

Mehrstufige reversible Redoxsysteme, LIV<sup>1)</sup>

## Leitfähige CT-Komplexe des Tetrathiafulvalens (TTF) mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) und *N,N'*-Dicyanbenzochinondiimin (DCNQI) – ein Vergleich

Alexander Aumüller<sup>2)a</sup>, Peter Erk<sup>3)a</sup>, Siegfried Hünig<sup>\*a</sup>, Jost Ulrich von Schütz<sup>b</sup>, Hans-Peter Werner<sup>4)b</sup>, Hans Christoph Wolf<sup>b</sup> und Gerhard Klebe<sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart<sup>b</sup>,  
Pfaffenwaldring 57, W-7000 Stuttgart 80

BASF AG<sup>c</sup>,  
W-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 2. Januar 1991

**Key Words:** Charge-transfer complexes / Electrical conductivity / Tetrathiafulvalenes / Tetracyanobenzoquinodimethane / Dicyanobenzoquinodiimine

### Multi-Step Redox Systems, LIV<sup>1)</sup>. – Conducting CT Complexes of Tetrathiafulvalene (TTF) with Tetracyanobenzoquinodimethane (TCNQ) and *N,N'*-Dicyanobenzoquinodiimine (DCNQI) – A Comparison

X-ray structure analysis and electrical conductivity together with ESR data of the CT complex DCNQI/TTF · 2 H<sub>2</sub>O (**3/2** · 2 H<sub>2</sub>O) are presented and compared with those of the well-known TCNQ/TTF (**1/2**).

#### 1. Hintergrund und Zielsetzung

Die Entdeckung der hohen elektrischen Leitfähigkeit des CT-Komplexes **1/2** aus TCNQ (**1**) und TTF (**2**) im Jahre 1973<sup>5)</sup> eröffnete ein neues Forschungsgebiet, dessen lawinenartig angeschwollene Literatur heute kaum noch zu übersehen ist<sup>6)</sup>. Das entscheidende Strukturmerkmal des CT-Komplexes **1/2** besteht darin, daß Donor (**2**) und Acceptor (**1**) in getrennten, parallelen Stapeln kristallisieren, so daß im Einkristall die Leitungselektronen in diesen Stapeln transportiert werden („Zweistapelleiter“<sup>7)</sup>). Da in **1/2** die Einkristall-Leitfähigkeit von  $\sigma \approx 500 \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur auf  $\sigma \approx 10000 \text{ Scm}^{-1}$  bei 59 K ansteigt (darunter Metall-Isolator-Umwandlung<sup>5a)</sup>), wurde allein aufgrund dieses Verhaltens für entsprechende Verbindungen der überzogene Name „Organische Metalle“ geprägt.

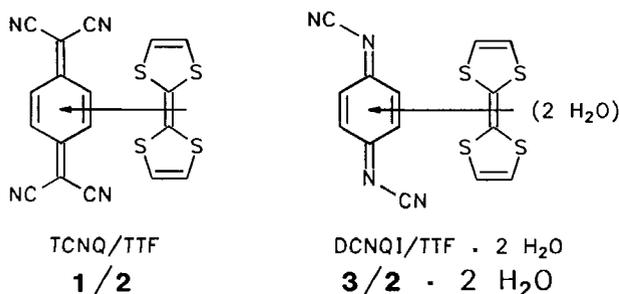
Die inzwischen synthetisierten zahlreichen elektrisch leitfähigen organischen Verbindungen basieren vor allem auf

Variationen des TTF-Donors<sup>6)</sup>, wobei sogar Radikalkationen-Salze („Einstapelleiter“<sup>7)</sup>) mit Supraleitung gefunden wurden<sup>8)</sup>.

Eine systematische Variation der Acceptoren wurde erst 1984 durch die Synthese des bis dahin unbekanntes *N,N'*-Dicyanochinodiimins (**3**)<sup>9,10)</sup> und zahlreicher substituierter Derivate möglich, wobei der einstufige Weg über die entsprechenden Chinone von entscheidender Bedeutung war<sup>9)</sup>.

Tatsächlich ließen sich aus verschiedenen Vertretern des Typs **3** nicht nur zahlreiche leitfähige CT-Komplexe<sup>10–12)</sup>, sondern auch hochleitfähige Radikalanionen-Salze gewinnen<sup>13,14)</sup>.

