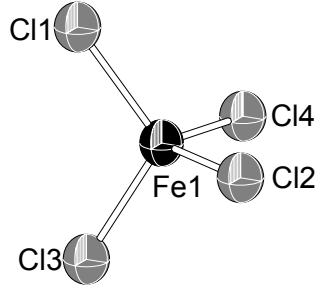


Abbildung 3.4.2.3: Darstellung des $[FeCl_4]^-$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

In Tabelle 3.4.2.9 sind die Bindungslängen und -winkel des $[FeCl_4]^-$ -Anions für verschiedene Verbindungen angegeben. Die Werte für die $BDHNTTF$ -, $BEDT-TTF$ -, $TPAs$ (Tetraphenylarsonium)- und Cs -Verbindungen sind vergleichbar. Das zeigt, dass die Kationen nur eine geringe Rolle für die Struktur dieses Anions spielen.

Tabelle 3.4.2.9: Bindungslängen/ Å und –winkeln/ ° von [FeCl₄]⁻ Anionen in verschiedenen Verbindungen.

[FeCl ₄] ⁻ Anion	Bindungslängen/ Å	Bindungswinkel/ °
 <p>Diese Arbeit BDHNTTF[FeCl₄]</p>	Fe-Cl1 2,187(2) Fe-Cl2 2,179(2) Fe-Cl3 2,190(2) Fe-Cl4 2,185(1)	Cl1-Fe-Cl2 108,33(8) Cl1-Fe-Cl3 108,19(9) Cl1-Fe-Cl4 109,65(9) Cl2-Fe-Cl3 111,73(9) Cl2-Fe-Cl4 108,68(8) Cl3-Fe-Cl4 110,24(8)
 <p>BEDT-TTF[FeCl₄] [68]</p>	Fe1-Cl1 2,20(5) Fe1-Cl2 2,19(2) Fe1-Cl3 2,16(4) Fe1-Cl4 2,20(1)	Cl1-Fe1-Cl2 107,73(4) Cl1-Fe1-Cl3 106,72(6) Cl1-Fe1-Cl4 109,99(4) Cl2-Fe1-Cl3 112,24(4) Cl2-Fe1-Cl4 110,09(3) Cl3-Fe1-Cl4 109,98(5)
 <p>TPAs[FeCl₄] [69]</p>	Fe1-Cl1 2,182(1) Fe1-Cl2 2,182(1) Fe1-Cl3 2,182(1) Fe1-Cl4 2,182(1)	Cl1-Fe1-Cl3 106,95(1) Cl1-Fe1-Cl4 114,64(1) Cl1-Fe1-Cl2 106,95(1) Cl3-Fe1-Cl2 114,64(1) Cl3-Fe1-Cl4 106,95(1) Cl2-Fe1-Cl4 106,95(1)
 <p>CsFeCl₄ [70]</p>	Fe1-Cl1 2,21(1) Fe1-Cl2 2,20(3) Fe1-Cl3 2,17(2) Fe1-Cl4 2,17(2)	Cl1-Fe1-Cl2 116,3(8) Cl1-Fe1-Cl3 108,2(7) Cl1-Fe1-Cl4 108,2(7) Cl2-Fe1-Cl3 107,7(9) Cl2-Fe1-Cl4 107,7(9) Cl3-Fe1-Cl4 108,2(8)

TPAs = Tetraphenylarsonium

Die Tetrachloroferrat-Ionen sind alle nur gering von der idealen Tetraedersymmetrie verzerrt. Die Fe-Cl-Bindungslängen betragen etwa 2,2 Å und die Cl-Fe-Cl-Bindungswinkel weichen nur um wenige Grad vom Tetraederwinkel ab.

Die tetraedrische Struktur zeigt die Oxidationsstufe +3 des Fe-Atoms. In diesem Oxidationszustand hat das Fe-Ion die Elektronenkonfiguration d^5 . Im tetraedrischen Ligandenfeld sind bei der regelmäßig vorliegenden high-spin-Konfiguration alle d-Orbitale einzeln besetzt (Abbildung 3.4.2.4). Der 6S -Term des freien Ions liegt im unverzerrten Tetraederfeld als 6A_1 -Term vor, die Spinmultiplizität bleibt erhalten. Das $[FeCl_4]^-$ -Anion unterliegt mit dem nicht entarteten Grundterm nicht der Jahn-Teller-Verzerrung [57].

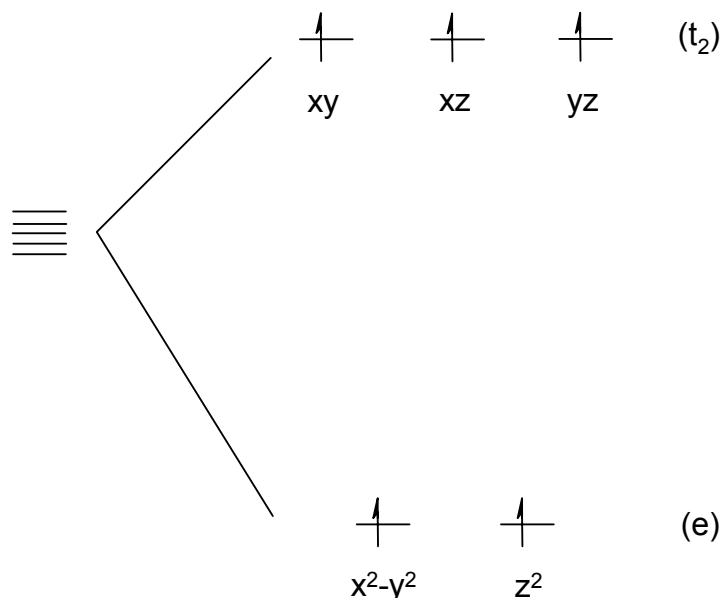


Abbildung 3.4.2.4: Die d-Orbital-Aufspaltung für einen tetraedrischen d^5 -Komplex.

Die Diskussion über die Struktur von $BDHNTTF[FeCl_4]$ betrifft auch die Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Einheiten.

Das $BDHNTTF^{\bullet+}$ -Radikalkation bildet eine Vielzahl von Wechselwirkungen mit benachbarten Radikalkationen. Diese sind in Abbildung 3.4.2.5 dargestellt. Die Abbildung 3.4.2.6 zeigt ein Ausschnitt der Kristallstruktur und in dieser Darstellung sind die Radikalkationen vereinfacht dargestellt. Die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel-Atome beträgt 3,6 Å und für Kohlenstoff und Schwefel-Atome 3,5 Å. In der Struktur sind die $BDHNTTF^{\bullet+}$ -Radikalkationen durch eine Vielzahl von $S \cdots S$ - und $S \cdots C$ -Kontakten verbunden.

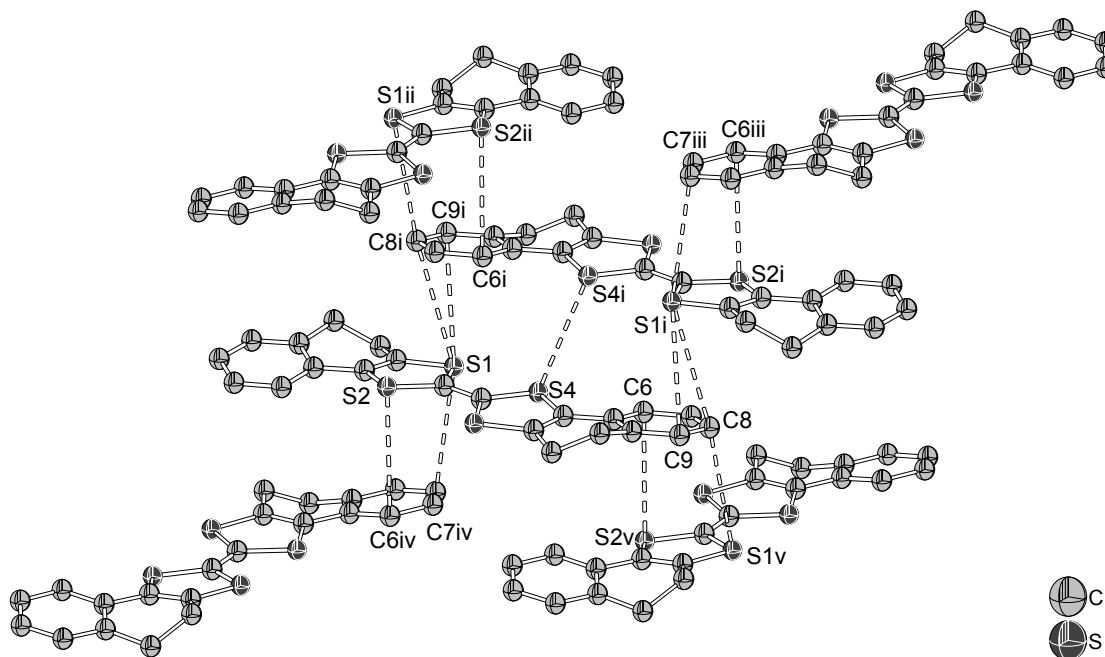


Abbildung 3.4.2.5: Darstellung der Umgebung des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations. Die S···S- und S···C-Abstände betragen: S4···S4i = 3,517(1), C6···S2v = 3,628(2), C8···S1v = 3,524(1), C8i···S1ii = 3,637(4), C7iv···S1 = 3,741(4), S1···C8i = 3,524(1), S2···C6iv = 3,524(1), S2i···C6iii = 3,628(1) Å.

Indices für ausgewählte Symmetrieeoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

i	$-x, -y, -z$	v	$-0,5+x, 0,5-y, -z$
ii	$0,5-x, 0,5+y, z$	vi	$-0,5+x, y, -0,5-z$
iii	$-0,5-x, -0,5+y, z$	vii	$x, 0,5-y, 0,5+z$
iv	$0,5+x, 0,5-y, -z$		

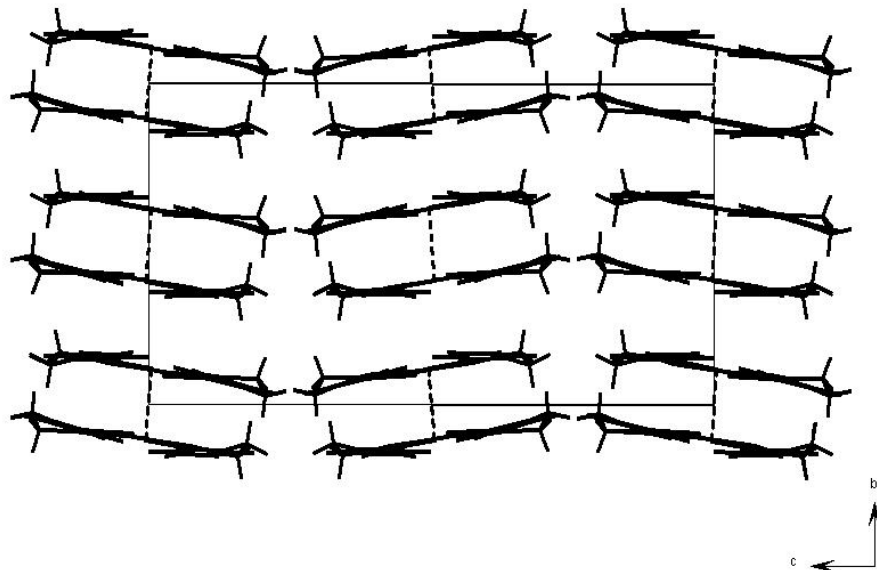


Abbildung 3.4.2.6: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{BDHNTTF}[\text{FeCl}_4]$. Nur die BDHNTTF^+ -Radikalkationen sind dargestellt und die Darstellung ist vereinfacht. Die intermolekularen $\text{S}\cdots\text{S}$ -Kontakte sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

In Abbildung 3.4.2.7 sind die $\text{S}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte in der Struktur von $\text{BDHNTTF}[\text{FeCl}_4]$ mit gestrichelten Linien dargestellt. Die ausgewählten $\text{S}\cdots\text{Cl}$ -Abstände betragen $\text{S}2\cdots\text{Cl}2\text{vii} = 3,463$ und $\text{S}4\cdots\text{Cl}1\text{vi}$ und $\text{S}4\text{iv}\cdots\text{Cl}1\text{vii} = 3,557$ Å und die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 3,5 Å. Jedes $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion ist von zwei BDHNTTF^+ -Radikalkation umgeben und umgekehrt. Dies steht in Einklang mit der Zusammensetzung von $\text{BDHNTTF}[\text{FeCl}_4]$.

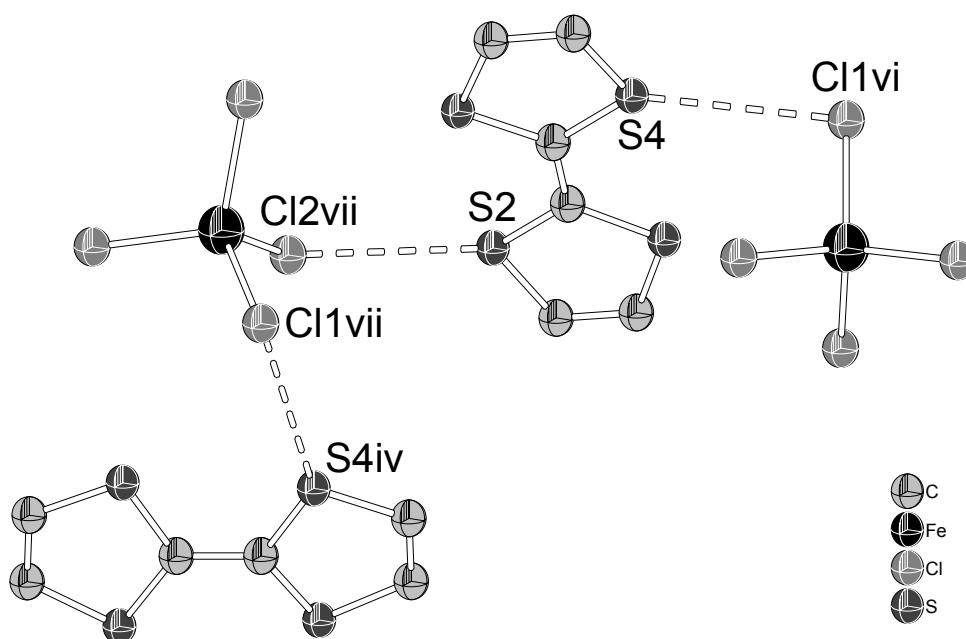


Abbildung 3.4.2.7: Darstellung der S...Cl-Kontakte in der Struktur von BDHNTTF[FeCl₄]. Die Darstellung des BDHNTTF^{•+}-Radikalkations ist vereinfacht.

