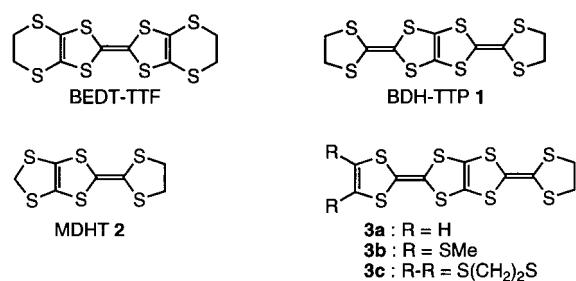


BDH-TTP, ein Isomer von BEDT-TTF, und sein zweidimensional geschichtetes Hexafluorophosphatsalz

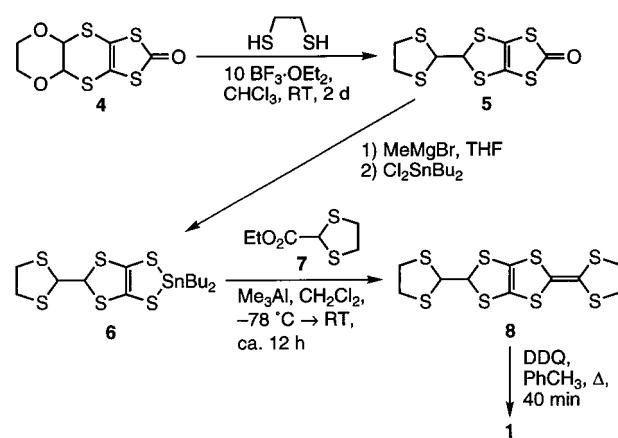
Jun-ichi Yamada,* Maki Watanabe, Hiroyuki Anzai, Hiroyuki Nishikawa,* Isao Ikemoto und Koichi Kikuchi*

Tetrathiafulvalen (TTF) und seine Derivate sind vielversprechende π -Elektronendonoren zur Erforschung neuer molekularer organischer Leiter und Supraleiter.^[1] Unter den bisher synthetisierten Tetrathiafulvalenen hat Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) die größte Zahl „zweidimensionaler“, supraleitender Salze.^[2] Ein Isomer von BEDT-TTF,^[3] das zweifach verbrückte Dihydrotetrathiafulvalen(DHTTF)-Derivat 2,5-Bis(1,3-dithiolan-2-yliden)-1,3,4,6-tetrathiapentalen **1** (BDH-TTP), ist besonders interessant: Ihm fehlt die TTF-Gruppe, daher sollte es die Grundlage für organische Leiter bilden können, die ihre metallischen Eigenschaften auch bei tiefer Temperatur beibehalten. Diese Annahme basiert auf unseren kürzlich erhaltenen Ergebnissen, denen zufolge Methylendithiodihydrotetrathiafulvalen **2** (MDHT) zum einen ein metallartiges



Salz, $(\text{MDHT})_2\text{AuI}_2$, bildet, das bis zu einer Temperatur von 1.4 K leitfähig bleibt, obwohl sein π -Elektronensystem weniger ausgedehnt als das von TTF ist.^[4a] Zum anderen wurden verschiedene organische Leiter aus den verbrückten TTF-DHTTF-Donoren **3a–c** erhalten, die ausgedehntere π -Elektronensysteme als TTF aufweisen.^[4b] Wir berichten hier über die Synthese, die elektrochemischen Eigenschaften und die Molekülstruktur von BDH-TTP sowie über die Leitfähigkeit seiner Charge-Transfer(CT)-Komplexe und -Salze.

Unsere Synthese von BDH-TTP **1** ist in Schema 1 dargestellt. Das Keton **5**, eine Vorstufe von **6**, war aus dem Keton **4** in 95 % Ausbeute zugänglich.^[5] Die Umsetzung von **5** mit MeMgBr in THF und Auffangen der Produkte mit Cl_2SnBu_2 führten zum Zinndithiolat **6**. Dieses wurde im Schlüsselschritt



Schema 1. Synthese von BDH-TTP **1**.

der Synthese in einer Me_3Al -vermittelten Kupplung^[6] mit dem Ethyl-1,3-dithiolan-2-carboxylat **7** in CH_2Cl_2 zum MDHT-Derivat **8** umgesetzt (52 % Ausbeute bezogen auf **5**).^[6] Die Oxidation der C-C-Bindung zwischen den beiden Dithioacetalgruppen von **8** erfolgte mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ, 1.1 Äquiv.) in Toluol unter Rückfluß und lieferte BDH-TTP in 89 % Ausbeute.