Die vorliegende Untersuchung zielt auf einen Vergleich zwischen dem klassischen CT-Komplex **1/2** und dem neuen Vertreter **3/2**. Wie schon berichtet, läßt sich **3/2** in der elementaranalytisch bestätigten 1:1-Stöchiometrie durch Vereinigen der Acetonitrillösungen der Komponenten **2** und **3** als mikrokristallines schwarzes Pulver mit einer Leitfähigkeit von  $9 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  gewinnen<sup>12)</sup>. Zahlreiche Versuche<sup>2,3)</sup>, den gleichen CT-Komplex als Einkristall zu isolieren, scheiterten. Einkristalle wurden nur erhalten, wenn das Solvens genügend Wasser enthielt, um einen CT-Komplex der Zusammensetzung **3/2** · 2 H<sub>2</sub>O entstehen zu lassen<sup>2)</sup>. Nur dieser wird hier zum Vergleich mit **1/2** herangezogen, da in beiden Fällen die Kristallstruktur (vgl. Tab. 1) im Zusammenhang mit anderen physikalischen Eigenschaften betrachtet werden muß.



## 2. Kristallstruktur der CT-Komplexe DCNQI/TTF · 2 H<sub>2</sub>O (3/2 · 2 H<sub>2</sub>O) und TCNQ/TTF (1/2)

### 2.1. Anordnung der getrennten Stapel

Der CT-Komplex 3/2 · 2 H<sub>2</sub>O kristallisiert ebenso wie 1/2<sup>15)</sup> in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c*. Die Bindungslängen sind in Abb. 1 eingezeichnet. Tabellen 2 und 3 orientieren über Atomkoordinaten und Bindungswinkel. Wie der Blick auf die Kristallpackungen in Abb. 2 und 3 zeigt, bilden Donor und Acceptor in beiden Fällen getrennte Stapel, allerdings mit einem deutlichen Unterschied: In 3/2 · 2 H<sub>2</sub>O sind die Donor- und Acceptorstapel alternierend wie auf einem Schachbrett angeordnet, während sie sich in 1/2 zeilenförmig aneinanderreihen, und sich die Donor- bzw. Acceptorzeilen parallel nebeneinander legen. Beide Verbindungen kristallisieren zwar in der gleichen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (wie über 40% aller organischen Verbindungen), aber mit unterschiedlicher Ausrichtung der Stapelachse. Während in 3/2 die Stapelung entlang der *a*-Achse verläuft, ordnen sich die Moleküle in 1/2 entlang der monoklinen *b*-Achse übereinander. Dies hat natürlich Konsequenzen für das ausgebildete Packungsmuster, da die Symmetrieelemente anders liegen (2-

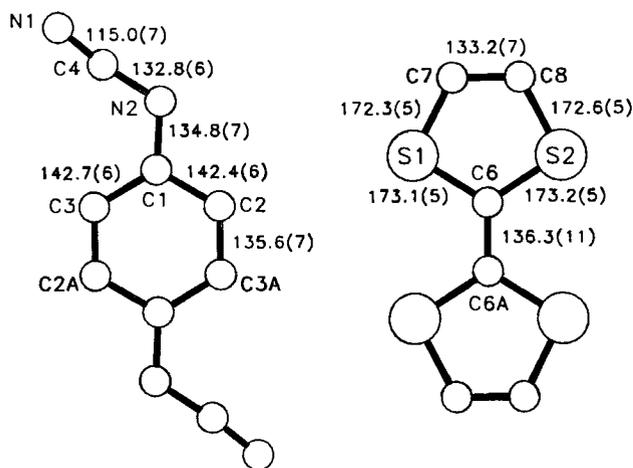


Abb. 1. DCNQI (3) und TTF (2) im Einkristall von DCNQI/TTF · 2 H<sub>2</sub>O (3/2 · 2 H<sub>2</sub>O). Bindungslängen in pm; Bindungswinkel vgl. Tab. 3

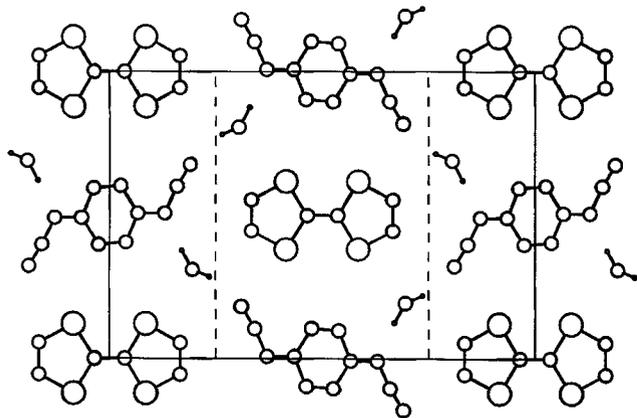


Abb. 2. *b,c*-Projektion von DCNQI/TTF · 2 H<sub>2</sub>O (3/2 · 2 H<sub>2</sub>O) (--- = Gleitspiegelebene)