In der Struktur von BDHNTTF[FeCl₄] spielen die H...Cl-Kontakte kaum eine Rolle. In Abbildung 5.4.8 sind die kürzesten gefundenen H...Cl-Abstände mit gestrichelten Linien dargestellt. Sie betragen H14...Cl1 = 2,982 und H3...Cl2 = 2,936 Å. Die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome beträgt 2,84 dagegen Å.

Die Struktur von BDHNTTF[FeCl₄] zeigt eine Vielzahl von Kontakten zwischen den BDHNTTF^{•+}-Radikalkationen. Der S4...S4i-Abstand ist kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für zwei Schwefelatome. Zwei BDHNTTF^{•+}-Radikalkationen bilden ein Paar und sind von weiteren BDHNTTF^{•+}-Radikalkationen umgeben, obwohl die intermolekularen S...C-Abstände etwas größer als die Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome sind. Diese Umgebung ist demnach durch sehr schwache, aber zahlreiche S...C-Kontakte bestimmt. Die übrigen S...Cl- und H...Cl-Abstände sind größer als der Summe der van der Waals-Radien für die entsprechenden Atome und sind nicht zahlreich und stark genug um eine bedeutende Rolle für den strukturellen Aufbau dieser Verbindung zu spielen.

4. Das Polyiodid des Dimethyldiphenyltetrathiafulvalens

4.1. Das 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF)

3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF) ist ein weiteres Tetrathiafulvalenderivat mit Aryl- und Alkylgruppen [9,10,12-17,60]. Die Strukturformel ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

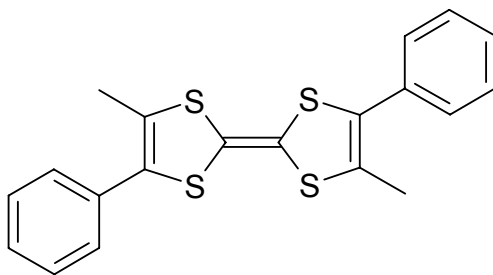
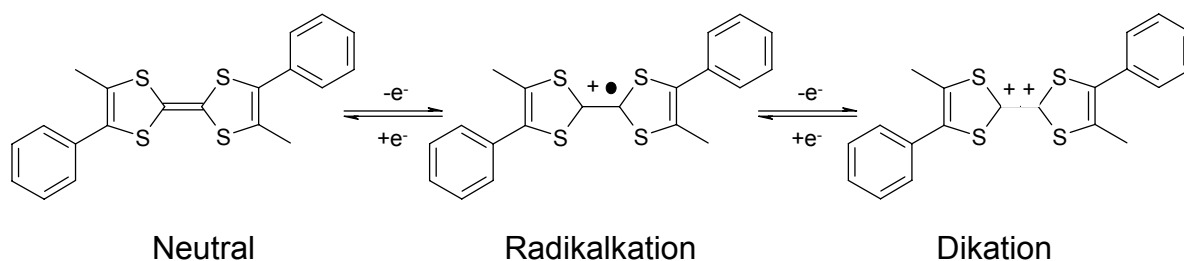


Abbildung 4.1.1: Strukturformel von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF).

Es ist schon bekannt, dass Alkylsubstituenten die Elektronendichte im $S_2C=CS_2$ -Zentralfragment erhöhen und eine Oxidation begünstigen. Umgekehrt ist es der Fall bei Arylsubstituenten. Diese ziehen Elektronendichte ab und erschweren die Oxidation. Wie Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen (BDHNTTF) hat 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF) beide Gruppen und damit ein ähnliches Redoxpotential wie der Stammkörper des Tetrathiafulvalens. In Gleichung 6.1 ist die Redoxreaktion dieses Tetrathiafulvalenderivats dargestellt und in Tabelle 4.1.1 werden die Halbstufenoxidationspotentiale im Vergleich angegeben.



Gleichung 4.1.1: Redoxreaktion des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2'5,5'-tetrathiafulvalens (DMDPhTTF).

Tabelle 4.1.1: Halbstufenoxidationspotentiale/ V für TTF und DMDPhTTF [13].

	E ₁	E ₂
Tetrathiafulvalen, TTF	+0,31	+0,74
3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2',5,5'-tetrathiafulvalen, DMDBTTF	+0,34	+0,73

Bedingungen: Methanol/Benzen (4:1, v:v) gegen gesättigte Kalomel-Elektrode (V)

DMDBTTF wurde auch in Bezug auf seine physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. In einer ähnlicher Weise, wie beim TTF und den anderen Derivaten, wurden Charge-Transfer-Komplexe mit TCNQ und Iod hergestellt. Obwohl das Radikalkation DMDBTTF⁺ kein planares Molekül ist, ist eine Wechselwirkung zwischen den DMDBTTF-Einheiten möglich. In Tabelle 4.1.2 sind die Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit von DMDPhTTF-(TCNQ)_{0,5} und DMDPhTTF -I_{0,5} angegeben.

Tabelle 4.1.2: Elektrische Leitfähigkeit von DMDPhTTF-Verbindungen [10].

Verbindung	Elektrische Leitfähigkeit/ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
DMDPhTTF-(TCNQ) _{0,5}	$1,1 \cdot 10^{-5}$
DMDPhTTF-I _{0,5}	$5,9 \cdot 10^{-4}$

Aufgrund der Alkyl- und Arylsubstituenten ist auch sterische Hinderung möglich, die eine stapelförmige Struktur verhindern kann. Deswegen ist die elektrische Leitfähigkeit nicht so hoch wie bei den anderen TTF-Derivaten.

DMDPhTTF wurde auch in Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen eingesetzt, um die Reaktivität dieses TTF-Derivats zu untersuchen. Ein Beispiel aus der Literatur ist (DMDPhTTF)₂[Re₂Cl₈]·2CH₂Cl₂ [71] Diese Verbindung besteht aus zwei oxidierten DMDPhTTF-Radikalkationen, einem [Re₂Cl₈]²⁻-Komplexanion und zwei Dichlormethan-Molekülen als Solvat. Die Struktur ist in Abbildung 4.1.2 angegeben. Das S₂C=CS₂-Zentralfragment des DMDPhTTF⁺ ist planar, was die Anwesenheit des Radikalkations bestätigt. Die Arylgruppen sind mit dem Zentralfragment nicht coplanar und eine sterische Hinderung der Stapelbildung ist zu erwarten. In Abbildung 4.1.3 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt. Man sieht die Schichten von (DMDPhTTF⁺)₂ und [Re₂Cl₈]²⁻/CH₂Cl₂. Die DMDPhTTF⁺-Ionen bilden Paare und die intermolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände liegen zwischen 3,47 und 3,52 Å und

sind damit etwas kleiner als die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel ($S \cdots S = 3,6 \text{ \AA}$).

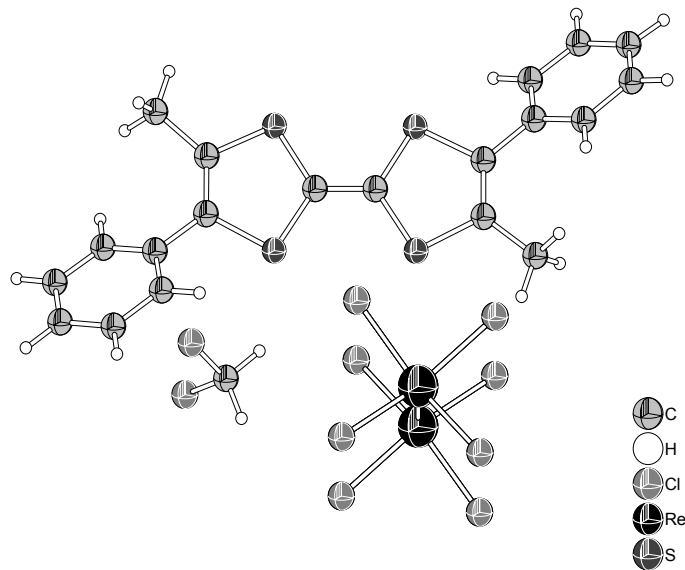


Abbildung 4.1.2: Die Moleküle in der Struktur von $(\text{DMDPhTTF})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [71].

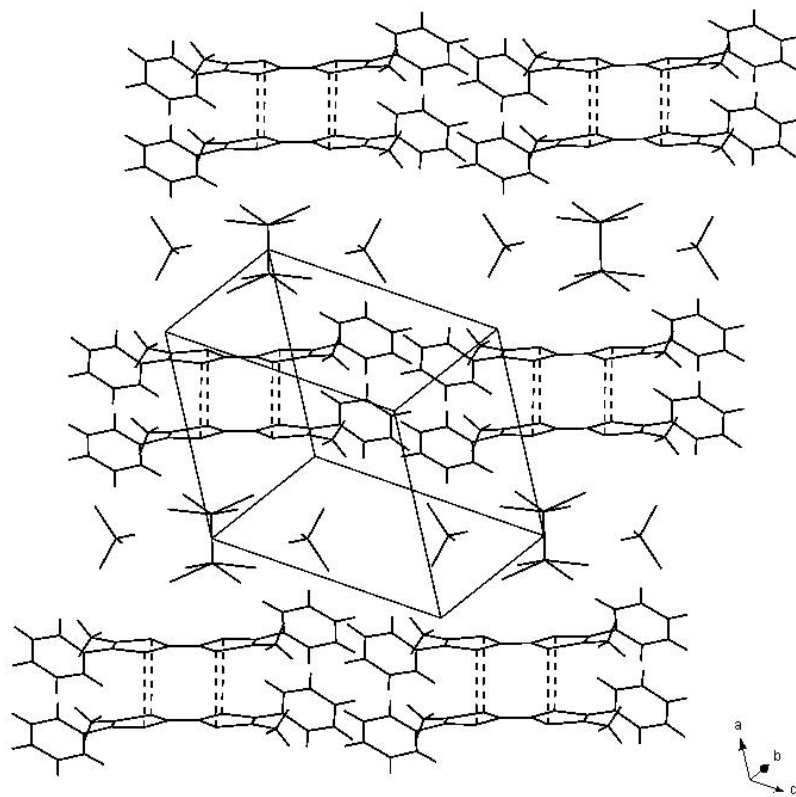


Abbildung 4.1.3: Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{DMDPhTTF})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Darstellung ist vereinfacht und zeigt Schichten von DMDPhTTF-Paaren, zwischen denen sich $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Anionen und CH_2Cl_2 -Moleküle befinden [70].

Ein anderes Beispiel aus der Literatur ist $(\text{DMDPhTTF}^+)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ [72]. Diese Verbindung zeigt zwei oxidierte DMDPhTTF-Radikalkationen und ein $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Polyoxometallat-Anion. Die Moleküle in der Struktur sind in Abbildung 4.1.4 angegeben. Das $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$ -Zentralfragment des DMDPhTTF^+ ist ebenfalls planar, was das Vorliegende Radikalkations bestätigt. Die Arylgruppen sind mit dem Zentralfragment nicht coplanar. Für die Stapelung der Kationen gibt es daher eine sterische Hinderung.

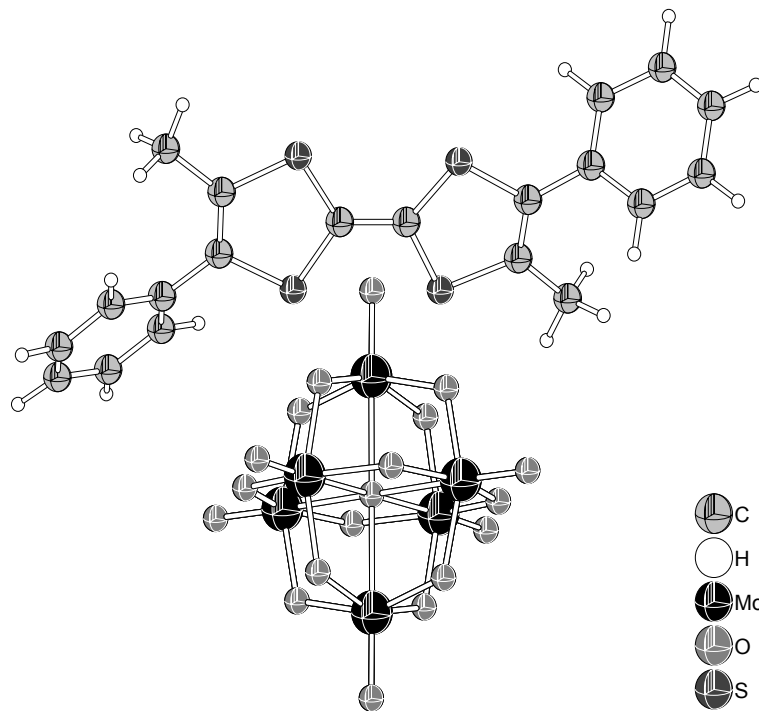


Abbildung 4.1.4: Die Ionen in der Struktur von $(\text{DMDPhTTF})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ [72].

In Abbildung 4.1.5 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt. Wegen der sterischen Hinderung durch Arylreste und der Größe des Anions, treten die DMDPhTTF^+ -Radikalkationen als diskrete Einheiten auf. Es wird keine signifikante Wechselwirkung erwartet und auch nicht beobachtet.

