

Koexistenz mobiler und lokalisierter Elektronen in Salzen des Bis(ethylen)dithiotetrathiafulvalen-Radikals (BEDT-TTF) mit paramagnetischen Polyoxometallaten: Synthese und physikalische Eigenschaften von $(BEDT-TTF)_8[CoW_{12}O_{40}] \cdot 5.5H_2O$ **

Carlos J. Gómez-García, Lahcène Ouahab*, Carlos Giménez-Saiz, Smail Triki, Eugenio Coronado* und Pierre Delhaès

Eine der Herausforderungen in den Materialwissenschaften ist die Herstellung neuer molekularer Verbindungen mit ungewöhnlichen Eigenschaftskombinationen, wie etwa Substanzen, die magnetische und elektrisch leitende Teilgitter in sich vereinigen. Wir wählten als molekulare Bausteine den π -Elektronenendonor Bis(ethylen)dithiotetrathiafulvalen (BEDT-TTF oder ET), die am häufigsten verwendete Verbindung zur Synthese molekularer Supraleiter^[1], sowie Polyoxometallat-Ionen^[2], die die wohlbekannte Fähigkeit haben, dia- oder paramagnetische Metall-Ionen in speziellen Positionen binden zu können, und haben ein Radikalionsalz hergestellt, in dem mobile Elektronen aus der organischen Komponente mit lokalisierten Elektronen des Co^{II} -haltigen Polyoxometallats $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ (oder anderen verwandten Polyanionen) nebeneinander vorliegen.

Diamagnetische Polyoxoanionen wurden kürzlich von uns^[3] und anderen Arbeitsgruppen^[4] als anorganische Elektronenacceptor-Komponenten von Charge-Transfer-Salzen verwendet, um die neuartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften des organischen Gegenstücks zu untersuchen, die durch die Größe, Form und Ladung der anorganischen Cluster induziert werden. In einigen Fällen wird das Polyoxoanion durch das organische Molekül reduziert, wodurch ein Material entsteht, in dem delokalisierte Elektronen in der organischen und in der anorganischen Komponente nebeneinander vorliegen^[5]. Strukturuntersuchungen an Salzen mit paramagnetischen Polyoxoanionen wurden jedoch noch nicht durchgeführt^[6]. Wir berichten nun über die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des ersten Beispiels dieser Art.

Die Struktur der Titelverbindung^[7] enthält alternierende Schichten aus Polyoxoanionen und ET-Molekülen (Abb. 1). Sie ähnelt der Struktur von $(ET)_8[SiW_{12}O_{40}]$, diese ist jedoch azentrisch^[4a], und die Verbindung enthält keine Wassermoleküle. In unserem Fall hat das Anion die wohlbekannte Keggin-Struktur,

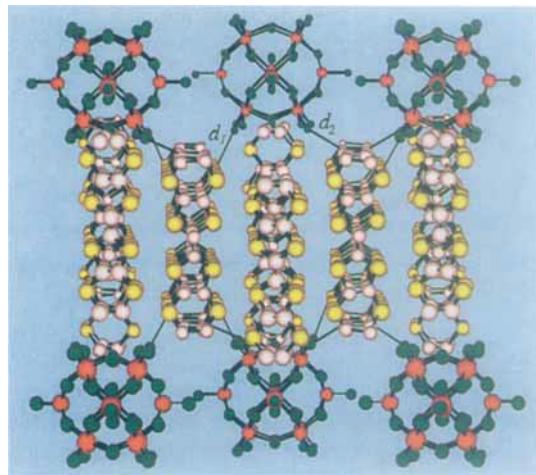


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der organischen und der anorganischen Schichten in der Titelverbindung. Man erkennt die Ketten mit ekliptisch angeordneten ET-Molekülen und die Dimer-Ketten sowie die Kontakte zwischen den Anionen und den organischen Molekülen des Typs C [Å]: d_1 (O-S) = 3.04(3), d_2 (O-C) = 3.08(5).