Tab. 1. Zellparameter von DCNQI/TTF · 2 H<sub>2</sub>O (3/2 · 2 H<sub>2</sub>O) und TCNQ/TTF (1/2)

	3/2 x 2 H <sub>2</sub> O	1/2 <sup>15)</sup>
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	2	2
<i>a</i> [pm]	368.60 (6)	1229.8 (6)
<i>b</i> [pm]	1217.58 (25)	381.9 (2)
<i>c</i> [pm]	1783.19 (32)	1846.8 (8)
$\beta$ [°]	92.397 (61)	104.49 (95)
V [pm <sup>3</sup> ]	799.61 × 10 <sup>6</sup>	839.9 × 10 <sup>6</sup>
$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.647	1.615
Verm. Reflexe	1295	1429
R, R <sub>w</sub>	0.0747, 0.0779	0.044, 0.046

Tab. 2. Atompositionen (× 10<sup>4</sup>) und arithmetisches Mittel der auf die Hauptachsen transformierten Temperaturellipsoide (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von 3/2 · 2 H<sub>2</sub>O, in Klammern die Standardabweichungen

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
S1	1662(3)	1195(1)	853(1)	34(1)
S2	1717(3)	-1201(1)	846(1)	34(1)
N1	1599(12)	3205(4)	1896(2)	41(2)
N2	-658(12)	4919(3)	1296(2)	31(1)
C1	-2777(14)	4921(3)	662(3)	26(2)
C2	-3958(13)	5961(4)	379(3)	29(2)
C3	-3906(13)	3961(4)	257(3)	27(2)
C4	460(12)	3969(4)	1589(3)	30(2)
C6	757(14)	-2(3)	355(3)	30(2)
C7	3219(14)	543(4)	1661(3)	35(2)
C8	3245(13)	-550(4)	1659(3)	36(2)
O1	2348(12)	-3083(3)	1956(2)	53(2)
Ho1	2059(205)	-3745(26)	1725(33)	79(24)
Ho2	1031(163)	-2824(49)	2339(26)	101(27)

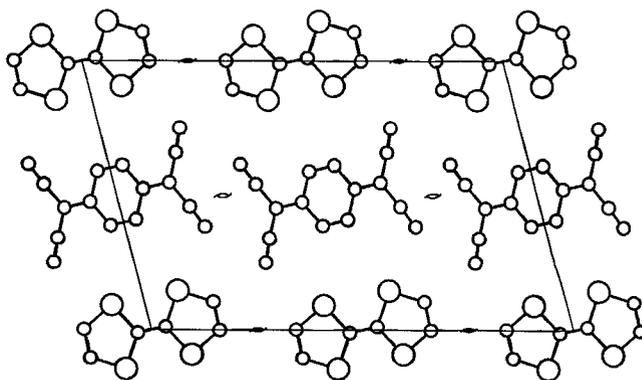


Abb. 3. *a,c*-Projektion von TCNQ/TTF (1/2)<sup>15)</sup> mit eingetragenen 2<sub>1</sub>-Achsen

Achse, Gleitspiegelebene). Außerdem besteht in 3/2 · 2 H<sub>2</sub>O mit 308 pm ein signifikant kürzerer Cyanstickstoff-Schwefelabstand als in 1/2 mit 320 pm. Als mögliche Ursache kommt die höhere Ladungsdichte *q* am Cyanstickstoffatom bei ähnlichem Ladungstransfer (Tab. 5) in Frage. Für die

Radikalanionen  $\text{DCNQI}_{\text{SEM}}$  und  $\text{TCNQ}_{\text{SEM}}$  berechnet sich  $q = -0.21$  bzw.  $-0.14$  ( $\text{AM1}$ )<sup>3)</sup>. Allerdings verfügt **1** über vier Cyangruppen, deren Y-förmige Anordnung eine Coulomb-Stabilisierung nach beiden Seiten, d.h. zu den beidseitig benachbarten TTF-Zeilen in  $1/2$ , erlaubt. Eine solche Stabilisierung ist in wasserfreiem  $3/2$  nicht möglich.