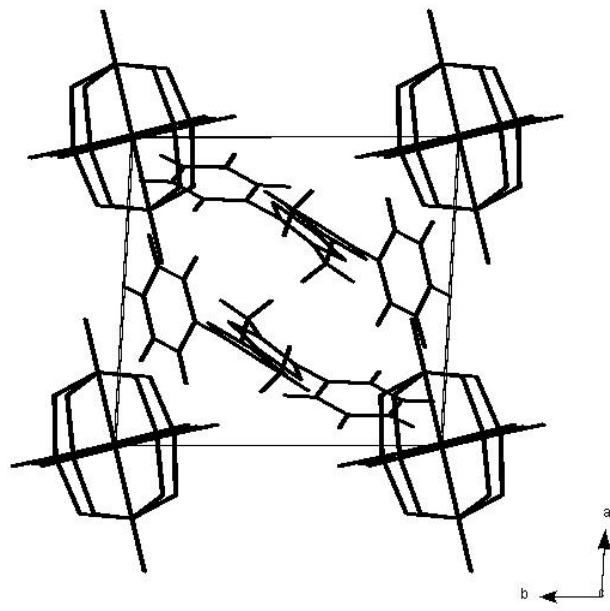


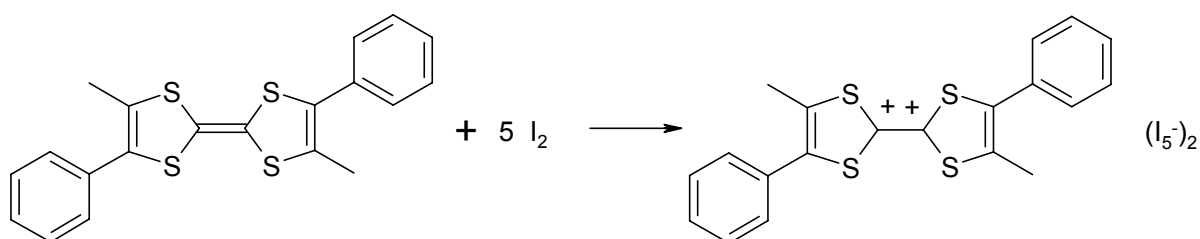
Abbildung 4.1.5: Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{DMDPhTTF})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$. Die Darstellung ist vereinfacht [72].

4.2. Synthese und Einkristallstrukturanalyse von (DMDPhTTF)(I₅)₂

4.2.1. Synthese von (DMDPhTTF)(I₅)₂

DMDPhTTF-(I₅)₂ wurde durch eine Reaktion zwischen Dimethyldiphenyltetrathiafulvalen und Iod in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einem „U“-Rohr hergestellt. Das „U“-Rohr ist für Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre geeignet und hat in der Mitte eine Glasfilterplatte mit Porosität 3. DMDPhTTF und Iod waren kommerzielle Substanzen und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Reaktion erfolgte bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre. Für diese Reaktion wurde ein 15-facher molarer Überschuss von I₂ verwendet.

0,1g DMDPhTTF ($2,6 \cdot 10^{-4}$ mol) und 0,9898 g Iod ($3,9 \cdot 10^{-3}$ mol) wurden jeweils in 40 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen wurden gleichzeitig in das „U“-Rohr gegeben und blieben zunächst durch die Glasfilterplatte getrennt. Die BDHNTTF-Tetrahydrofuran-Lösung zeigt eine gelb-orange Farbe und die Iod-Lösung hat eine dunkelviolette Farbe. Durch die langsame Diffusion beider Lösungen durch die Glasfilterplatte beobachtet man in der Mischungszone, wie sich die Lösung schwarz färbt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich innerhalb von drei Wochen geeignete Kristalle für die Strukturanalyse. In Gleichung 4.2.1.1 ist die Reaktionsgleichung für die DMDPhTTF(I₅)₂-Herstellung dargestellt.



Gleichung 4.2.1.1: Reaktionsgleichung für die Synthese von DMDPhTTF-(I₅)₂.

DMDPhTTF wird bei dieser Reaktion zu DMDPhTTF²⁺ oxidiert und I₂ wird zu I⁻ reduziert, welches dann mit dem überschüssigen Iod I₅⁻-Ionen bilden.

Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden. Es entstanden mehrere Nebenprodukte, die nicht charakterisiert werden konnten. Die Reaktion erwies sich als reproduzierbar.

4.2.2. Einkristallstrukturanalyse von $(\text{DMDPhTTF})(\text{I}_5)_2$

Die Kristalle von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ sind luftstabil, schwarz und prismatisch. Diese wurden in Glaskapillaren für die Messung am Röntgendiffraktometer isoliert. Einer von diesen Kristallen zeigte gute Qualität, was die Beugung von Röntgenstrahlen betrifft. Die Analyse des Beugungsbildes ergab die trikline Symmetrie.

Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte bei Raumtemperatur mit einem Nonius kappa-CCD-Röntgendiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71079 \text{ \AA}$). Die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) erwies durch den Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend. Die Absorptionskorrektur wurde mit Scalepack durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit der „full-matrix least-squares“-Methode durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert und die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. Die Elementarzelle ist in Abbildung 4.2.2.1 dargestellt und die kristallographischen Daten sind in Tabellen 4.2.2.1 bis 4.2.2.5 angegeben.

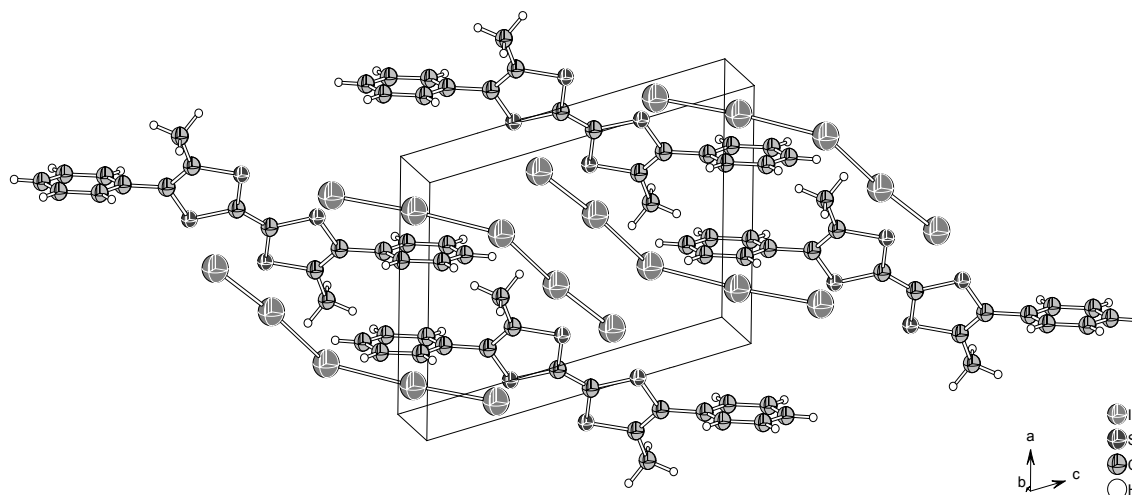


Abbildung 4.2.2.1: Elementarzelle von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Tabelle 4.2.2.1: Kristallographische Daten von DMDPhTTF(I₅)₂.

Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ I ₁₀ S ₄
Molmasse	1653,65 g · mol ⁻¹
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 8,1603(3) Å <i>b</i> = 10,031(1) Å <i>c</i> = 12,135(1) Å α = 73,651(9)° β = 75,059(6)° γ = 86,507(6)°
Zellvolumen	920,95(1) Å ³
Zahl der Formeleinheiten	1
Berechnete Dichte	2,760 g · cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	5,550 mm ⁻¹
F(000)	718
Kristallgröße	0,223 · 0,177 · 0,071 mm ³
Messbereich	6,28 ≤ 2θ ≤ 55,00 °
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Zahl der gemessenen Reflexe	26343
Zahl der unabhängigen Reflexe	4227 (R _{int} = 0,0400)
Beobachtete Reflexe >2 σ (<i>I</i>)	2798
Vollständigkeit des Datensatzes	0,999
Absorptionskorrektur	Empirisch (Denzo-Scalepack)
Verfeinerungsmethode	Ganze Matrix LSQ auf F ²
Anzahl der Parameter	155
Goodness-of-fit auf F ²	1,087
Gütefaktoren für Reflexe <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	R ₁ = 0,0312 wR ₂ = 0,0722
Gütefaktoren für alle Reflexe	R ₁ = 0,0687 wR ₂ = 0,0816
Max. und min. Restelektronendichte	+0,669 und -0,855 e Å ⁻³

Tabelle 4.2.2.2: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) für DMDPhTTF(I₅)₂. U(eq) wird als ein Drittel der Spur des orthogonalen Uij-Tensors berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	478(5)	5534(4)	4534(4)	43(1)
C(2)	2368(5)	7668(4)	3318(4)	42(1)
C(3)	1907(5)	7144(4)	2511(4)	36(1)
C(4)	2445(5)	7644(4)	1198(4)	39(1)
C(5)	3144(5)	6715(5)	555(4)	48(1)
C(6)	3628(6)	7152(5)	-669(4)	56(1)
C(7)	3409(6)	8508(6)	-1243(4)	60(1)
C(8)	2700(7)	9430(6)	-619(5)	71(2)
C(9)	2220(6)	9009(5)	607(4)	58(1)
C(10)	3502(6)	8889(5)	3050(4)	55(1)
S(1)	607(1)	5704(1)	3090(1)	47(1)
S(2)	1591(1)	6761(1)	4774(1)	48(1)
I(1)	9590(1)	7728(1)	-2345(1)	76(1)
I(2)	8155(1)	6690(1)	141(1)	55(1)
I(3)	6405(1)	5689(1)	2754(1)	66(1)
I(4)	4142(1)	2910(1)	4219(1)	64(1)
I(5)	2112(1)	691(1)	5768(1)	73(1)

Tabelle 4.2.2.3: Bindungslängen/ Å und Bindungswinkel/ ° für DMDPhTTF(I₅)₂.

C(1)-C(1i)	1,414(8)	C(1)-S(1)	1,689(4)
C(1)-S(2)	1,702(5)	C(2)-C(3)	1,371(5)
C(2)-C(10)	1,490(6)	C(2)-S(2)	1,715(4)
C(3)-C(4)	1,483(6)	C(3)-S(1)	1,714(4)
C(4)-C(9)	1,381(6)	C(4)-C(5)	1,384(6)
C(5)-C(6)	1,381(6)	C(6)-C(7)	1,367(7)
C(7)-C(8)	1,366(7)	C(8)-C(9)	1,382(7)
I(1)-I(2)	2,8491(6)	I(2)-I(3)	3,0254(6)
I(3)-I(4)	3,2381(7)	I(4)-I(5)	2,7790(7)
C(1i)-C(1)-S(1)	122,8(5)	C(1i)-C(1)-S(2)	122,9(5)
S(1)-C(1)-S(2)	114,3(2)	C(3)-C(2)-C(10)	126,7(4)
C(3)-C(2)-S(2)	115,0(3)	C(10)-C(2)-S(2)	118,2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	127,9(4)	C(2)-C(3)-S(1)	116,0(3)
C(4)-C(3)-S(1)	116,1(3)	C(9)-C(4)-C(5)	119,6(4)
C(9)-C(4)-C(3)	121,1(4)	C(5)-C(4)-C(3)	119,3(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120,3(4)	C(7)-C(6)-C(5)	119,5(5)
C(8)-C(7)-C(6)	120,7(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120,3(5)
C(4)-C(9)-C(8)	119,6(4)	I(1)-I(2)-I(3)	176,03(2)
I(2)-I(3)-I(4)	129,83(2)	I(5)-I(4)-I(3)	171,32(2)
C(1)-S(1)-C(3)	97,2(2)	C(1)-S(2)-C(2)	97,4(2)

i = -x,1-y,1-z

Tabelle 4.2.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für DMDPhTTF(I₅)₂.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	40(2)	39(3)	43(3)	-6(2)	-6(2)	4(2)
C(2)	45(2)	41(3)	38(3)	-8(2)	-8(2)	1(2)
C(3)	38(2)	32(2)	37(2)	-8(2)	-8(2)	4(2)
C(4)	39(2)	39(3)	36(2)	-5(2)	-8(2)	-4(2)
C(5)	56(3)	45(3)	42(3)	-9(2)	-11(2)	1(2)
C(6)	71(3)	59(4)	44(3)	-24(3)	-11(2)	-5(3)
C(7)	77(3)	60(4)	38(3)	-10(3)	-9(2)	-16(3)
C(8)	105(4)	43(3)	52(3)	2(3)	-13(3)	-5(3)
C(9)	84(4)	39(3)	44(3)	-11(2)	-9(3)	5(2)
C(10)	64(3)	51(3)	51(3)	-13(2)	-14(2)	-11(2)
S(1)	49(1)	46(1)	41(1)	-8(1)	-8(1)	-9(1)
S(2)	55(1)	50(1)	36(1)	-9(1)	-8(1)	-5(1)
I(1)	93(1)	68(1)	65(1)	-25(1)	-11(1)	-8(1)
I(2)	53(1)	46(1)	70(1)	-21(1)	-18(1)	2(1)
I(3)	61(1)	76(1)	63(1)	-23(1)	-19(1)	10(1)
I(4)	65(1)	86(1)	49(1)	-27(1)	-22(1)	23(1)
I(5)	71(1)	83(1)	68(1)	-24(1)	-23(1)	15(1)

Tabelle 4.2.2.5: Koordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \cdot 10^3$) der Wasserstoffatome in der Struktur von DMDPhTTF(I₅)₂.

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	1749	9640	1031	69
H(2)	2539	10346	-1021	85
H(3)	3746	8807	-2067	71
H(4)	4099	6528	-1100	68
H(5)	3287	5793	949	58
H(6)	4172	9080	2246	83
H(7)	4236	8691	3579	83
H(8)	2827	9684	3154	83

Die Elementarzelle von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ ist aus einem kristallographisch unabhängigen DMDPhTTF^{2+} -Dikation und einem kristallographisch unabhängigen I_5^- -Anion aufgebaut.

Das DMDPhTTF^{2+} -Dikation ist in Abbildung 4.2.2.2 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 4.2.2.6 angegeben. Es liegt ein Inversionszentrum auf der zentralen C-C-Bindung. Das C2-Atom des zentralen C_3S_2 -Ringes hat eine maximale Auslenkung von der besten Ebene von 0,0069 Å. Das C7-Atom der Arylgruppe hat eine maximale Auslenkung der besten Ebene von 0,0057 Å. Bedingt durch das Inversionszentrum sind die beiden zentralen C_3S_2 -Ringe coplanar. Die C_3S_2 -Ringe haben mit den Arylgruppen einen Interplanarwinkel von $53,14^\circ$.