wobei sich ein Co^{II} -Ion im tetraedrischen Hohlraum des Polyoxometallats befindet. Das Anion ist fehlgeordnet (Rotation um 90° um die C_2 -Achse), so daß es als zentrosymmetrische Einheit erscheint. Diese Art von Fehlordnung wurde von Pope und Evans zweifelsfrei nachgewiesen^[8]. Die organischen Schichten werden von drei kristallographisch unabhängigen ET-Molekülen gebildet, die mit A, B und C bezeichnet sind (Abb. 2 a). Diese Moleküle sind zu zwei Arten von Ketten aufgereiht (Typ I und II, Abb. 2 a). Ketten des Typs I bestehen aus alternierenden B- und C-Molekülen, die ekliptisch mit S-S-Abständen von 4.04(2) Å angeordnet sind. Ketten des Typs II setzen sich aus A-Molekülen zusammen, die zu Dimeren mit S-S-Abständen von 3.86(2) und 3.98(1) Å innerhalb bzw. zwischen den Dimeren zusammengelagert sind (Abb. 2 b). Beide Kettenarten alternieren parallel zur Richtung $\langle\bar{1}01\rangle$; dabei entsteht eine „ α -Phase“^[1a] mit einem Diederwinkel von 46.5° zwischen den ET-Molekülen. Die Kontakte zwischen den Ketten (Abb. 2 a; zwischen 3.46(2) und 3.52(2) Å), die viel kürzer als die Abstände innerhalb der Ketten sind, ähneln denen, die man gewöhnlich in Quasi-2D-Materialien findet, die auf ET basieren^[1a]. Überdies kann man zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen den organischen und den anorganischen Schichten beobachten (Abb. 1). Die eine tritt zwischen den Schwefelatomen der C-Moleküle (in der Kette mit ekliptisch angeordneten ET-Molekülen) und den terminalen Sauerstoffatomen des Anions auf (kürzester S-O-Abstand 3.04(3) Å), die andere erfolgt über Wasserstoffbrücken zwischen mehreren Sauerstoffatomen des Anions und den Kohlenstoffatomen der beiden Ethylengruppen in den ET-Molekülen des A-Typs (kürzester C-O-Abstand 3.08(5) Å; Abb. 1). Wechselwirkungen über die Ethylengruppen spielen übrigens für die Leitfähigkeit von festem ET eine große Rolle^[9]. In der Tat ist diese Donoranordnung, die α -Phase genannt wird, einer der klassischen in zweidimensionalen molekularen Supraleitern auftretenden Fälle^[10].

Die elektrischen Eigenschaften eines Einkristalls von $(ET)_8[CoW_{12}O_{40}] \cdot 5.5H_2O$ sind in Abbildung 3 anhand der Temperaturabhängigkeit des normierten spezifischen Widerstands veranschaulicht. Die Verbindung ist ein Halbleiter ($\sigma \leq 0.1 S cm^{-1}$ bei Raumtemperatur); es gibt zwei Bereiche mit unterschiedlichem Halbleiterverhalten und Aktivierungsenergien von 120 und 27 meV (bei hohen bzw. tiefen Temperaturen) sowie einer Übergangstemperatur von etwa 170 K (geschätzt

[*] Dr. L. Ouahab, Dr. C. J. Gómez-García [+] Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire

URA-CNRS 1495, Université de Rennes 1
Av. Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 99/38487

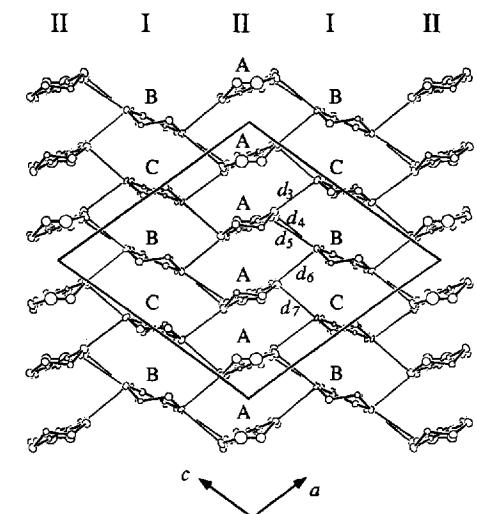
[+] Ständige Adresse: Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia (Spanien)