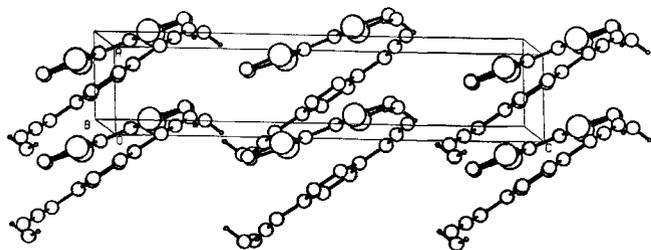


Abb. 4. Packungsdiagramm von  $\text{DCNQI/TTF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

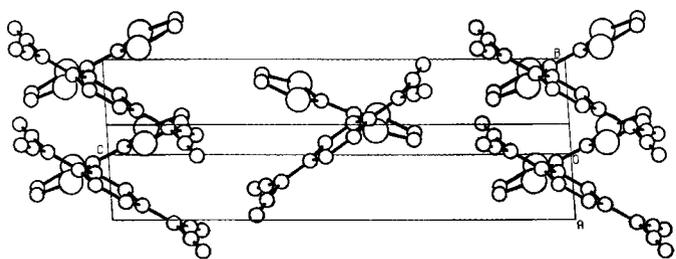


Abb. 5. Packungsdiagramm von  $\text{TCNQ/TTF}$  ( $1/2$ )<sup>15)</sup>

Tab. 3. Bindungswinkel [°] von  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , in Klammern die Standardabweichungen

C6-S1-C7	95.3(2)	C6-S2-C8	95.2(2)
C1-N2-C4	119.5(4)	N2-C1-C2	117.2(4)
N2-C1-C3	124.7(4)	C2-C1-C3	118.1(4)
C1-C2-C3A	121.1(4)	C1-C3-C2A	120.8(4)
N1-C4-N2	173.5(5)	S1-C6-S2	114.8(3)
S1-C6-C6A	122.4(4)	S2-C6-C6A	122.7(4)
S1-C7-C8	117.4(4)	S2-C8-C7	117.4(4)
Ho1-O1-Ho2	126.3(58)		

Offenbar wird durch Einbau des Wassers eine energetische Stabilisierung des Kristallgitters erreicht: Durch zwei Wasserstoffbrücken zu dem Iminostickstoff (N–H-Abstand 198 pm) eines DCNQI-Moleküls und dem Cyanstickstoff (N–H-Abstand 209 pm) eines diagonal benachbarten DCNQI orientieren sich die Kristallwassermoleküle so, daß sie in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den DCNQI- und TTF-Molekülen auf der Seite vermitteln, auf der im Vergleich zu  $1/2$  die Cyangruppen fehlen.

Außerdem dürften die Wasserstoffbrücken, deren Bindungslängen zwischen denen im Wasser (177 pm) und denen im Ammoniak (237 pm) liegen, zur weiteren Stabilisierung des Kristallgitters von  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  beitragen. In diesem Zusammenhang sei auf die Halogenidsalze der Radikalanionen des BEDT-TTF hingewiesen. Diese konnten bisher nicht wasserfrei, sondern nur als  $(\text{BEDT-TTF})_3\text{X}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

(X = Cl, Br) in guten Einkristallen erhalten werden, wobei die Wassermoleküle die Anionen verbinden und damit ihren effektiven Wirkungsradius vergrößern<sup>16,17)</sup>. Wie weit thermodynamische oder kinetische Faktoren dabei überwiegen, muß in beiden Fällen offen bleiben.

## 2.2. Neigung der Stapel und Verschiebung der $\pi$ -Systeme

Wie ein Blick auf Abb. 4 und 5 zeigt, sind in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ebenso wie  $1/2$ <sup>15)</sup> die Donoren und Acceptoren in den einzelnen Stapeln nicht horizontal, sondern unter einem bestimmten Neigungswinkel übereinander geschichtet. Allerdings zeigt sich ein gravierender Unterschied: Während in  $1/2$  die Partner fischgrätenartig mit einem Winkel von  $57^\circ$  gegeneinander gekippt sind, neigen sie sich in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zur gleichen Seite und schließen nur einen Winkel von  $13^\circ$  ein, ähnlich wie im CT-Komplex  $\text{HMTSF/TCNQ}$ <sup>18)</sup>.

Tab. 4. Stapelform von  $\text{DCNQI/TTF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{TCNQ/TTF}$  ( $1/2$ ) (d.A. = diese Arbeit)

	Abstände <sup>a)</sup> im Stapel [pm]	Neigungswinkel <sup>b)</sup> [°]	Verschiebung <sup>c)</sup> D [pm]	Lit.
$3/2$	2: 346	20.0	126	d. A.
$x \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3: 309	33.1	199	
$1/2$	2: 347	24.5	158	15)
	1: 317	34.0	216	

<sup>a)</sup> Abstände zwischen den Molekülebenen. — <sup>b)</sup> Winkel zwischen den  $\pi$ -Ebenen und der Stapelrichtung. — <sup>c)</sup> Verschiebung zweier übereinander liegender  $\pi$ -Systeme entlang der Längsachse bei senkrechter Projektion. Die geringe Querverschiebung wird nicht berücksichtigt (vgl. Abb. 6, 7).