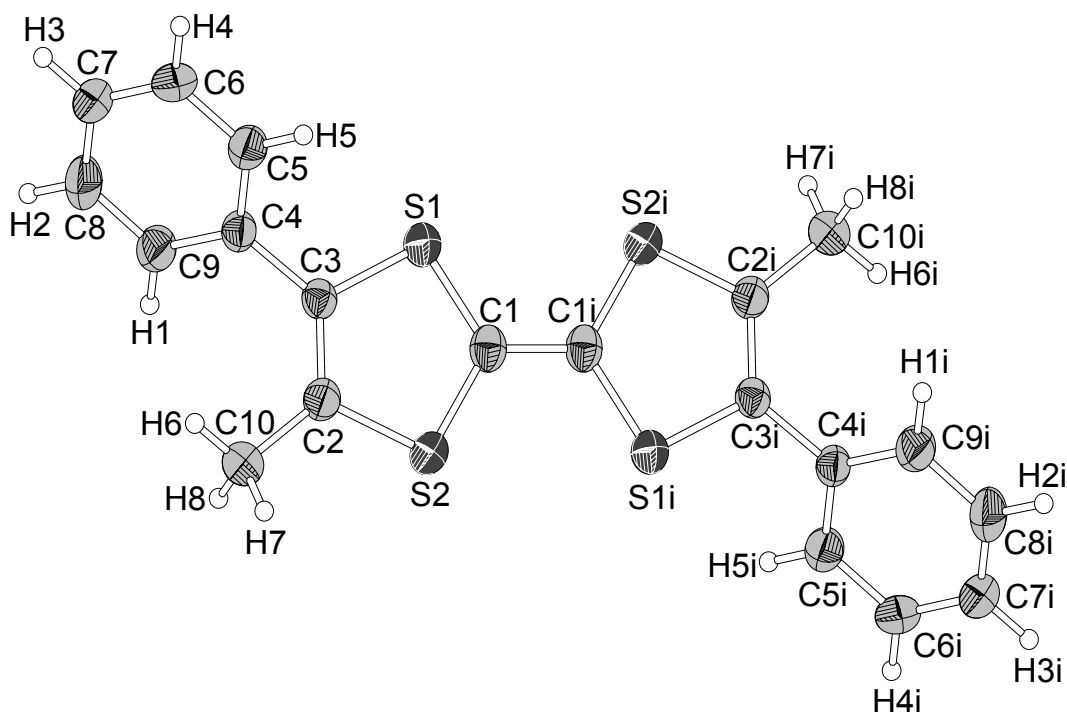


Abbildung 4.2.2.2: Darstellung der Struktur des DMDPhTTF^{2+} -Dikations. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Indices für ausgewählte Symmetrieoperationen wie sie in diesem Abschnitt benutzt werden:

- | | | | |
|-----|----------------|------|-----------------|
| i | $-x, 1-y, 1-z$ | v | $1-x, 1-y, 1-z$ |
| ii | $1-x, 1-y, -z$ | vi | $1+x, y, z$ |
| iii | $-1+x, y, z$ | vii | $1+x, y, -1+z$ |
| iv | $-1+x, y, 1+z$ | viii | $1-x, 1-y, -z$ |

In Tabelle 6.2.6 sind ausgewählte Bindungslängen des DMDPhTTF²⁺-Dikations angegeben.

C1-C1i	1,414(8)		
C1-S1	1,689(4)	S1-C3	1,714(4)
C1-S2	1,702(5)	S2-C2	1,715(4)
		C2-C3	1,371(5)

Das kristallographische unabhängige I₅⁻-Anion ist in Abbildung 4.2.2.3 dargestellt. Die Bindungslängen betragen I1-I2 = 2,8491(6), I2-I3 = 3,0254(6), I3-I4 = 3,2381(7) und I4-I5 = 2,7790(7) Å. Der I2-I3-I4-Winkel beträgt 129,83(2)°. Die I1-I2-I3- und I3-I4-I5-Winkel betragen 176,03(2) beziehungsweise 171,32(2)°.

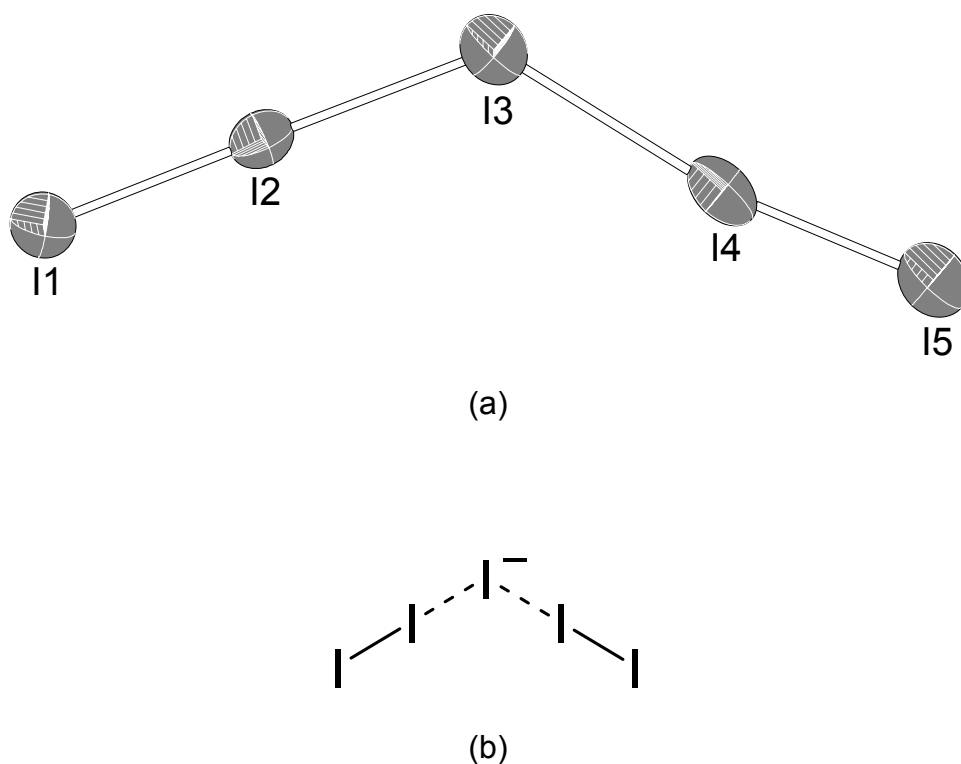


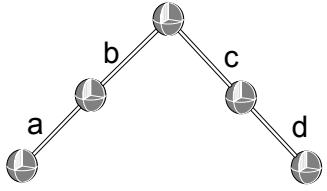
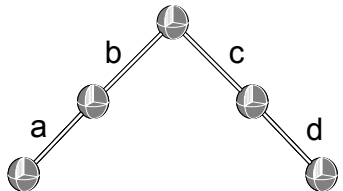
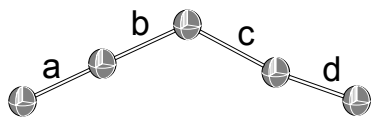
Abbildung 4.2.2.3: Darstellung der (a) Struktur und (b) Strukturformel des I₅⁻-Anions. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 40%.

Die Struktur von Pentaiodidanionen hängt jedoch stark von der Art des Kations ab und der zentrale Winkel kann auch deutlich andere Werte annehmen. Die Elektronendichte der Iodatome ist stark polarisierbar und Pentaiodid-Ionen können sich an unterschiedliche Umgebungen anpassen. Die Polarisierung der Elektronendichte

durch Wechselwirkung mit einem Gegenion beeinflusst die I-I-Bindungslängen und -winkel [57].

In Tabelle 4.2.2.7 sind die Bindungslängen und Winkel am zentralen Iodatome von drei verschiedenen Verbindungen angegeben, welche Pentaiodid als Anion enthalten. In den Strukturen von $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)(\text{I}_5)$ [46] und $(\text{NMe}_4)(\text{I}_5)$ [73] sieht man keine bedeutende Wechselwirkung zwischen den Kationen und den I_5^- -Anion; der Winkel am zentralen Iodatome beträgt etwa 90° . Bei $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)(\text{I}_5)$ sind die $\text{BEDT-TTF}^{\text{n}+}$ -Kationen durch die I_3^- -Anionen koordiniert, bei $(\text{NMe}_4)(\text{I}_5)$ liegt ein kleines Kation vor, das Tetramethylammonium, dessen die positive Ladung von CH_3 -Gruppen abgeschirmt ist. Die Anionen richten sich in einer hoch symmetrischen Anordnung aus. Das Ergebnis sind ähnliche Werte für die Bindungslängen und -winkel. Bei der Struktur von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ beobachtet man eine Wechselwirkung zwischen den DMDPhTTF^{2+} -Dikationen und dem Pentaiodid-Ion. Es gibt einen kurzen $\text{S}\cdots\text{I}$ -Abstand zwischen den Schwefelatomen des C_3S_2 -Zentralfragments und den zentralen Iodatomen. Dieser kurze Abstand erlaubt eine Wechselwirkung zwischen Dikation und Anion, welche die Elektronendichte der I-Atome polarisiert und einen größeren Winkel verursacht.

Tabelle 4.2.2.7: Bindungslängen/ Å und -winkel/ ° von I_5^- -Anionen.

			
	$(\text{BEDT-TTF})_2(\text{I}_3)(\text{I}_5)$	$(\text{NMe}_4)(\text{I}_5)$	$\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$
a	2,792(15)	2,792(1)	2,7790(7)
b	3,091(16)	3,149(1)	3,2381(7)
c	3,087(11)	3,149(1)	3,0254(6)
d	2,781(11)	2,792(1)	2,8491(6)
α	92,23(5)	94,79(1)	129,83(2)
	[46]	[734]	Diese Arbeit

α : Winkel am zentrale Iodatome.

Wenn man für die Bindungen zwischen den Iodatomen in die Struktur von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ auch längere I-I-Abstände heranzieht, sieht man, dass die Iodatome

eine Kette bilden. In Abbildung 4.2.2.4 ist eine Iod-Kette aus der Struktur von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ dargestellt. Der Kovalenzradius von Iod beträgt $1,4 \text{ \AA}$ und der van der Waals-Radius $1,98 \text{ \AA}$. Die mit gestrichelten Linien gekennzeichneten $\text{I}\cdots\text{I}$ -Abstände betragen $3,57(2) \text{ \AA}$ und liegen damit noch unterhalb der Summe der van der Waals-Radien und lassen sich als schwache Bindungen auffassen.

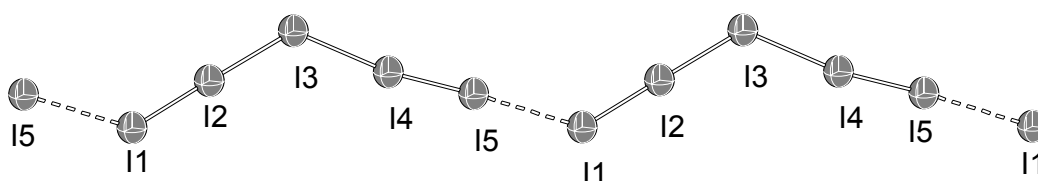


Abbildung 4.2.2.4: Darstellung eine Iod-Kette aus der Struktur von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$.

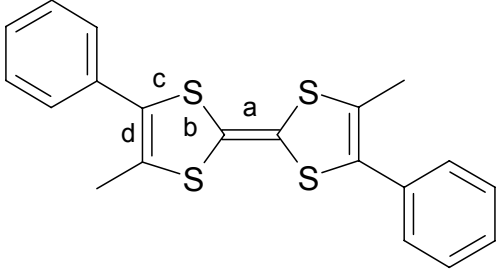
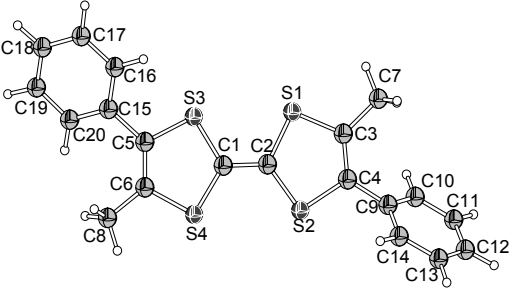
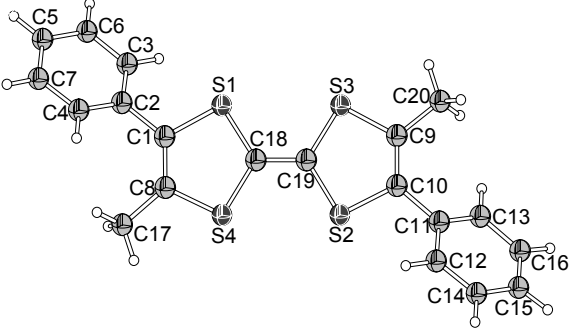
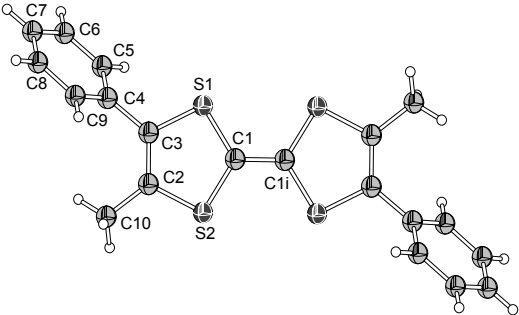
Die Diskussion über das $\text{DMDPhMTTF}^{\text{n}+}$ -Kation betrifft folgende wichtige Punkte: die Ladung von DMDPhTTF , die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen und die Folge diese Strukturmuster für die Eigenschaften dieser Verbindung.

Die Analyse der intramolekularen Abstände erlaubt die indirekte Bestimmung der Ladung des Tetrathiafulvalenderivates. In Tabelle 4.2.2.8 sind die Werte für die wichtigsten Bindungslängen des DMDPhTTF^{2+} -Dikations zusammengestellt.

Die C-C-Bindungslängen der Alkylgruppe und Arylgruppe spielen keine Rolle bei der Ladungsabschätzung. Sie sind weit von der positiven Ladung und dem Radikal im Zentralfragment entfernt und üben deshalb kaum Einfluss aus.