Prof. Dr. E. Coronado, C. Giménez-Saiz, Dr. S. Triki
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjasot (Spanien)
Telefax: Int. + 6/3864322

Dr. P. Delhaès
Centre de Recherche Paul Pascal
Université de Bordeaux I-CNRS
Av. A. Schweitzer, F-33600 Pessac (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), von der Generalitat de Cataluña (CIRIT, Grant QFN91-4220), vom CNRS und von der EG gefördert. C. J. G.-G. und S. T. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken C. Garrigou-Lagrange für hilfreiche Diskussionen über die IR-Spektren sowie H. Noël, J. Amiell und R. Canet für Unterstützung bei den physikalischen Messungen.

a



b

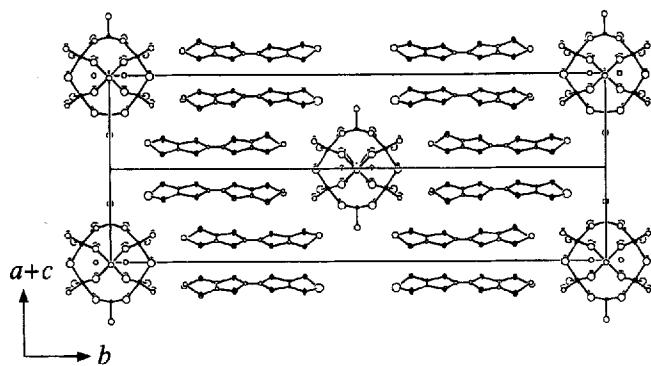


Abb. 2. a) a, c -Projektion der organischen Schicht; man erkennt das Packungsprinzip der α -Phase und die Wechselwirkungen innerhalb der Ketten [\AA]: $d_3 = d_4 = 3.51(2)$, $d_5 = d_6 = 3.52(2)$ und $d_7 = 3.46(2)$; b) Ansicht der Anion-Positionen in der Elementarzelle und der ET-Moleküle des Typs A, die in den Dimerketten (Typ II) entlang der Richtung [101] gestapelt sind.

anhand des Schnittpunktes der Ausgleichsgeraden beider Halbleiterbereiche).

Das bei Raumtemperatur aufgenommene IR/VIS-Absorptionsspektrum zeigt zwei Charge-Transfer-Banden sowie das Dublett der dazu gehörigen vibronischen Übergänge. Die elek-

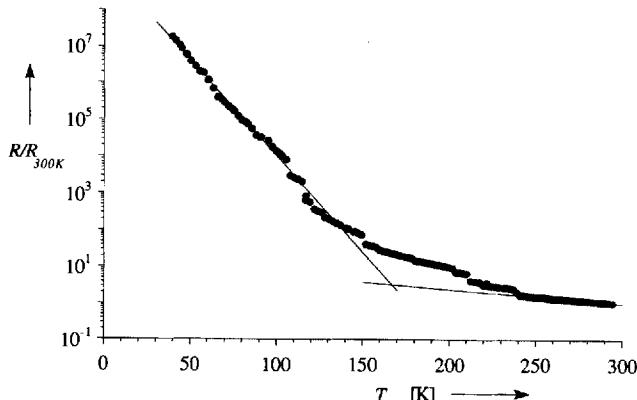


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des normierten spezifischen Widerstands R/R_{300K} eines Einkristalls der Titelverbindung. Die Ausgleichsgeraden sind für beide Halbleiterbereiche mit eingezeichnet (siehe Text).