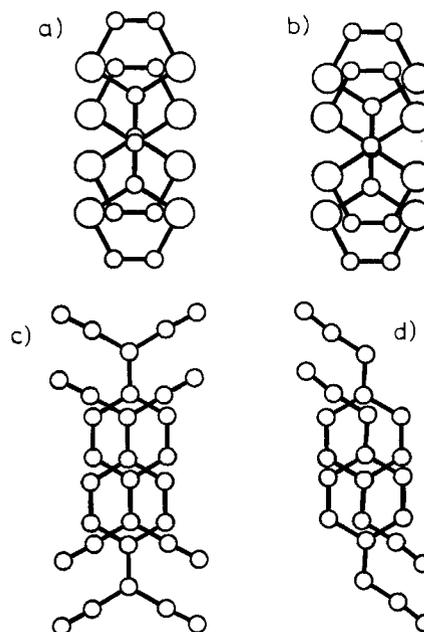


Abb. 6. Blickrichtung senkrecht auf die Molekülebenen für die Stapelung des Donors TTF a) in  $\text{TCNQ/TTF}$  ( $1/2$ )<sup>15)</sup> und b)  $\text{DCNQI/TTF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) sowie der Acceptors c)  $\text{TCNQ}$ <sup>15)</sup> in  $1/2$  sowie d)  $\text{DCNQI}$  in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die TTF-Ebenen in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bilden zur Stapelrichtung einen Winkel von  $20.0^\circ$ , deutlich weniger als in  $1/2$  ( $24.5^\circ$ ), in dem der Neigungswinkel nahezu den im reinen TTF ( $25.9^\circ$ )<sup>19)</sup> erreicht (vgl. Tab. 4).

Die geneigte Stapelung von Donor und Acceptor in  $3/2$  bewirkt die charakteristische „ring-over-bond“-Anordnung<sup>20)</sup> der aufeinanderfolgenden Moleküle, die bereits für  $1/2$  als wesentliches Element der Leitfähigkeit (s.u.) erkannt wurde (vgl. Abb. 6).

Die intermolekularen Abstände zwischen den TTF-Einheiten in den Stapeln stimmen in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $1/2$  praktisch überein (346 bzw. 347 pm). Dagegen sind die Acceptorstapel in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit Abständen von 309 pm deutlich dichter gepackt als in  $1/2$  mit 317 pm.

### 2.3. Orbitalüberlappung und Ladungstransfer

Die Art der Überlappung der  $\pi$ -Systeme von benachbarten Donor- bzw. Acceptor-molekülen innerhalb der Stapel ergibt sich aus einer Projektion zweier aufeinanderfolgender Moleküle senkrecht zu den Molekülebenen. Wie sich zeigt, tritt im wesentlichen nur eine Verschiebung  $D$  der Moleküle entlang ihrer Längsachse auf (Abb. 6 und Tab. 4). Nach Berechnungen von Mori et al.<sup>21)</sup> sowie von Lowe<sup>22)</sup> nimmt dabei bei einem Paar von TTF-Molekülen die HOMO-Energie im Bereich von  $D \approx 160$  pm einen relativen Minimalwert an. Der experimentell gefundene Verschiebungswert für  $1/2$  (s. Tab. 4) stimmt sehr gut mit dem berechneten Minimum überein, während die Verschiebung in  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf eine schlechtere Überlappung im Donorstapel hindeutet.

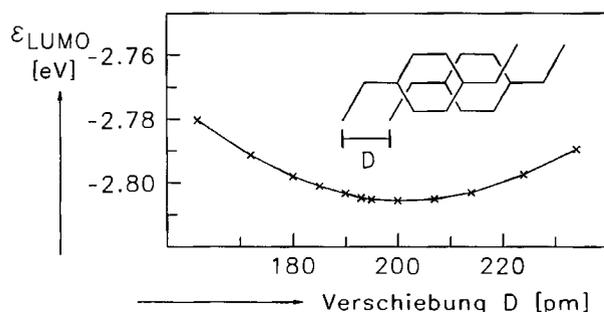


Abb. 7. AM1-LUMO-Energien eines mittig planparallelen DCNQI-Paares (Abstand 310 pm) in Abhängigkeit von der Längsverschiebung  $D$