Die Redoxeigenschaften von BDH-TTP und BEDT-TTF (Vergleichsverbindung) wurden cyclovoltammetrisch in PhCN/CS_2 (1:1) untersucht (BDH-TTP: $E_1 = +0.56$, $E_2 = +0.82$, $E_3 = +1.52$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE), $\Delta E (E_2 - E_1) = 0.26$ V; BEDT-TTF: $E_1 = +0.61$, $E_2 = +0.87$ V gegen SCE, $\Delta E (E_2 - E_1) = 0.26$ V). Im Cyclovoltammogramm von BDH-TTP wurden zwei Paare reversibler Redoxwellen und eine irreversible Oxidationswelle (E_3) beobachtet. Das erste Oxidationspotential (E_1) ist weniger positiv als bei BEDT-TTF, was darauf hinweist, daß BDH-TTP leichter oxidiert werden kann, während der ΔE -Wert, der das Ausmaß der On-site-Coulomb-Abstoßung widergibt, dem von BEDT-TTF gleicht.

Die Molekülstruktur von BDH-TTP wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt; der benötigte Einkristall wurde durch Umkristallisation aus CS_2 erhalten. Wie in Abbildung 1 dargestellt, enthält das BDH-TTP-Molekül

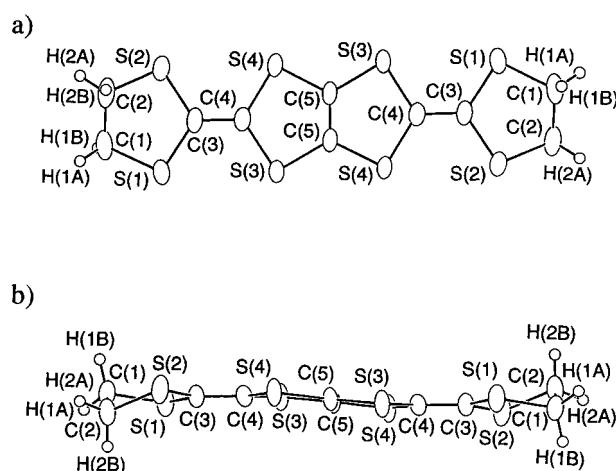


Abbildung 1. Molekülstruktur von BDH-TTP **1**. Ansicht a) von oben, b) von der Seite.

[*] Prof. Dr. J. Yamada, M. Watanabe, Prof. Dr. H. Anzai
Department of Material Science, Faculty of Science, Himeji Institute of Technology
1475-2 Kanaji, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1297 (Japan)
Fax: (+81) 7915-8-0164
E-mail: yamada@sci.himeji-tech.ac.jp
Dr. H. Nishikawa, Prof. Dr. K. Kikuchi, Prof. Dr. I. Ikemoto
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University
Hachioji, Tokyo 192-0397 (Japan)
Fax: (+81) 426-77-2525
E-mail: hiron@comp.metro-u.ac.jp
kikuchi-koichi@comp.metro-u.ac.jp

drei Tetrathioethylen-Einheiten, die annähernd in einer Ebene angeordnet sind. Die beiden Ethylen-Endgruppen sind aus der Ebene herausgedreht. Im Unterschied zur Molekülstruktur von BEDT-TTF^[7] ist diese Struktur nahezu planar.

Die Leitfähigkeit der CT-Komplexe und -Salze von BDH-TTP ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie bereits anhand

Tabelle 1. Zusammensetzung und Leitfähigkeitseigenschaften der BDH-TTP-Komplexe und -Salze.