tronischen Übergängen zuzuordnenden Banden liegen bei 4500 und 9900 cm^{-1} ; die erste gehört zu einem „gemischtvalenten“ System, während die zweite auf eine „doppelt besetzte Lage“ zurückgeführt werden kann^[11]. Daneben beobachten wir vibronische Banden aufgrund der klassischen Kopplung von elektronischem Übergang und Molekülschwingung mit zwei Bandenpaaren bei 1405 und 1344 cm^{-1} für die $a_g v_4$ -Mode der Stretschwung der zentralen $\text{C} = \text{C}$ -Einheit sowie bei 450 cm^{-1} mit einer Schulter bei 480 cm^{-1} für die $a_g v_{10}$ -Mode der C-S-C-Stretschwung. In Analogie zu den Zuordnungen, die man bei anderen ET-Salzen getroffen hat^[12], schließen wir, daß, wie schon aus der Röntgenstrukturanalyse ersichtlich, im Prinzip zwei unterschiedliche organische Stapel vorliegen. Der Stapel mit den ET-Molekülen des Typs B und C scheint vollständig ionisiert zu sein, die Anordnung, bei der Moleküle des Typs A zu Dimeren verknüpft sind, wäre dann ein gemischtvalentes System mit der Ladung $+1/2$ auf jedem ET-Molekül (entsprechend der gesamten Anionladung von -6). Einkristall-EPR-Messungen zeigen in einem weiten Temperaturbereich (40 – 300 K) ein einzelnes homogenes Signal bei $g \approx 2$, das hauptsächlich von den organischen Radikalkationen herzurühren scheint. Bei tieferen Temperaturen taucht ein zweites Signal auf, das sehr empfindlich auf die Kristallorientierung reagiert (der g -Wert dieser Linie bewegt sich zwischen 4 und 6 , wenn das statische Magnetfeld senkrecht oder parallel zur Längsachse des nadelförmigen Kristalls verläuft). Diese Linie wird von den tetraedrisch umgebenen Co^{II} -Ionen verursacht. Die Tatsache, daß wir zwei Signale beobachten, weist darauf hin, daß die Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Spinteilgittern klein ist. Weitere Hinweise auf magnetische Wechselwirkungen sind aus der Temperaturabhängigkeit der Spinsuszeptibilität, aus dem g -Wert sowie aus der Linienbreite des Radikalsignals zu erhalten (Abb. 4). So nimmt χT mit sinkender Temperatur stetig

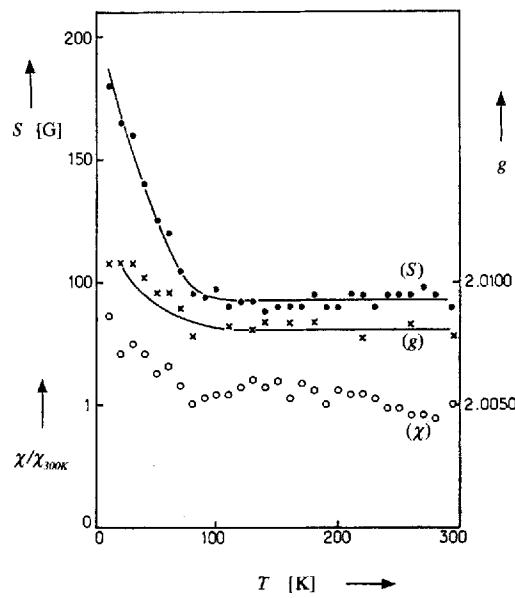


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite S des ESR-Signals, des g -Faktors und der relativen Spinsuszeptibilität χ für eine gegebene Position des Einkristalls im Resonator.

ab und erreicht bei 4 K einen Wert, der noch 3% des Wertes bei Raumtemperatur beträgt; dies weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite im organischen Teilgitter hin. Dagegen bleiben sowohl g als auch die Linienbreite

bis zu ca. 80 K herab innerhalb der Fehlertoleranzen unverändert, während bei tieferen Temperaturen diese Parameter stetig anwachsen. Dieses Verhalten erinnert an das zweier anderer organisch/anorganischer Salze, für welche magnetische Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten der anorganischen Teilstruktur und den beweglichen Elektronen der organischen Teilstruktur vorgeschlagen worden sind^[13]. In unserem Fall scheint das Vorliegen einer sehr geringen Austauschwechselwirkung zwischen organischen und anorganischen Teil jedoch nicht zu genügen, um die starke Variabilität der experimentell gefundenen Parameter zu rechtfertigen. Eine plausible Erklärung ergibt sich aus der Möglichkeit magnetischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Arten der in der Struktur vorhandenen organischen Ketten: Eine enthält wahrscheinlich vollständig ionisierte ET-Moleküle und daher lokalisierte Spins, während sich die andere in einem gemischtvalenten Zustand mit delokalisierten Spins befindet. In der Tat zeigen magnetische Messungen an dem verwandten siliciumhaltigen Salz (ET)₈[SiW₁₂O₄₀] ein χ -Maximum bei ca. 60 K, was auf die Anwesenheit signifikanter antiferromagnetischer Wechselwirkungen im organischen Teilgitter hinweist^[14].