Das Ergebnis dieser Analyse basierend auf den Daten in Tabelle 4.2.2.8 ist, dass die DMDPhTTF -Einheit in der Struktur von $\text{DMDPhTTF}(\text{I}_5)_2$ die Ladung $+1$ haben sollte und damit als organisches Radikal aufgefasst werden könnte. Die kritischen Bindungslängen stimmen sehr gut mit denen anderer bekannter Radikalkationen überein. Man muss allerdings feststellen, dass diese kritischen Bindungslängen schon an der Grenze zwischen Radikalmono- und -dikationen liegen. Deswegen müssen die Zusammensetzung und die Art der Gegenionen hier für die Ladungsabschätzung des TTF -Derivats herangezogen werden.

Tabelle 4.2.2.8: Bindungslängen/ Å für die DMDPhTTF-Ladungsabschätzung von DMDPhTTF-Verbindungen.*

	a	b	c	d	Lit.
 DMDPhTTF ^{•++} (DMDPhTTF) ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	1,391	1,719	1,738	1,342	[72]
 DMDPhTTF ^{•++} (DMDPhTTF) ₂ [Re ₂ Cl ₈]·CH ₂ Cl ₂	1,380	1,712	1,735	1,339	[71]
 DMDPhTTF ⁿ⁺ DMDPhTTF(I ₅) ₂	1,414	1,717	1,730	1,344	**

*Die Werte für die C-C- und C-S-Bindungslängen sind gemittelt.

** Dieser Arbeit

Eine Ladung von +1 auf dem Kation ist nämlich nicht mit der Struktur vereinbar, da auf ein komplettes Kation zwei I_5^- -Polyiodidanionen vorhanden sind, deren Ladung mit Sicherheit jeweils -1 beträgt. Daher muss das $DMDPhTTF^{2+}$ -Dikation in der Struktur von $DMDPhTTF(I_5)_2$ ein Dikation mit der Ladung +2 sein.

Der zweite wichtige Punkt der Strukturdiskussion betrifft die Wechselwirkung zwischen den Einheiten. Wechselwirkungen liegen zwischen Radikalkationen, zwischen Anionen und zwischen Radikalkationen und Anionen vor.

In Abbildung 4.2.2.5 ist das $DMDPhTTF^{2+}$ -Dikation mit den entsprechenden $S \cdots I$ -Wechselwirkungen dargestellt. Die ausgewählten Abstände zwischen den S- und I-Atomen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen: $S2i \cdots I1ii$ und $S2 \cdots I1iv = 3,821(1)$, $S1i \cdots I1iv = 3,821(7)$ $S1 \cdots I3iii$ und $S1i \cdots I3v = 3,556(2)$ Å. Die Summe der van der Waals- Radien für dieses Atompaar beträgt 3,78 Å.

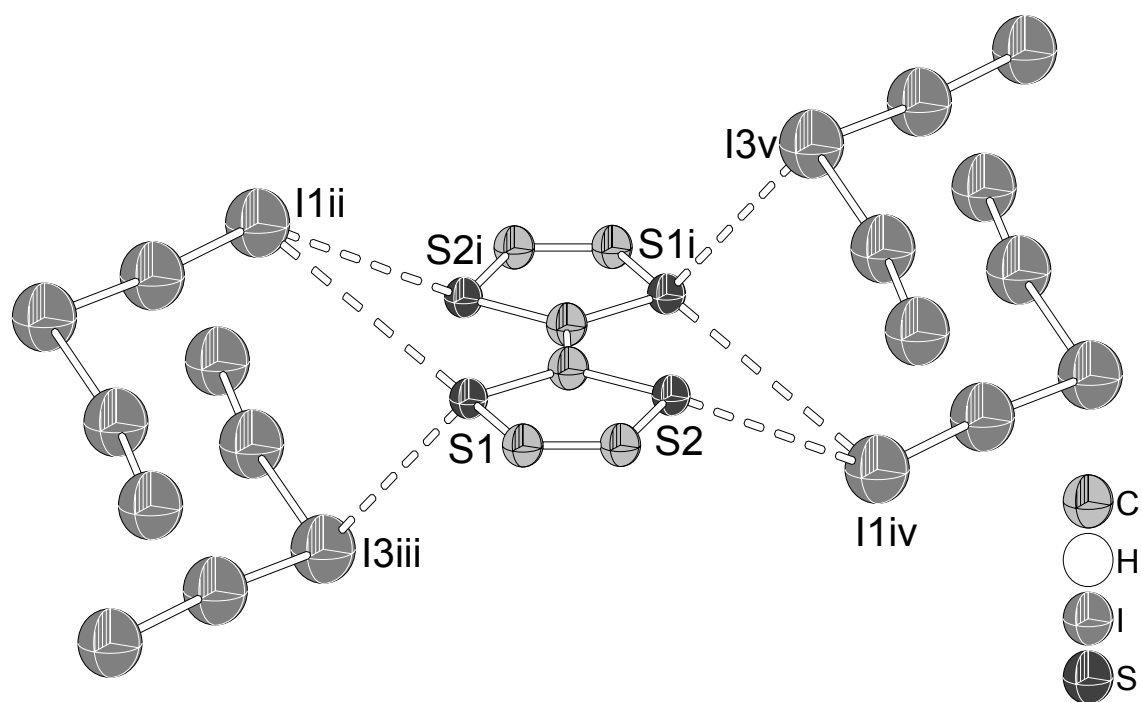


Abbildung 4.2.2.5: Darstellung der $S \cdots I$ -Wechselwirkungen für das $DMDPhTTF^{2+}$ -Dikation. Das Dikation ist vereinfacht dargestellt.

Es liegen in der Struktur keine $I \cdots H$ -Wechselwirkungen vor. Die kürzesten Abstände zwischen den Iodaten der Polyiodidanion und den H-Atomen der Methylgruppen und Phenylringe liegen oberhalb von 3,2 Å. Die Summe der van der Waals-Radien von I und H beträgt dagegen nur 3,07 Å.

In Abbildung 4.2.2.6 sind die S····I-Wechselwirkungen des I₅⁻-Anions gezeigt. Die S····I-Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet und betragen: I1····S2vii = 3,82(1), I1····S1viii = 3,821(7) und I3····S1vi = 3,556(2) Å. Die Summe der van der Waals-Radien für Schwefel und Iod beträgt 3,78 Å.

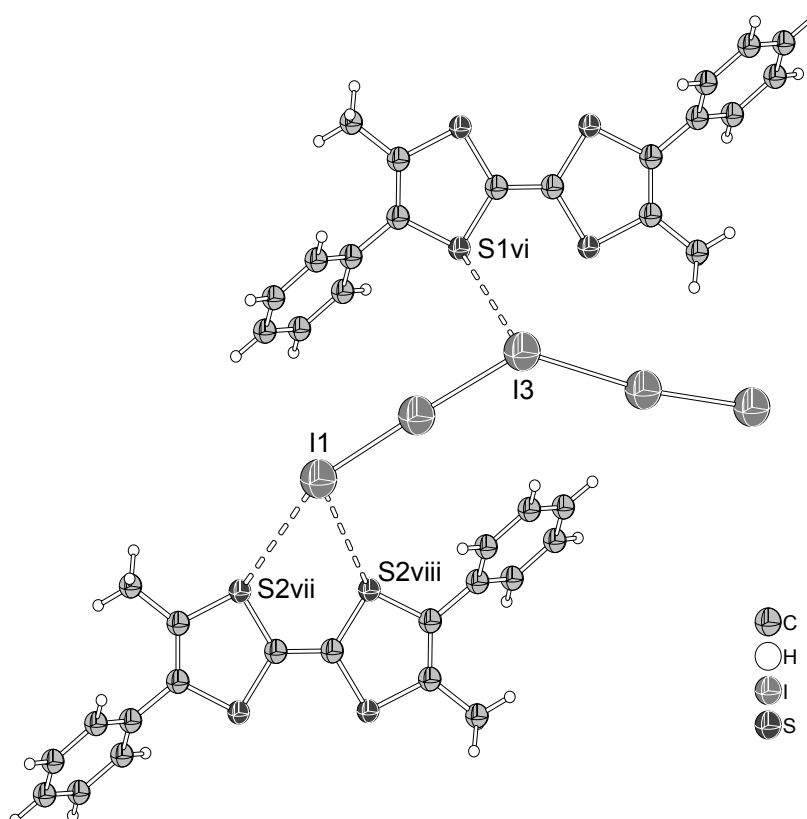


Abbildung 4.2.2.6: Darstellung der S····I Wechselwirkungen für das I₅⁻-Anion.

In der Struktur von DMDPhTTF(I₅)₂ liegt ein Gleichgewicht der Wechselwirkungen vor, wobei keine dominant ist. Jedes DMDPhTTF²⁺-Dikation ist von zwei I₅⁻-Anionen umgeben. Außerdem hat dieses Tetrathiafulvalenderivat eine Arylgruppe mit einem Winkel von 53,14° in Bezug zum S₂C=CS₂-Zentralfragment. Das bewirkt eine bedeutende Hinderung der Paarbildung und sorgt dafür, dass die DMDPhTTF²⁺-Einheiten als diskrete Dikationen in der Struktur bleiben. Da die DMDPhTTF²⁺-Einheiten keine stapelförmige Struktur bilden und völlig oxidiert sind, sind die notwendigen Bedingungen für einen organischen Leiter nicht erfüllt.

Die Ergebnisse der Wechselwirkungen zwischen Dikationen und Anionen und der Struktur dieser Einheiten sind in Abbildung 6.2.6 zu sehen, wobei ein Ausschnitt der DMDPhTTF-(I₅)₂-Struktur dargestellt ist. DMDPhTTF-(I₅)₂ bildet eine „Hybridstruktur“ mit wechselnden organischen und anorganischen Schichten. Die DMDPhTTF²⁺-Dikationen

bilden die organischen Schichten und zeigen keine Wechselwirkung zueinander. Die I_5^- -Anionen bilden die anorganische Schicht. In Abbildung 4.2.2.7 sind $I \cdots I$ -Abstände bis $3,57(2) \text{ \AA}$ als Bindungen eingezeichnet, wobei die Iodatome eine Kette bilden.

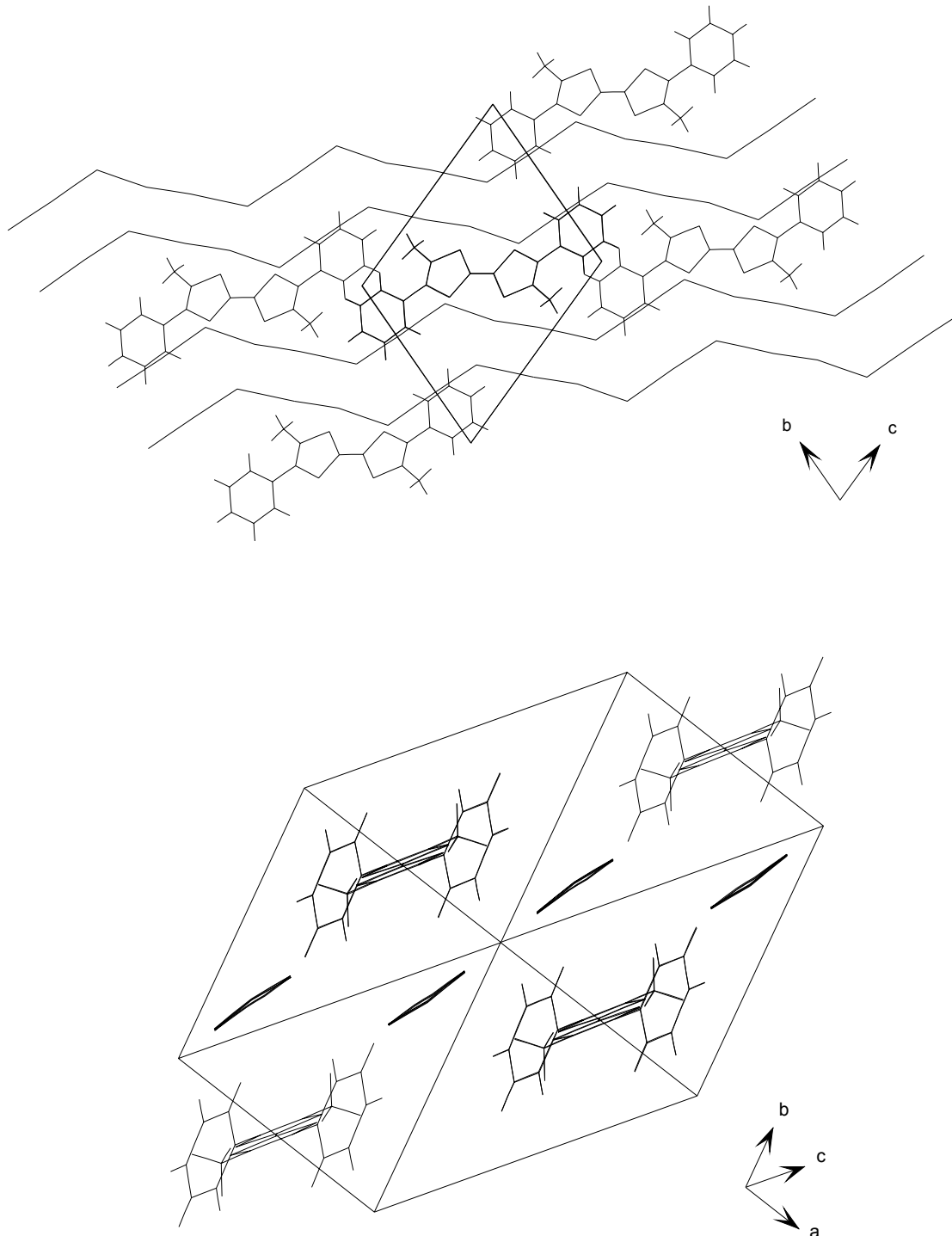


Abbildung 4.2.2.7: Die Struktur von DMDPhTTF(I₅)₂ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Oben ist ein Blick senkrecht zu den Polyiodid-Ketten gezeigt, unten der Blick entlang der Polyiodid-Ketten.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden acht neue Verbindungen, die auf Derivaten des Tetrathiafulvalens (TTF) basieren, hergestellt und charakterisiert.