| Acceptor | Lösungsmittel | 1:A ^[a] | σ_{RT} [S cm ⁻¹] ^[b] |
|-------------------------------|---------------|--------------------|--|
| TCNQ | TCE | 1:1 | 2.0×10^{-7} ($E_a = 0.43$ eV) |
| TCNQF ₄ | TCE | 3:2 | 5.6×10^{-5} ($E_a = 0.42$ eV) ^[c] |
| I ₃ ⁻ | PhCl | 2:1 | 230 (leitfähig bei $T \geq 2.0$ K) |
| AuI ₂ ⁻ | TCE | 2:1 | 49 (leitfähig bei $T \geq 2.0$ K) |
| BF ₄ ⁻ | TCE | 2:1 | 33 (leitfähig bei $T \geq 2.0$ K) |
| ClO ₄ ⁻ | TCE | — ^[d] | 106 (leitfähig bei $T \geq 2.2$ K) |
| PF ₆ ⁻ | TCE | 2:1 | 102 (leitfähig bei $T \geq 2.1$ K) |
| AsF ₆ ⁻ | TCE | 2:1 | 49 (leitfähig bei $T \geq 2.0$ K) |

[a] A = Acceptor. Das Verhältnis wurde durch Elementaranalyse bestimmt. [b] Sofern nichts anderes angegeben ist, wurde die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur mit der Vierpunktmetode an einem Einkristall gemessen. [c] Daten für einen Preßling. [d] Nicht bestimmt, da dieser Komplex möglicherweise während der Analyse explodiert.

seines E_1 -Wertes erwartet, reagiert BDH-TTP mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und dem Tetrafluoranalogen TCNQF₄ in 1,1,2-Trichlorethan (TCE) bei Raumtemperatur und bildet CT-Komplexe, deren Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur jedoch sehr gering sind. Dagegen blieben die Salze von BDH-TTP, die in Chlorbenzol oder TCE durch potentiostatische Elektrokristallisation^[8] mit den Tetrabutylammoniumsalzen verschiedener Anionen gebildet wurden, bis zu sehr niedrigen Temperaturen weitgehend metallisch leitfähig. Mit abnehmender Temperatur waren ihre ähnlichen Widerstandseigenschaften sogar unabhängig von der Struktur und Größe der Gegenionen (Abbildung 2).

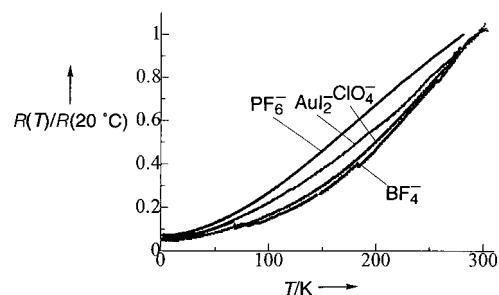


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des relativen elektrischen Widerstands, $R(T)/R(20^\circ\text{C})$, der leitfähigen BDH-TTP-Salze mit unterschiedlichen Gegenionen.

Die Kristallstruktur von $(\text{BDH-TTP})_2\text{PF}_6$ wurde ebenfalls durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt. Die Struktur ist aus κ -artigen Schichten von BDH-TTP-Donormolekülen und Schichten von PF_6^- -Anionen aufgebaut (Abbildung 3). Der Abstand zwischen den Ebenen von Donormolekülpaaren beträgt 3.53 Å, und der Diederwinkel der Molekülebenen zwischen den Paaren beträgt 82°. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen von κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂.^[9] In der Donorschicht ist jedes Molekül

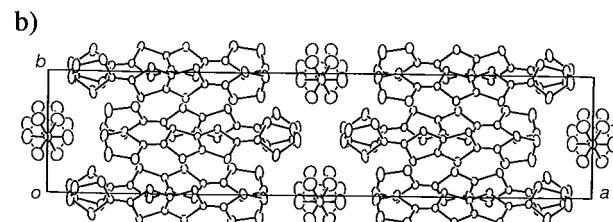
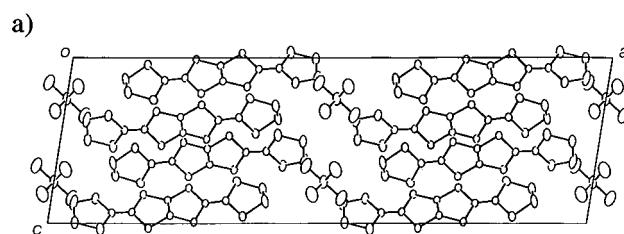


Abbildung 3. Kristallstruktur von $(\text{BDH-TTP})_2\text{PF}_6$; Blickrichtung entlang der b -Achse (a) und der c -Achse (b).