Aus diesen Ergebnissen schließen wir, daß die beiden Spinteilgitter quasi-isoliert sind. Die einzige signifikante Wechselwirkung scheint innerhalb der organischen Komponente aufzutreten. Messungen der Volumensuszeptibilität bestätigen diese Folgerung: Das Produkt χT bleibt im Bereich 150–300 K konstant und zeigt bei Absenkung der Temperatur auf 4 K eine leichte Abnahme von 3 auf 2.2 emu mol⁻¹ K. Diese Abnahme sollte von der antiferromagnetischen Wechselwirkung in der organischen Komponente herrühren, während der Tieftemperaturwert in guter Übereinstimmung mit dem Vorliegen von isolierten Co^{II}-Ionen ist ($S = 3/2$ und $g \approx 2.2$).

Die hier vorgestellte Verbindung ist das erste Beispiel für ein organisch/anorganisches Salz, das aus paramagnetischen Polyoxometallaten und organischen π -Elektronendonoren hergestellt wurde. Es sollte somit auch möglich sein, weitere neuartige molekulare Materialien zu synthetisieren, bei denen die Kopplung zwischen magnetischen und elektrisch leitenden Teilgittern zu neuen, interessanten Eigenschaften führt.

Entsprechende Radikalaktionensalze mit anderen Polyoxometallaten XW₁₂O₄₀ werden in unseren Arbeitsgruppen zur Zeit untersucht. Nach ersten Ergebnissen weisen auch die Salze mit anderen paramagnetischen (X = Co^{III}, Fe^{III}, Cu^{II} usw.) und diamagnetischen Anionen (X = H₂⁺, Zn^{II}, B^{III}) mit Keggin-Struktur dieselbe α -Phase auf. Ferner haben wir bei fast allen erwähnten Polyanionen noch zwei weitere, verwandte Phasen gefunden^[15]. Diese Ergebnisse zeigen nun Möglichkeit auf, mit Keggin-Polyanionen zu experimentieren, an deren Oberfläche sich dia- oder paramagnetische Ionen befinden, so daß die magnetischen Wechselwirkungen mit dem organischen Teil begünstigt wären. Darüber hinaus belegen unsere Resultate den Polymorphismus dieser anorganisch/organischen Kombinationen sowie die Existenz ganzer Reihen isostruktureller Verbindungen, in denen mühselos unterschiedliche Anionenladungen (von -4 bis -8) und unterschiedliche Spins unterzubringen sind und die daher die idealen Voraussetzungen für die Untersuchung von Systemen mit sich bringen, die elektrische Leitfähigkeit und magnetische Eigenschaften in sich vereinigen.

Experimentelles

Einkristalle der Titelverbindung erhielten wir bei der elektrochemischen Oxidation von ET (3.5×10^{-3} mol L⁻¹) in einem Gemisch von CH₂Cl₂/CH₃CN/H₂O im Verhältnis 10:2:1) in Gegenwart des Tetrabutylammoniumsalzes des Polyoxoanions [CoW₁₂O₄₀]⁶⁻ [16] (5×10^{-3} mol L⁻¹) in einem 1:1-Gemisch von CH₂Cl₂/CH₃CN) in einer U-Zelle mit durch eine Sinterglasfritte voneinander getrennten Pt-Elektro-

den von 0.5 mm Durchmesser. Die Stromstärke wurde bei 1 μ A gehalten. Bernsteinfarbene, plättchenförmige Einkristalle der Titelverbindung wurden nach 2 oder 3 Wochen isoliert und an Luft getrocknet.