TTF ist in der Lage, sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabile Radikalkationen zu bilden. Die Wechselwirkungen der planaren Kationen über ihr mit nur einem Elektron besetzten π -HOMO ist entscheidend für die Eigenschaften kristalliner Verbindungen mit $\text{TTF}^{+\cdot}$ -Kationen. Stapelbildung kann metallische elektrische Leitfähigkeit erzeugen, wie an der mittlerweile klassischen, seit den 1970er Jahren bekannten Verbindung TTF-TCNQ erstmals gezeigt wurde. Liegen die $\text{TTF}^{+\cdot}$ -Radikalkationen isoliert voneinander vor, resultieren im allgemeinen schmalbandige Halbleiter und paramagnetisches Verhalten. Die Anordnung der Radikalkationen wird durch vielfältige Wechselwirkungen im Festkörper bestimmt. Eine große Rolle spielen die Ladung, Gestalt, Größe und Nucleophilie der Anionen.

Für diese Arbeit wurden drei Tetrathiafulvalen-Derivate wegen ihrer besonderen strukturellen Merkmale ausgesucht. Aliphatische und aromatische Substituenten in der Struktur des TTF-Stammkörpers spielen eine wichtige Rolle bei sekundären Wechselwirkungen mit den Anionen. In Abbildung 5.1 sind die Strukturen von Octamethylentetrathiafulvalen (OMTTF), Bis(4,5-dihydronaphtho[1,2-*d*])tetrathiafulvalen (BDHNTTF) und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-2,2',5,5'-tetrathiafulvalen (DMDPhTTF) zusammengestellt.

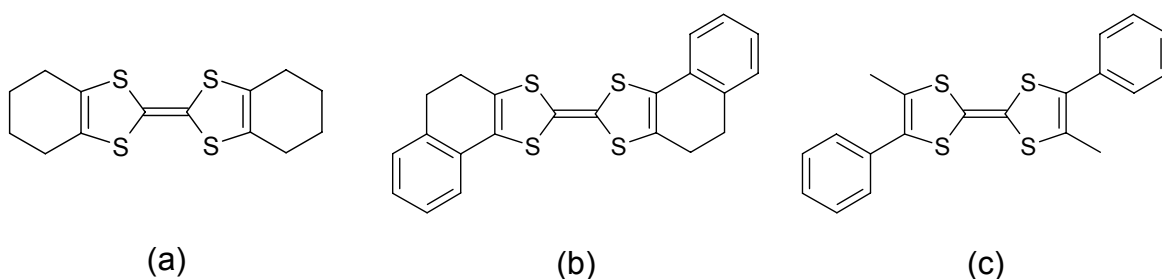


Abbildung 5.1: Strukturen von (a) OMTTF, (b) BDHNTTF und (c) DMDPhTTF.

Bis heute wurde sehr wenig über diese drei TTF-Derivate berichtet. Die Reaktivität dieser Verbindungen und die Rolle, welche die Substituenten in der Struktur davon abgeleiteter Radikalkationensalze und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften spielen, waren die Motivation dieser Arbeit.

Mit passenden Oxidationsmitteln bilden diese drei TTF-Derivate salzartige Substanzen. Die Oxidationsmittel wurden im Überschuss eingesetzt, um die höhere

Oxidationsstufe der TTF-Derivate zu erreichen (+1 und +2) und die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen zu begünstigen. Die drei ausgesuchten TTF-Derivate wurden mit Iod oxidiert und die Verbindungen $(\text{OMTTF})\text{I}_3$, $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$ und $(\text{DMDPhTTF})(\text{I}_5)_2$ isoliert und strukturell charakterisiert. Die beiden ersten Verbindungen enthalten kationische Radikale, was durch ESR-Messungen bestätigt wurde. Die dritte Verbindung enthält ein Dikation. In Abbildung 5.2 sind die strukturellen Merkmale dieser drei Verbindungen vereinfacht dargestellt. In den Strukturen von $(\text{OMTTF}^+)\text{I}_3^-$ und $(\text{BDHNTTF}^+)\text{I}_3^-$ zeigen die Radikalkationen schwache intermolekulare Wechselwirkungen, wobei die OMTTF^+ -Radikalkationen Dimere bilden und die BDHNTTF^+ -Radikalkationen eine polymere Anordnung zeigen. Mit gestrichelten Linien sind die C-S- und S-S-intermolekulare Abstände dargestellt, die kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind. Diese Art von Anordnung ist möglich, weil in diesen Verbindungen die I_3^- -Anionen relativ klein und symmetrisch sind. Außerdem können die Polyiodid-Anionen wegen ihrer polarisierbaren Elektronendichte sich an unterschiedliche Umgebung anpassen. In der Struktur von $(\text{DMDPhTTF}^{2+})(\text{I}_5^-)_2$ liegen die Dikationen als diskrete Einheiten vor. Die Gründe dafür sind die sterische Hinderung durch die voluminösen Phenylsubstituenten und die Größe der Pentaiodid-Anionen, welche die DMDPhTTF^{2+} -Dikationen voneinander trennen.

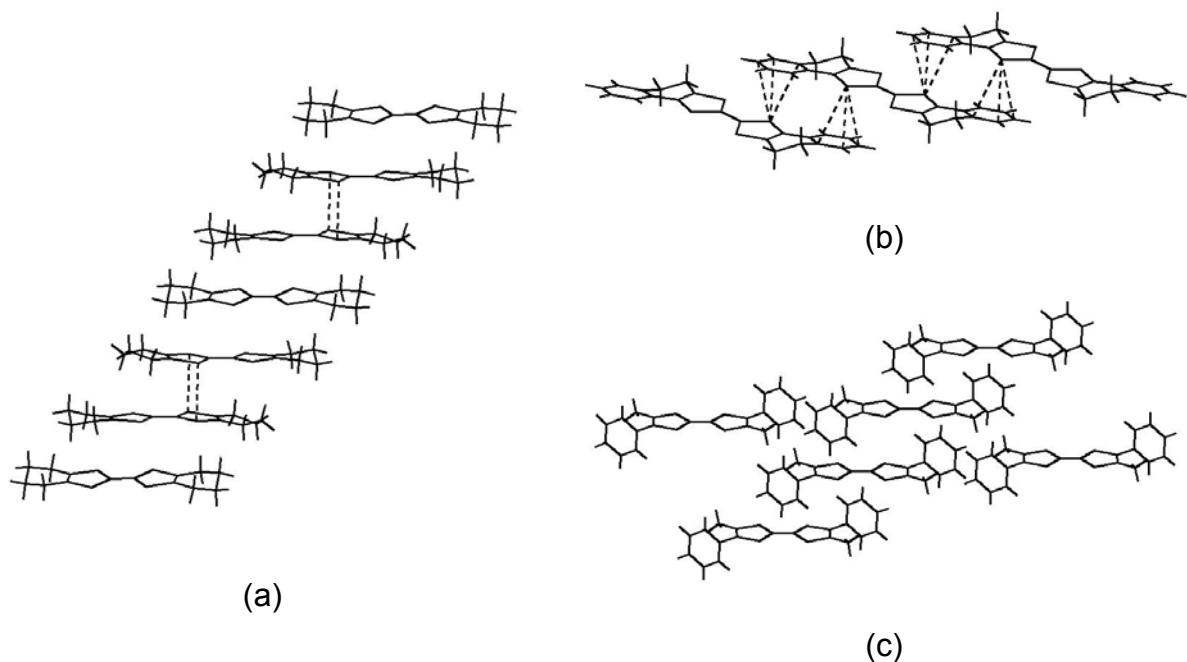


Abbildung 5.2: Strukturelle Merkmale von (a) $(\text{OMTTF}^+)\text{I}_3^-$, (b) $(\text{BDHNTTF}^+)\text{I}_3^-$ und (c) $(\text{DMDPhTTF}^{2+})(\text{I}_5^-)_2$. Die Darstellung ist vereinfacht und nur die jeweiligen Radikalkationen und Dikationen sind dargestellt.

Neben dem Oxidationsmittel Iod wurden die drei TTF-Derivate auch mit Übergangsmetallsalzen oxidiert. Für diese Reaktionen wurden $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CuBr_2 verwendet. Diese Salze können die TTF-Derivate leicht oxidieren und dabei selbst anionische Komplexe bilden. Auf diesem Weg wurden folgende Verbindungen hergestellt und strukturell charakterisiert: $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$, $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$, $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ und $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$, wobei die Letzte in zwei kristallinen Modifikationen isoliert wurde. In der Struktur von $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$ liegt das BDHNTTF als Radikalkation vor und die Struktur von $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$ enthält das BDHNTTF^{2+} -Dikation. Beide Kationen bilden Dimere mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Die Dimere sind in Abbildung 5.3 vereinfacht dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die C-S- und S-S-intermolekulare Abstände, die kleiner als die Summe der van der Waals-Radien sind. Sowohl in der Struktur von $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$ als auch in der Struktur von $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$ enthalten Anionen die Übergangsmetallionen mit ungepaarten Elektronen (Fe^{3+} und Cu^{2+}).

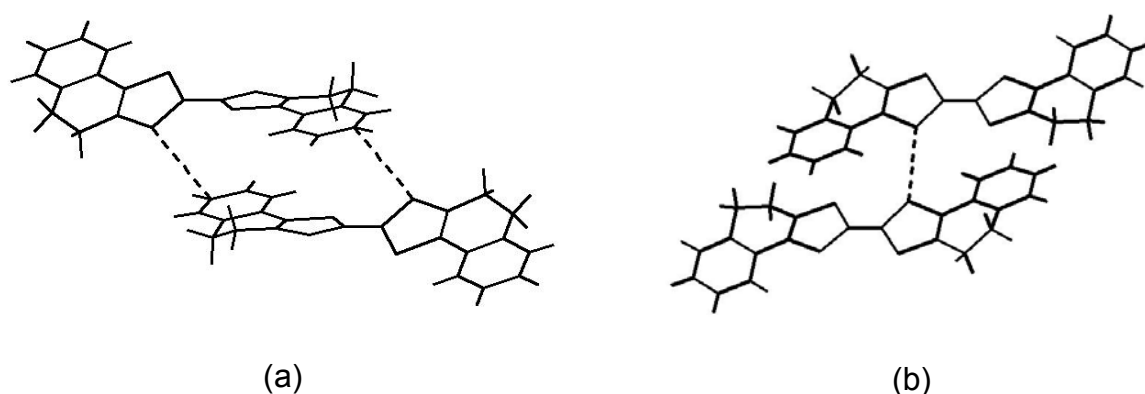


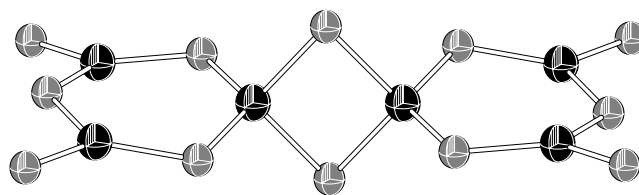
Abbildung 5.3: Vereinfachte Darstellung der Dimere von (a) $(\text{BDHNTTF}^{2+})_2$ und (b) $(\text{BDHNTTF}^{\bullet})_2$ in den Strukturen von $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$ und $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$.

Die Ladungsbestimmung der TTF-Derivate erfolgte anhand von Bindungslängen im $\text{C}_2\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2\text{C}_2$ -Zentralfragment. Diese Abschätzung wird durch die Fachliteratur unterstützt und kann generell erfolgreich verwendet werden. Bei $(\text{OMTTF})\text{I}_3$, $(\text{BDHNTTF})\text{I}_3$, $(\text{DMDPhTTF})(\text{I}_5)_2$, $(\text{BDHNTTF})[\text{FeCl}_4]$ und $(\text{BDHNTTF})[\text{CuCl}_4]$ konnte die Ladung der TTF-Derivate auf diese Weise eindeutig bestimmt werden.

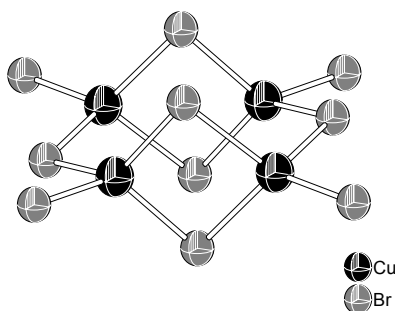
In der Verbindung $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ wurde das OMTTF zum OMTTF^{2+} -Dikation oxidiert. Damit ergibt sich für das $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ -Anion eine Ladung von -4 . Da alle Bromoliganden eine Ladung von -1 tragen, müssen sechs positive Ladungen auf vier

Kupferatome verteilt werden. Die Strukturparameter legen es nahe, entsprechend der Formel $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu(I)}_2\text{Cu(II)}_2\text{Br}_{10}]$ zwei Kupferatome als einwertig und zwei Kupferatome als zweiwertig anzunehmen. Gemäß dieser Formel erwartet man diamagnetische Kationen und zwei ungepaarte Elektronen pro Formeleinheit. Eine magnetische Messung zeigte im Temperaturbereich von 100 bis 300 K lineares Verhalten der $\chi^{-1} = f(T)$ -Funktion mit einem magnetischen Moment entsprechend der Erwartung, was dieses Valenzmodell bestätigt.