über mehrere S···S-Kontakte verknüpft, wobei der S-S-Abstand kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist (Abbildung 4). Die großen intermolekularen Überlappungsintegrale wurden nicht nur zwischen einem Paar von Donormolekülen berechnet, sondern auch zwischen Molekülpaaren,

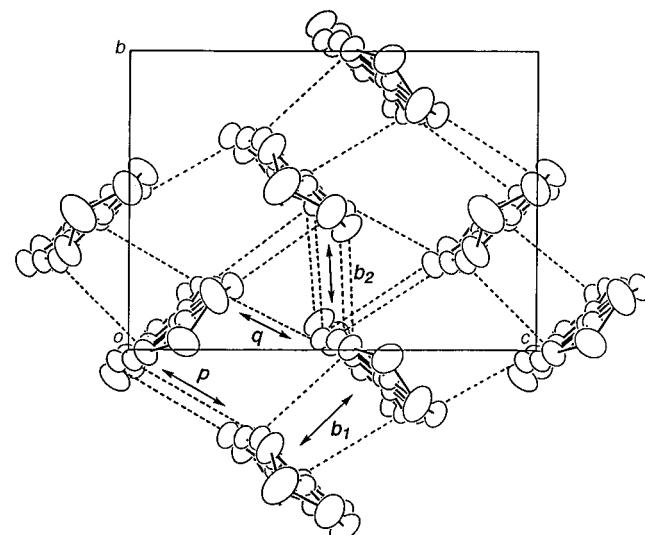


Abbildung 4. Donoranordnung von $(\text{BDH-TTP})_2\text{PF}_6$. Zwischenmolekulare S···S-Kontakte (< 3.70 Å) sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Werte der intermolekularen Überlappungsintegrale betragen $b_1 = 20.7$, $b_2 = 19.6$, $p = 5.9$ und $q = -7.5 \times 10^{-3}$.

die an der 2D-Wechselwirkung in der bc -Ebene beteiligt sind. Diese 2D-Elektronenstruktur ist verantwortlich für die metallischen Eigenschaften bis zu tiefen Temperaturen.

Wir haben darüber hinaus das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von BDH-TTP bestimmt. Abbildung 5 zeigt die mit der Extended-Hückel-Methode berechneten Orbitalkoeffizienten. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich, anders als bei anderen TTP-artigen Donormolekülen, die Atomorbitalkoeffizienten ($2p\pi$) der beiden an der zen-

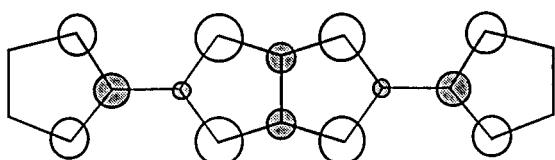


Abbildung 5. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) von BDH-TTP **1**.

tralen Doppelbindung im DHTTF-Gerüst beteiligten Kohlenstoffatome signifikant.^[10]

Wir haben hiermit gezeigt, daß der BDH-TTP-Donor ein metallisch leitfähiges 2D-Salz bildet. Ein präparatives Ziel in diesem Gebiet der Chemie ist die Konstruktion eines Donors, der nicht auf TTF basiert und Stapel mit 2D-Wechselwirkungen bildet.^[11] Unsere hier beschriebenen Arbeiten auf der Basis eines DHTTF-Donors sind ein Schritt in diese Richtung. Röntgenkristallstrukturanalysen von anderen BDH-TTP-Salzen und Untersuchungen des Kristallwachstums mit komplexen Anionen wie $[\text{Cu}(\text{NCS})_2]^-$ und $[\text{Cu}(\text{CN})_2\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br) führen wir zur Zeit durch.

Experimentelles

1: Schmp. 205 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.47$ (s, 8 H); EI-MS: m/z (%): 386 (35) $[\text{M}^++2]$, 384 (100) $[\text{M}^+]$, 280 (34), 268 (24); HR-MS: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$: 383.8392; gef.: 383.8389; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$: C 31.22, H 2.10; gef.: C 30.98, H 1.98.

6: Schmp. 163 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.14 - 3.25$ (m, 4 H), 3.40 – 3.51 (m, 4 H), 4.86 (dd, $J = 10.5, 10.5$ Hz, 2 H); EI-MS: m/z (%): 388 (35) $[\text{M}^++2]$, 386 (100) $[\text{M}^+]$, 281 (90); HR-MS: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_8$: 385.8548; gef.: 385.8552; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_8$: C 31.05, H 2.61; gef.: C 31.06, H 2.51.

Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden bei 293 K auf einem MacScience-MXC18-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Sämtliche Berechnungen wurden mit CRYSTAN (MacScience, Japan) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-102772 (**1**) und CCDC-102773 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_8$, $M_r = 383.84$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.583(2)$, $b = 9.593(2)$, $c = 8.106(2)$ Å, $\beta = 106.41(2)^\circ$, $V = 714.8(3)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.783$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 112.65$ cm $^{-1}$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.15 \times 0.05$ mm 3 , min./max. Transmission = 0.57. Die Daten wurden mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å, Graphitmonochromator) und $\omega - 2\theta$ -Scans bis zu einem Maximum von $2\theta = 120^\circ$ aufgenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde mit der DIFABS-Methode durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert (Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Verschiebungsparametern, sämtliche Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert; 86 Variablen). Die Verfeinung erfolgte anhand von 994 Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) (1175 unabhängige Reflexe) und ergab $R = 0.0434$ und $R_w = 0.0579$. Max./min. Restelektronendichte 0.29/–0.39 e Å $^{-3}$.

Kristallstrukturdaten von $(\text{I})_2\text{PF}_6$: $\text{C}_{20}\text{S}_{16}\text{H}_{16}\text{PF}_6$, $M_r = 912.64$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 35.800(9)$, $b = 7.946(3)$, $c = 11.116(4)$ Å, $\beta = 98.75(2)^\circ$, $V = 3125.5(17)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.939$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 12.029$ cm $^{-1}$, Kristallabmessungen $0.35 \times 0.3 \times 0.1$ mm, min./max. Transmission = 0.77. Die Daten wurden mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator) und $\omega - 2\theta$ -Scans bis zu einem Maximum von $2\theta = 60^\circ$ aufgenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde mit der DIFABS-Methode durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren

gegen F^2 verfeinert (Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Verschiebungsparametern, sämtliche Wasserstoffatome wurden in isotroper Näherung verfeinert; 203 Variablen). Die Verfeinung erfolgte mit 3660 Reflexen ($I > 2.00\sigma(I)$) (4327 unabhängige Reflexe) und ergab $R = 0.0421$ und $R_w = 0.0615$. Max./min. Restelektronendichte 0.91/–0.67 e Å $^{-3}$.

Eingegangen am 2. September 1998 [Z 12366]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 810–813

Stichwörter: Charge Transfer • Leitfähige Materialien • Lewis-Säuren • Radikalionen • Schwefelheterocyclen

- [1] *Synth. Met.* **1997**, 84–86 (Proc. ICSM (Snowbird, UT), **1996**).
- [2] a) J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Ceiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, 252, 1501–1508; b) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1992**.
- [3] Über strukturelle Isomere von BEDT-TTF wurde kürzlich berichtet: a) P. Hudhomme, P. Blanchard, M. Sallé, S. Le Moustarder, A. Riou, M. Jubault, A. Gorgues, G. Duguay, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 896–899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 878–881; b) C. Durand, P. Hudhomme, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Chem. Commun.* **1998**, 361–362.
- [4] a) J. Yamada, S. Takasaki, M. Kobayashi, H. Anzai, N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, *Chem. Lett.* **1995**, 1069–1070; b) J. Yamada, S. Mishima, H. Anzai, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, T. Sato, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Chem. Commun.* **1996**, 2517–2518.
- [5] J. Yamada, R. Oka, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7709–7712.
- [6] a) J. Yamada, Y. Amano, S. Takasaki, R. Nakanishi, K. Matsumoto, S. Satoki, H. Anzai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1149–1150; b) J. Yamada, S. Satoki, S. Mishima, N. Akashi, K. Takahashi, N. Masuda, Y. Nishimoto, S. Takasaki, H. Anzai, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3987–3995.
- [7] H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 301–302.
- [8] H. Anzai, J. M. Delrieu, S. Takasaki, S. Nakatsuji, J. Yamada, *J. Cryst. Growth* **1995**, *154*, 145–150.
- [9] H. Urayama, H. Yamachi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1988**, 463–466.
- [10] Y. Misaki, N. Higuchi, T. Ohta, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *284*, 27–38.
- [11] Für Donoren auf anderer Basis als TTF, die zur Bildung von 2D-Stapeln konzipiert wurden, siehe z.B.: K. Takimiya, Y. Shibata, A. Ohnishi, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1539–1547, zit. Lit.