Die magnetischen Messungen erfolgten an einkristallinen Proben mit einem Magnetometer (905 VTS, SHE-Corporation) mit SQUID-Sensor (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device). Dynamische X-Band-EPR-Messungen wurden mit einem Bruker-ER-200D-Spektrometer mit Heliumkryostat durchgeführt. Bei diesem Experiment steht das statische Magnetfeld senkrecht zur Längsachse des nadelförmigen Einkristalls. IR-Spektren im Bereich 400–4700 cm⁻¹ wurde von KBr-Preßlingen mit einem Nicolet-MX1-FT-IR-Interferometer angefertigt. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Vierpunktmetode an ca. 4 mm langen, nadelförmigen Einkristallen durchgeführt.

Eingegangen am 14. Juni,
veränderte Fassung am 7. August 1993 [Z 6139]

- [1] Siehe zum Beispiel: a) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo in *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory* (Hrsg.: R. N. Grimes), Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1992; b) Proc. ICSM'90 (Tübingen): *Synth. Met.* **1991**, 41–43 und Proc. ICSM'92 (Göteborg): *ibid.* **1993**, 55–57.
- [2] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34; c) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, im Druck.
- [3] a) L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1988**, 307, 749; b) S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068; c) C. J. Gómez-García, E. Coronado, S. Triki, L. Ouahab, P. Delhaës, *Adv. Mater.* **1993**, 4, 283.
- [4] a) A. Davidson, K. Boubekeur, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373; b) C. Bellitto, D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, 173, 143.
- [5] a) A. Mhanni, L. Ouahab, O. Peña, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaës, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 1703; b) L. Ouahab, M. Bencharif, A. Mhanni, D. Pelloquin, J. F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell, P. Delhaës, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 666; c) siehe L. Ouahab in Lit. [2c].
- [6] Erst kürzlich sind Pulver aus TTF und paramagnetischen Polyoxoanionen des Typs [Co₄(H₂O)₂(PW₃₄O₃₄)₂]¹⁰⁻ und [CrMo₆O₂₄H₆]³⁻ hergestellt und magnetisch charakterisiert worden: C. J. Gómez-García, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, P. Delhaës, C. Garrigou-Lagrange, L. C. W. Baker, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 2023.
- [7] (BEDT-TTF)₈[CoW₁₂O₄₀] · 5.5H₂O: bernsteinfarbenes Kristallplättchen, $0.41 \times 0.34 \times 0.01$ mm³, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $M = 6081.8$, monoklin, Raumgruppe $I2/m$ mit $a = 13.971(9)$, $b = 43.117(7)$, $c = 14.042(5)$ Å, $\beta = 107.25(3)$ °, $V = 8078.5$ Å³ und $Z = 2$ ($\rho_{\text{her.}} = 2.496$ g cm⁻³; Mo_K-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 96.554$ cm⁻¹), Strukturlösung durch Direkte Methoden und anschließende Differenz-Fourier-Synthese. Co, W und S anisotrop verfeinert (329 Parameter). $R(F) = 0.068$ und $R_w(F) = 0.102$ für 2614 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I \geq 6\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57 908 angefordert werden.
- [8] H. T. Evans, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 501.
- [9] J. J. Novoa, F. Mota, M. H. Whangbo, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 54.
- [10] H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2183.
- [11] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 79.
- [12] R. Swietlik, C. Garrigou-Lagrange, C. Sourisseau, G. Pages, P. Delhaës, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 857.
- [13] a) M. Lequan, R. M. Lequan, C. Hauw, J. Gaultier, G. Maceno, P. Delhaës, *Synth. Met.* **1987**, 19, 409; b) P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I. R. Marsden, R. H. Friend, F. L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10722.
- [14] C. Bellitto, M. Bonamico, G. Staulo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 232, 155.
- [15] Eine systematische Untersuchung der Strukturen und physikalischen Eigenschaften dieser drei Reihen ist im Gange; deren Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht werden.
- [16] V. E. Simmons, Dissertation, Boston University, 1963; *Diss. Abstr.* **1963**, 24, 1391.