$(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$ bildet sich in einer monoklinen und einer triklinen Modifikation. Für die monokline Modifikation sind zwei Szenarien möglich. Wenn alle OMTTF zu $\text{OMTTF}^{+\cdot}$ -Radikalkationen oxidiert wurden, müssen neun positive Ladungen auf sechs Kupferatome verteilt werden. Es ergibt sich dann die Formel $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu(I)}_3\text{Cu(II)}_3\text{Br}_{12}]$. Eine zweite Möglichkeit wäre die Oxidation von drei OMTTF zu einem $\text{OMTTF}^{+\cdot}$ -Radikalkation und zwei OMTTF^{2+} -Dikationen. Dann müssen sieben positive Ladungen auf sechs Kupferatome verteilt werden, entsprechend der Formel $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu(I)}_5\text{Cu(II)}\text{Br}_{12}]$. Für die trikline Modifikation ist die Ladungszuordnung für das OMTTF-Ion ebenfalls zweideutig. Die erste Möglichkeit ergibt sich aus der Annahme der Oxidation aller OMTTF zu OMTTF^{2+} -Dikationen. Zum Ladungsausgleich müssen dann sechs positive Ladungen auf sechs Kupferatome verteilt werden, entsprechend der Formel $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu(I)}_6\text{Br}_{12}]$. Die zweite Möglichkeit ergibt sich aus der Annahme der Oxidation von drei OMTTF zu einem $\text{OMTTF}^{+\cdot}$ -Radikalkation und zwei OMTTF^{2+} -Dikationen. Diese Möglichkeit wurde auch bei der monoklinen Modifikation diskutiert und würde ebenfalls die Formel $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu(I)}_5\text{Cu(II)}\text{Br}_{12}]$ ergeben. Wegen der geringen Ausbeute waren andere Untersuchungen zur Ladungsbestimmung nicht möglich. In diesen drei TTF-Salzen, $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$ sowie α - und β - $(\text{OMTTF})_3[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]$, sind die Strukturen der anionischen Komplexe sehr interessant. Diese sind neuartig und die Kupferatome haben gemischte Valenz mit Cu(I) und Cu(II). Die Strukturen der anionischen Komplexe, $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ und $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 5.4: Darstellung der Strukturen von (a) $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$ (b) und $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$.

Bei mikroskopischer Betrachtung aller Verbindungen dieser Arbeit zeigte sich allerdings, dass stets ein Gemenge von Produkten entsteht. Die Reaktionen verlaufen also uneinheitlich. Die anderen Produkte konnten jedoch nicht näher charakterisiert und die Ausbeuten nicht bestimmt werden. Die Reaktionen erwiesen sich aber in allen Fällen als reproduzierbar.

Durch die Verwendung relativ starker Oxidationsmittel im stöchiometrischen Überschuss wurden die ausgewählten TTF-Derivate zu Mono- aber auch zu Dikationen oxidiert. Durch starken Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen werden die Kationen in den Strukturen voneinander getrennt. Als Ergebnis wird die elektrische Leitfähigkeit benachteiligt, aber die kooperativen Eigenschaften zwischen Kationen und Anionen begünstigt. Der Überschuss an Oxidationsmittel wie CuBr_2 ermöglicht die Bildung neuartiger komplexer Anionen wie $[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]^{4-}$ und $[\text{Cu}_6\text{Br}_{12}]^{n-}$.

Zwar zeigte sich durch die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Radikalkationen der ausgewählten TTF-Derivate wenig Tendenz zur Stapelbildung zeigen und damit eine wichtige Voraussetzung zum Aufbau organischer Metalle vermissen lassen. Die Erfassung der kooperativen magnetischen Eigenschaften von Tetrathiafulvalenium-Halogenometallaten mit offenschaligen Metallionen ist aber auch weiterhin ein attraktives Forschungsthema.

6. Anhang

Tabelle 6.1: Liste der Verwendete Chemikalien*.

Summenformel	Chemikaliename	Hersteller	Reinheit
C ₂ H ₃ N	Acetonitril	Acros	99%
C ₄ H ₈ O	Tetrahydrofuran	Acros	99%
C ₁₃ H ₁₀ O	Benzophenon	Merck	95%
C ₁₄ H ₁₆ S ₄	4,4',5,5',6,6',7,7'-Octamethylentetrathiafulvalen	Aldrich	98%
C ₂₀ H ₁₆ S ₄	4,4'-Dimethyl-5,5'-diphenyltetrathiafulvalen	Aldrich	98%
C ₂₂ H ₁₆ S ₄	Bis-(4,5-dihydronaphtho[1,2-d])-tetrathiafulvalen	Aldrich	98%
CuBr ₂	Kupfer(II)-Bromid	Merck	99%
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Kuper(II)-Chlorid Dihydrat	Merck	99%
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat	Merck	97%
I ₂	Iod	Merck	99%
Na	Natrium	Merck	99%
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid	Merck	97%

*Die Lösungsmittel wurden vorbereitet, wie in die Literatur beschrieben ist [74].

Tabelle 6.2: Liste der Verwendete Geräte.

Untersuchung	Geräte und Hersteller
Röntgenographische Untersuchungen	kappa-CCD-Einkristalldiffraktometer ENRAF-NONIUS
Magnetische Untersuchung	Forschungsmagnet B-E15 B8 Bruker Komparatorwaage S3D-S Sartorius Verdampferkryostat VNK 3-300 Leybold
Elektrische Leitfähigkeit-Untersuchung	Widerstandmessgeräte SourceMeter® Keithley
Elektronenspinresonanz-Untersuchung	Elexsys 580 EPR Spektrometer Bruker
Schwingungsspektroskopische Untersuchung	IFS 113 FT-IR-Spektrometer Bruker

Tabelle 6.3: Verwendete Rechenprogramme.

Denzo-Scalepack	Otwinowski, Z., Minor, W., <i>Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode</i> [75]
Diamond	Brandenburg, K., Diamond 2.1, Diamond 3.0, <i>Crystal Structure Visualization</i> , Crystal Impact, Bonn, 1997-2005
ISIS®/Draw 2.4	MDL Informations Systems, Inc. 1990-2001
Microcal Origin®	Microcal Origin® 6.0, Microcal Software, Inc., 1999
Microsoft® Excel	Microsoft® Excel 2000, Microsoft Corporation, 1999
Microsoft® Word	Microsoft® Word 2000, Microsoft Corporation, 1999
Platon	Spek, A. L., <i>Platon, A Multipurpose Crystallographic Tool</i> , Universität Utrecht, Utrecht, Niederland, 1998
SHELX-97	Sheldrick, G. M., SHELX-97, <i>Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)</i> , Universität Göttingen, Göttingen, Deutschland, 1998
WinGX	Farrugia, L. J., <i>WinGX, An Integrated System of Windows programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystall X-Ray Diffraction Data</i> [76]

7. Literatur

- [1] Wudl, F., Smith, G. M., Hufnagel, E. J., *Chem Comm.* **1970**, 1453-1454
- [2] Yamanda, J., Sugimoto, T. (Eds.), *TTF-Chemistry*, **2004**, Springer-Verlag, Heidelberg
- [3] Ishiguro, T., Yamaji, K., Saito, G. (Eds.), *Organic Superconductors*, 2nd edition, **1998**, Springer-Verlag, Heidelberg
- [4] Hurlley, W. R. H., Smiles, S., *J. Chem Soc. [Resumed]* **1926**, 2263-2270
- [5] Hünig, S., Scheutzow, D., Schlaf, H., *Liebigs Ann. Chem.* **1972** (765) 126-136
- [6] Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V., Perlstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973** (95, 3) 948-949
- [7] Hünig, S., Kießlich, G., Quast, H., Scheutzow, D., *Liebigs Ann. Chem.* **1973** (785) 310-323
- [8] Schukat, G., van Hinh, L., Fanghänel, E., *Z. Chem.* **1976** (16. Jg., Heft 9) 360-361
- [9] Schukat, G., Fanghänel, E., *J. prakt. Chem.* **1979** (321) 675-679
- [10] Schukat, G., Fanghänel, E., Chyla, A., *Potsdamer Forsch.* **1979** (B, 20) 99-103
- [11] Bozio, R., Zanon, I., Girlando, A., Pecile, J., *J. Chem. Phys.* **1979** (71, 5) 2282-2293
- [12] Schukat, G., Mörke, W., Fanghänel E., *Z. Chem.* **1981** (21. Jg., Heft 4) 153-154
- [13] Schukat, G., Fanghänel, E., *J. prakt. Chem.* **1982** (324) 422-428
- [14] Schukat, G., Fanghänel, E., *J. prakt. Chem.* **1982** (324) 1011-1016
- [15] Schukat, G., Richter, A. M., Fanghänel, E., *J. prakt. Chem.* **1982** (324) 479-484
- [16] Fanghänel, E., Schukat, G., Schützendübel, J., Humsch, W., *J. prakt. Chem.* **1983** (325) 976-980
- [17] Richter, A. M., Schukat, G., Fanghänel, E., Patent aus der Deutschen Demokratischen Republik **1984** Patentschrift: 214846
- [18] Cávara, L., Gerson, F., Cowan, D. O., Lerstrup, K., *Helv. Chim. Acta* **1986** (69) 141-151
- [19] Saito, G., Yoshida, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007** (80) 1-137
- [20] Calvo-Marzal, Chumbimuni-Torres, K. Y., Höehr, N. F., Oliveira Neto, G., Kubota, L. T., *Sensors and Actuators B* 2004 (100) 333-340
- [21] Calvo-Marzal, Chumbimuni-Torres, K. Y., Höehr, N. F., Kubota, L. T., *Clin. Chim. Acta* 2006 (371) 152-158

- [22] Zahrandník, R., Čársky, P., Hünig, S., Kießlich, G., Scheutzow, D., *Int. J. Sulfur Chem.*, C **1971** (6) 109-122
- [23] Konarev, D. V., Neretin, I. S., Slovokhotov, Y. L., Litvinov, A. L., Otsuka, A., Lyubovskaya, R. N., Saito, G., *Synth. Met.* **2002** (131) 87-92
- [24] Guionneau, P., Chasseau, D., Howard, J. A. K., Day, P., *Acta Cryst.* **2000** (C56) 453-454
- [25] Madsen, D., Burghammer, M., Fiedler, S., Müller, H., *Acta Cryst.* **1999** (B55) 601-606
- [26] Alvarez, S., Vicente, R., Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985** (107) 6253-6277
- [27] Kanehama, R., Umemiya, M., Iwahori, F., Miyasaka, H., Sugiura, K., Yamashita, M., Yokochi, Y., Ito, H., Kuroda, S., Kishida, H., Okamoto, H., *Inorg. Chem.* **2003** (42) 7173-7181
- [28] Yamochi, H., Sogoshi, N., Simizu, Y., Saito, G., Matsumoto, K., *J. Mater. Chem.* **2001** (11) 2216-2220
- [29] Umeya, M., Kawata, S., Matsuzaka, H., Kitagawa, S., Nishikawa, H., Kikuchi, K., Ikemoto, I., *J. Mater. Chem.* **1998** (8) 295-300
- [30] Iwamatsu, M., Kominami, T., Ueda, K., Sugimoto, T., Tada, T., Nishimura, K., Adachi, T., Fujita, H., Guo, F., Yokogawa, S., Yoshino, H., Murata, K., Shiro, M., *J. Mater. Chem.* **2001** (11) 385-391
- [31] Kominami, T., Matsumoto, T., Ueda, K., Sugimoto, T., Murata, K., Shiro, M., Fujita, H., *J. Mater. Chem.* **2001** (11) 2089-2094
- [32] Coronado, E., Day, P., *Chem. Rev.* **2004** (104) 5419-5448
- [33] Enoki, T., Miyazaki, A., *Chem. Rev.* **2004** (104) 5449-5477
- [34] Ueno, Y., Okawara, M., *Chem. Lett.* **1974** 1135-1138
- [35] Starodub, V. A., Baumer, V. N., Guela, I. M., Golovkina, I. F., Alyoshin, V. G., Nemoshkalenko, V. V., Senkiewicz, A. I., *Synth. Met.* **1983** (5) 101-111
- [36] Konarev, D. V., Khasanov, S. S., Otsuka, A., Saito, G., Lyubovskaya, R. N., *Synth. Met.* **2005** (151) 231-238
- [37] Zaman, M. B., Toyoda, J., Morita, Y., Nakamura S., Yamochi, H., Saito, G., Nakasuji, K., *Synth. Met.* **1999** (102) 1691-1692
- [38] Jeong, C., Lee, H., Kim, Y., Choi, S., Kim, Y., *J. Kor. Chem. Soc.* **2001** (45) 442-447

- [39] Zhilyaeva, E.I., Lyubovskaya, R. N., Khidekel, M. L., *Oxidation Comm.* **1984** (6) 65-70
- [40] Lyubovskaya, R. N., Khidekel, M. L., *Oxidation Comm.* **1984** (6) 71-81
- [41] Gerson, F., Huber, W., *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, **2003**, Wiley-VCH-Verlag Weinheim
- [42] Meneghetti, M., Bozio, R., Zanon, I., Pecile, C., Ricotta, C., Zanetti, M., *J. Chem. Phys.* **1984** (80, 2) 6210-6224
- [43] Kim, Y. I., Hatfield, W. E., *Inorg. Chim. Acta* **1991** (188) 15-24
- [44] Kim, Y. I., Hatfield, W. E., *Inorg. Chim. Acta* **1991** (189) 237-241
- [45] Inoue, M. B., Inoue M., Fernando, Q., Nebesny, K. W., *Inorg Chem.* **1986** (25) 3976-3980
- [46] Beno, M. A., Geiser, U., Kostka, K. L., Wang, H. H., Webb K. S., Firestone, M. A., Carlson, K. D., Nuñez, L., Whangbo, M., Williams, J. M., *Inorg Chem.* **1987** (265) 1912-1920
- [47] Di Vaira, M., Peruzzini, M., Stoppioni, P., *Acta Cryst.* **1983** (C39) 1210-1211
- [48] Blake, A. J., *Acta Cryst.* **2004** (E60) m20-m21
- [49] Meier, U. C., Detellier, C., *Dalton Trans.* **2003** 4574-4579
- [50] Honda, M., Katayama, C., Tanaka, J., Tanaka, M., *Acta Cryst.* **1985** (C41) 688-690
- [51] Hu, G., Holt, E. M., *Acta Cryst.* **1994** (C50) 1890-1892
- [52] Katayama, T., Ishida, T., Nogami, T., *Inorg. Chim. Acta* **2002** (329) 31-35
- [53] Xu, Z., Thompson, L. K., Miller, D. O., Ruiz, E., Alvarez, S., *Inorg Chem.* **2003** (42) 1107-1111
- [54] Batsanov, A. S., Bryce, M. R., Chesney, A., Howard, J. A. K., John, D. E., Moore, A. J., Wood, C. L., Gershtenman, H., Becker J. Y., Khodorkovsky V. Y., Ellern A., Bernstein J., Perepichka I. F., Rotello, V., Gray, M., Cuello, A. O., *J. Mater. Chem.* **2001** (11) 2181-2191
- [55] Honda, K., Takasaki, S., Yamada, J., Nakatsuji, S., Anzai, H., *Acta Cryst.* **1998** (C54) 261-264
- [56] Shibaeva, R. P., *Kristallografiya* **1984** (29) 480-483
- [57] Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., *Anorganische Chemie*, **1997**, 2. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- [58] Weiss, A., Witte, H., *Magnetochemie*, **1973**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim

- [59] West, A. R., *Basic Solid State Chemistry*, **2002**, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex.
- [60] Schukat, G., Fanghänel, E., *J. prakt. Chem.* **1985** (327) 767-774
- [61] Perlstein, J. H., Halley, N. F., Patent aus der Vereinigte Staaten von Amerika **1984** Patentschrift: 4,439,505
- [62] Kolthoff, I. M., Coetzee, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1957** (79) 1852-1858
- [63] Day, P., Kurmoo, M., Mallah, T., Marsden I. R., Friend, R. H., Pratt, F. L., Hayes, W., Chasseau, D., Gaultier, J., Bravic, G., Ducasse, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10722-10729
- [64] Clay, R., Murray-Rust, J., Murray-Rust, P., *Acta Cryst.* **1975** (B31) 289-290
- [65] Bailleul, S., Svoronos, D., Porcher, P., Tomas, A., *C. R. Heb. Sean. Acad. Sci., Ser. 2* **1991** (313) 1149-1153
- [66] Harlow, R. L., Simonsen, S. H., *Cryst. Struct. Comm.* **1976** (5) 265-270
- [67] Smith, D. W., *Coord. Chem. Rev.* **1976** (21) 93-153
- [68] Yu, H., Zhang, B., Zhu, D., *J. Mater. Chem.* **1998** (8) 77-80
- [69] Cotton, F. A., Murillo, C. A., *Inorg Chem.* **1975** (14) 2467-2469
- [70] Meyer, G., *Z. anorg. Allg. Chem.* **1977** (463) 87-94
- [71] Fettouchi, M., Ouahab, L., Perrin, A., Grandjean, D., *Acta Cryst.* **1991** (C47) 2457-2459
- [72] Triki, S., Ouahab, L., *Acta Cryst.* **1994** (C50) 219-221
- [73] Filgueiras, C. A. L., Horn Jr, A., Skakle, J. M. S., Wardell, J. L., *Acta Cryst.* **2001** (E57) o338-o340
- [74] Becker, H., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewalt, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E., Zeppenfedl, G., Organikum, Organisch-Chemisches Praktikum, **1965**, 5. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [75] Otwinowski, Z., Minor, W., *Methods Enzymol.* **1997** (276) 307-326
- [76] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1999** (32) 837-838

8. Lebenslauf

8.1. Persönliche Angaben

Name: Adriano Bof de Oliveira

Staatsangehörigkeit: Brasilianische

Geburtsort: Vacaria, Brasilien

Geburtsdatum: 04.08.1972

8.2. Ausbildung

2001-2008 Promotion (Fachbereiche: Anorganische Chemie), Universität Bonn, Bonn, Deutschland

1998-2000 Master of Science (Fachbereiche: Anorganische Chemie), Bundesuniversität Santa Maria, Santa Maria-RS, Brasilien/ Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS

1994-1998 Chemie (Fachbereiche: Betriebschemie), Bundesuniversität Santa Maria, Santa Maria-RS, Brasilien/ Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS

8.3. Veröffentlichungen

8.3.1. J. Beck, A. B. Oliveira, On the Oxidation of Octamethylenetetrafulvalene by CuBr_2 - Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of $(\text{OMTTF})_2[\text{Cu}_4\text{Br}_{10}]$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **eigereicht**

8.3.2. P. R. Lima, W. J. R. Santos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart and L. T. Kubota, Electrochemical investigations of the reaction mechanism and kinetics between NADH and redox-active $(\text{NC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NHOH}/(\text{NC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NO}$ from 4-nitrophthalonitrile $(\text{NC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NO}_2$ -modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, **2008**, 448-454.

8.3.3. P. R. Lima, W. J. R. Santos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart and L. T. Kubota, Electrocatalytic activity of 4-nitrophthalonitrile-modified electrode for the L-glutathione detection, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 47, **2008**, 758-764.

8.3.4. P. R. Lima, W. J. R. Santos, R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart and L. T. Kubota, An amperometric sensor based on electrochemically triggered reaction: Redox-active $\text{Ar-NO}/\text{Ar-NHOH}$ from 4-nitrophthalonitrile-modified electrode for the low voltage cysteine detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, **2008**, 87-96.

8.3.5. J. C. Duarte, R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira and L. T. Kubota, Tetracyanoquinodimethanide adsorbed on a silica gel modified with titanium oxide for electrocatalytic oxidation of hydrazine, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, (5), **2007**, 631-638.

8.3.6. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck and L. T. Kubota, Development of a voltammetric sensor for catechol in nanomolar levels using a modified electrode with $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TCNQ})_2$ and PLL, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 117, (1), **2006**, 274-281.

- 8.3.7. M. Hörner, G. M. Oliveira, L. Bresolin and A. B. Oliveira**, Supramolecular assembling of tectonic $[Tl^I(RC_6H_4NNNC_6H_4R)]_2$ [R = p-NO₂] through metal- η^2 -arene π -interactions and metal \cdots O secondary bonding: Synthesis and X-ray characterization of a bis diaryl symmetric-substituted triazenide complex of thallium(I), *Inorganica Chimica Acta*, 359, (14), **2006**, 4631-4634.
- 8.3.8. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck and L. T. Kubota**, Development of a sensor based on tetracyanoethylene (LiTCNE)/poly-L-lysine (PLL) for dopamine determination, *Electrochimica Acta*, 50, (13), **2005**, 2675-2683.
- 8.3.9. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck and L. T. Kubota**, Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 64, (4), **2004**, 935-942.
- 8.3.10. H. G. Bonacorso, M. R. Oliveira, A. P. Wentz, A. D. Wastowski, A. B. Oliveira, M. Hörner, N. Zanatta and M. A. P. Martins**, Haloacetylated enol ethers: 12 [18]. Regiospecific synthesis and structural determination of stable 5-hydroxy-1H-pyrazolines, *Tetrahedron*, 55, (2), **1999**, 345-352.
- 8.3.11. M. A. P. Martins, N. Zanatta, I. L. Pacholski, H. G. Bonacorso, M. Hörner, A. J. Bortoluzzi and A. B. Oliveira**, Molecular Structure of Heterocycles: 2# NMR Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Semiempirical MO Calculations of 5-Bromo-4, 6-dimethoxy-4-trichloromethyl-hexahydropyrimidin-2-one, *Spectroscopy Letters*, 31, (6), **1998**, 1125 -1139.
- 8.3.12. M. Hörner, A. B. Oliveira and J. Beck**, Darstellung und Kristallstruktur von $[Tl_2(PhN_3C_6H_4CH_2C_6H_4N_3Ph)_3]$, einem zweikernigen Tl^{III} -Komplex mit einem neuen, überbrückenden Bistriazenido-Liganden, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623, (1), **1997**, 65-68.

8.4. Posterpräsentationen

8.4.1. P. R. B. MIRANDA, P. R. Lima, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart, L. T. Kubota, Eletrodo de pasta de carbono dopada com 4-nitroftalonitrila para a oxidação electrocatalítica de ácido ascórbico, *31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2008**, Águas de Lindóia-SP, Brasilien.

8.4.2. P. R. Lima, W. J. R. Santos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart, L. T. Kubota, Determinação de L-Glutationa (GSH) em extratos de levedura com sensor amperométrico à base de 4-nitroftalonitrila. *31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2008**, Águas de Lindóia-SP, Brasilien.

8.4.3. P. R. Lima, W. J. R. Santos, R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart, L. T. Kubota, Determinação amperométrica de L-Glutationa (GSH) com eletrodo de pasta de carbono modificada com 4-nitroftalonitrila, *XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2007**, Águas de Lindóia-SP, Brasilien.

8.4.4. P. R. Lima, W. J. R. Santos, R. C. S. Luz, F. S. Damos, L. T. Kubota, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart, Sensor amperométrico à base de pasta de carbono modificada com 4-nitroftalonitrila para a quantificação de cisteína (CYSH), *XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2007**, Águas de Lindóia-SP, Brasilien.

8.4.5. P. R. Lima, W. J. R. Santos, R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, M. O. F. Goulart, L. T. Kubota, Catalytic investigations of the reaction mechanism and kinetics between NADH and Ar-NO/Ar-NHOH redox-active couple from 4-nitrophthalonitrile-modified electrode, *6th Annual Meeting of the Brazilian Materials Research Society*, **2007**, Natal-RN, Brasilien.

8.4.6. A. B. Oliveira, J. Beck, Octahydrodibenzotetrathiafulvalenium-Bromocuprate, *13. GDCh-Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie*, **2006**, Aachen, Deutschland.

8.4.7. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck, L. T. Kubota, Desenvolvimento de um sensor voltamétrico para catecol usando um eletrodo modificado com $\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{TCNQ})_2$ e PLL, *28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2005**, Poços de Caldas-MG, Brasilien.

8.4.8. C. R. M. Peixoto, A. Hermann, L. S. Silva, A. B. Oliveira, J. Bordinhão, M. Hörner, Estudo da reação de redução de oxigênio pelo complexo $\text{Cu}_4[\text{C}_6\text{H}_5\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{NNN}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]_4(\mu_2\text{-O})_2$, *XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2005**, Londrina-PR, Brasilien.

8.4.9. C. R. M. Peixoto, A. Hermann, L. S. Silva, A. B. Oliveira, J. Bordinhão, M. Hörner, Estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos do complexo bis- $(\mu_2\text{-oxo})$ -tetrakis{[1-feniltriazeno-1,3-diil)-2-(feniltriazenil)benzeno]cobre(II)}, *XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2004**, Salvador-BA, Brasilien.

8.4.10. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck, L. T. Kubota, Desenvolvimento de um sensor voltamétrico a base de LiTCNE-PLL para determinação de p-nitrofenol em amostras ambientais, *XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2004**, Teresopolis-RJ, Brasilien.

8.4.11. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck, L. T. Kubota, Determinação Voltamétrica de 4-Nitrofenol em Eletrodo de Carbono Vítreo Modificado com Tetracianoetileneto de Lítio, *27^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química*, **2004**, Salvador-BA, Brasilien.

8.4.12. R. C. S. Luz, F. S. Damos, A. B. Oliveira, J. Beck, L. T. Kubota, Desenvolvimento de um sensor para determinação de dopamina (DA) usando um eletrodo modificado com tetracianoetileneto de lítio (LiTCNE), *XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, **2004**, Teresópolis-RJ, Brasilien.

8.4.13. R. Hörner, J. Bastianello, M. Hörner, A. B. Oliveira, L. Bresolin, I. C. Casagrande, S. H. Alves, M. Schmitz, Síntese e avaliação da atividade antimicrobiana de moléculas livres de triazenos frente a microrganismos hospitalares e cepas ATCC, *XV Congresso Latinoamericano de bioquímica Clínica e XXVIII Congresso Brasileiro de Análises Clínicas*, **2001**, Florianópolis-SC, Brasilien.

8.4.14. M. Hörner, A. B. Oliveira, G. N. Ledesma, J. Strähle, C. Maichle-Mössmer, Síntese e estrutura cristalina de ânions complexos com Hg(II) e o ligante 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, *23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2000**, Poços de Caldas-MG, Brasilien.

8.4.15. L. Bresolin, I. C. Casagrande, A. B. Oliveira, M. Hörner, Synthesis of a Polymeric Complex of Thallium(I): Crystal Structure of Bis[1,3-Bis(4-Nitrophenyl)triazenido]thallium(I)], *X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*, **2000**, Florianópolis-SC, Brasilien.

8.4.16. R. Hörner, J. Bastianello, M. Hörner, L. Bresolin, S. H. Alves, I. C. Casagrande, A. B. Oliveira, Síntese de compostos triazenos e avaliação da atividade biológica, *34º Congresso Brasileiro de Patologia Clínica/Medicina Laboratorial, 5º Congresso do Mercosul e 4º Congresso da Gestão Laboratorial*, **2000**, Florianópolis-SC, Brasilien.

8.4.17. R. Hörner, H. Terenzi, M. Hörner, J. Bastianello, L. Bresolin, I. C. Casagrande, A. B. Oliveira, Estudo da Atividade de clivagem do DNA dupla fita de quatro novos compostos triazenidos, *34º Congresso Brasileiro de Patologia Clínica/Medicina Laboratorial, 5º Congresso do Mercosul e 4º Congresso da Gestão Laboratorial*, **2000**, Florianópolis-SC, Brasilien.

8.4.18. R. Hörner, M. Hörner, S. H. Alves, L. Bresolin, L. P. Pedezert, A. B. Oliveira, Síntese de 1,2-Bis(feniltriazeno)benzeno e avaliação da atividade antimicrobiana, *VIII Encontro Estadual de Farmacêuticos e Bioquímicos*, **1999**, Florianópolis-SC, Brasilien.

8.4.19. R. Hörner, M. Hörner, S. H. Alves, L. Bresolin, L. P. Pedezert, A. B. Oliveira, Síntese de 1,2-Bis(feniltriazeno)benzeno e avaliação da atividade antimicrobiana, *XX Congresso Brasileiro de Microbiologia*, **1999**, Salvador-BA, Brasilien.

8.4.20. M. Hörner, A. B. Oliveira, J. Beck, Síntese e estrutura cristalina do $(\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Ph})_3\text{Ti}_2$ (1) (Ph = C_6H_5 -), um complexo dimero de Ti(III) com o ligante (4,4'-feniltriazeno)difenilmetano (2). *19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **1996**, Poços de Caldas-MG, Brasilien.

8.5. Nobelpreisträgertreffen

8.5.1. Teilnahme an der Gruppendiskussion beim „Nobelpreisträgertreffen im Deutschen Museum Bonn“ am 14. Juli 2002.

8.5.2. Teilnahme am „52. Tagung der Nobelpreisträger“ in Lindau vom 1. – 5. Juli 2002.