Die Minimierung der LUMO-Energien eines chinoiden Acceptorpaares unterliegt analogen Gesetzmäßigkeiten. Für ein Paar von TCNQ-Molekülen berechnet sich eine minimale LUMO-Energie bei  $D = 216$  pm, genau dem Wert, der in  $1/2$  gefunden wird. In Abb. 7 ist die Veränderung der LUMO-Energie eines DCNQI-Paares in Abhängigkeit von der Verschiebung  $D$  dargestellt. Auch für  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  findet sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen dem experimentell gefundenen Wert und dem berechneten Minimum bei  $D = 200$  pm. Ein kürzlich vorgestelltes einfaches Modell der intermolekularen Wechselwirkung von  $\pi$ -Systemen sagt ebenfalls deren verschobene Anordnung voraus, um bei

möglichst engem Kontakt die Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen zu minimieren<sup>23)</sup>.

Als wichtige Kenngröße für die elektronischen Eigenschaften der CT-Komplexe ist der Grad  $q$  des Ladungstransfers anzusehen, da nur bei  $0 < q < 1$  in den getrennten Donor- und Acceptorstapeln infolge teilweiser Besetzung des Leitungsbandes Leitfähigkeit zu erwarten ist.

Eine einfache Möglichkeit, um  $q$  abzuschätzen, bietet die Analyse der Schwingungsspektren<sup>24,25)</sup>. Aufgrund der Phasenumkehr zwischen den Atomorbitalen der Cyangruppe im LUMO von DCNQI (vgl. Abb. 8) ist bei der Reduktion mit einer Erniedrigung der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungszahl zu rechnen. Abhängig von Potential und Kristallaufbau findet sich bei den TTF-Komplexen der DCNQI-Familie eine Erniedrigung von  $0-70 \text{ cm}^{-1}$ <sup>12)</sup>. In  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  gegenüber dem neutralen DCNQI um  $35 \text{ cm}^{-1}$  erniedrigt. Dies deutet auf einen gebrochenen Grad des Ladungstransfers hin.

Generell sollte gelten, daß mit zunehmendem Ladungstransfer die Bindung zwischen TTF- und TCNQ- bzw. DCNQI-Einheiten sich verstärkt und sich damit ihr Abstand untereinander verringert. Eine Abstandsverkürzung zwischen den TTF-Einheiten findet sich nach Tab. 4 sowohl für  $1/2$  als auch für  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich zum ähnlich gestapelten neutralen Donor **2** (362 pm)<sup>19)</sup>, wobei die nahezu gleichen Beträge auf ähnlichen Ladungstransfer hindeuten.

Rückschlüsse auf den Grad  $q$  des Ladungstransfers lassen sich aus den Bindungsabständen des beiden CT-Komplexen gemeinsamen Donors im Vergleich zu neutralem TTF (**2**) mit  $q = 0$  ziehen (Tab. 5). Daher ist nach Abb. 8 bei der Oxidation von **2** eine deutliche Verlängerung der Bindung a und entsprechende Verkürzung der Bindung b zu erwarten. Aus dem Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge<sup>26)</sup> läßt sich eine lineare Beziehung zwischen letzterer und der Besetzung des HOMO-Grenzorbitals ableiten. Dieser Zusammenhang läßt sich aufgrund mangelnder Beispiele nur an fünf TTF-Verbindungen (vgl. Tab. 5) bekannten Ladungstransfergrades überprüfen. Dabei findet man die in Tab. 5 angegebene Formel (Korrelationskoeffizient = 0.976) zur Berechnung von  $q$ , nach der sich für den CT-Komplex  $3/2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $q = 0.48$  ein ähnlicher Ladungstransfer wie für  $1/2$  ( $q = 0.40$ ) ergibt. Die

Tab. 5. Gemittelte Bindungslängen [ppm] in TTF-Verbindungen; die Bezeichnung der Bindungen a–d folgt aus Abb. 8; die Bindungslängen wurden im Hinblick auf  $D_{2h}$ -Symmetrie gemittelt

Verbindung	$q$	a	b	c	d	Stapelung <sup>a)</sup>	Lit.
TTF	0	134.9	175.7	173.1	131.4	[D] <sub>∞</sub> /RB	19)
TTF/DCNQI $\times 2 \text{H}_2\text{O}$	0.48 <sup>b)</sup>	136.6	173.1	172.5	133.4	[D] <sub>∞</sub> /RB	2)
TTF/TCNQ	0.59 <sup>c)</sup>	137.2	174.5	173.9	132.6	[D] <sub>∞</sub> /RB	15)
[TTF]Cl <sub>0.67</sub>	0.67	138.3	172.0	171.9	132.3	[D] <sub>∞</sub> /EC	29)
TTF/2,5-F <sub>2</sub> -TCNQ	1.0	140.3	171.6	171.4	132.2	[DD] <sub>∞</sub> /EC	30)
[TTF]ClO <sub>4</sub>	1.0	140.4	171.3	172.5	130.6	[DD] <sub>∞</sub> /EC	34)

<sup>a)</sup> RB = „ring-over-bond“-Stapelung; EC = ekliptische Stapelung.  
<sup>b)</sup> Nach  $q = 0.098 \cdot [\Delta(a) + \Delta(b)] + 0.056$ ; vgl. Text. — <sup>c)</sup> Aus Röntgenbeugungsexperimenten bestimmter Ladungstransfergrad  $q$ , Lit.<sup>27)</sup>

Differenz zu dem für  $1/2$  durch Röntgenbeugung bestimmten Wert von  $q = 0.59^{27)}$  zeigt, daß die so erhaltenen Werte nur eine grobe Abschätzung von  $q$  erlauben.

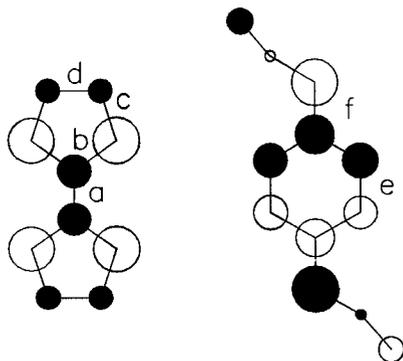


Abb. 8. HOMO-Grenzorbitale von Tetrathiafulvalen (MNDO)<sup>28)</sup> (links) und LUMO-Grenzorbitale von DCNQI (AM1)<sup>3)</sup> (rechts); die Durchmesser der Kreise geben die relativen Beiträge der Atomorbitalkoeffizienten wieder

Die Bindungslängen von e und f im DCNQI-Molekül (vgl. Abb. 8) sollten durch die Aufnahme eines Elektrons deutlich verlängert werden. Entsprechend findet sich für e in  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ein Wert von 135.6 pm gegenüber 133.6 pm in neutralem DCNQI<sup>10)</sup>. Die Bindung f verlängert sich von 130.3 auf 134.8 pm.

### 3. Leitfähigkeit sowie ESR-Verhalten von TCNQ/TTF (1/2) und DCNQI/TTF $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (3/2 $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ )

Bereits die hohe Einkristalleitfähigkeit von ca.  $500 \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur haben dem CT-Komplex  $1/2$  eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung leitfähiger organischer Verbindungen zugewiesen. Darüber hinaus erwies sich der Anstieg der Leitfähigkeit bei sinkender Temperatur (metallartiges Verhalten) als bis dahin unbekanntes Phänomen. Bei 66 K werden ca.  $10000 \text{ Scm}^{-1}$  erreicht. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt, begleitet von einer Reihe von Phasenübergängen, eine Umwandlung zum Halbleiter, die einen starken Abfall der Leitfähigkeit bei weiter sinkender Temperatur bedingt<sup>5a)</sup>. Senkrecht zur Stapelachse beträgt die Leitfähigkeit nur  $1 \text{ Scm}^{-1}$ , so daß man von eindimensionaler Leitung spricht<sup>5b)</sup>.

Einkristalle von  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  zeigen probenabhängige Leitfähigkeiten von  $1 - 10 \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 40–50 meV. Beim Übergang zu tieferen Temperaturen zeigt sich der gravierende Unterschied zu  $1/2$ : Während dort bis zum Phasenübergang metallähnliches Verhalten beobachtet wird, liegt  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  bereits bei 300 K als Halbleiter vor, dessen Leitfähigkeit bis 200 K ca. um den Faktor 2 abfällt und bis 50 K um weitere 4 Zehnerpotenzen (Abb. 9a). Die schwachen Sprünge in den Meßkurven lassen Phasenumwandlungen vermuten. Entsprechende geringe Unregelmäßigkeiten finden sich bei der Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität und ESR-Linienbreite ebenfalls (Abb. 9b und 9c). Zwischen 300 und 50 K entsprechen die Kurvenverläufe der Erwartung. Der Anstieg der Suszeptibilität unterhalb 50 K ist offensichtlich

durch paramagnetische Defekte bedingt und zeichnet sich annähernd durch Curie-Verhalten aus.

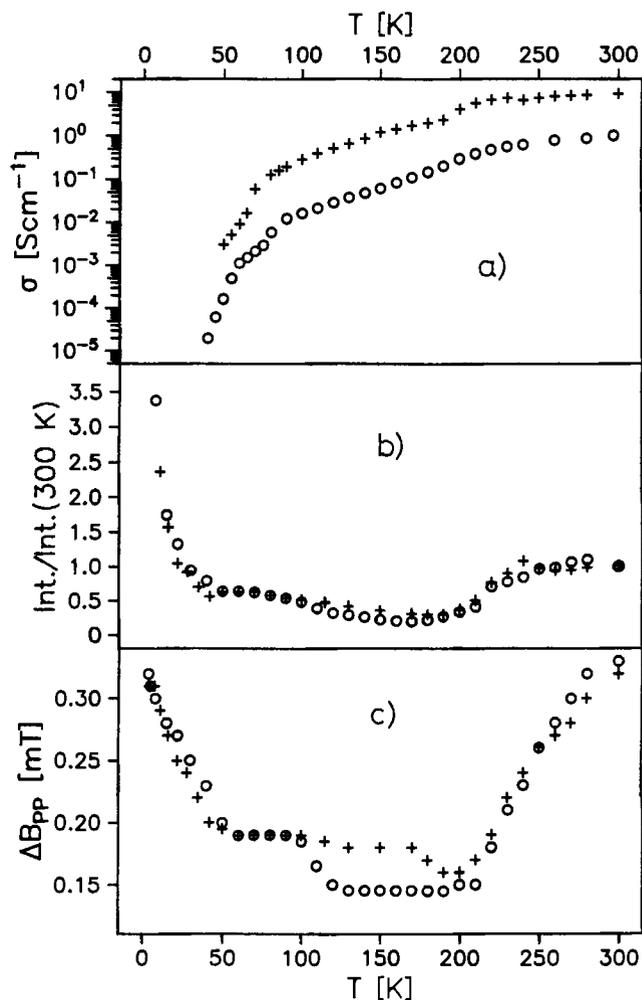


Abb. 9. DCNQI  $\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ( $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ): a) Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit (+,  $\circ$  jeweils verschiedene Kristalle); b) normierte ESR-Intensität der beiden Proben; c) ESR-Linienbreite  $\Delta B_{pp}$  eines Signals (gemittelter  $g$ -Faktor beider Stapel), Messung bei Feldrichtung senkrecht zur Kristall-Längsachse

Die Spinkonzentration in  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  von  $2.0 \pm 1.5 \times 10^{22}$  Spins/mol bleibt eine Zehnerpotenz unter der von  $1/2$  mit ca.  $3.2 \times 10^{23}$  Spins/mol<sup>31)</sup>.

### 4. Schlußfolgerungen

Sowohl der klassische CT-Komplex  $1/2$  als auch das hier neu beschriebene  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisieren in der weit verbreiteten Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei letztere Verbindung deutlich dichter gepackt ist (berechnete Dichten  $1/2 = 1.615 \text{ gcm}^{-3}$ ;  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} = 1.647 \text{ gcm}^{-3}$ ). Dafür dürften vorwiegend die kürzeren Abstände in den Acceptorstapeln von  $3$  verantwortlich sein. Im übrigen zeigen die einzelnen Stapel der Donoren und Acceptoren in ihrer Packungsstruktur große Ähnlichkeit (Tab. 4).

Entscheidende Unterschiede resultieren aus der Anordnung der Donor- und Acceptorstapel (zeilenartig in  $1/2$ , schachbrettartig in  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) sowie aus der Neigung der

Donor- und Acceptor-moleküle (fischgrätenartig in  $1/2$ , zur gleichen Seite in  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ). Könnten diese Unterschiede die Ursache dafür sein, daß  $1/2$  metallähnliche,  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  hingegen Halbleitereigenschaften zeigt?

Aufgrund der gegenüber  $1/2$  um eine Zehnerpotenz geringeren Spinkonzentration müssen in Anbetracht der annähernd gleichen Ladungsübertragung in  $1/2$  und  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  im letzteren Komplex die dynamischen Spin- und Ladungsträger stärker aneinander gekoppelt sein.  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ist demnach sowohl durch eine im Verhältnis zur Bandbreite  $4t$  größere On-site-Coulombabstoßung  $U$  als auch durch eine stärkere antiferromagnetische Kopplung  $J$  der Spins charakterisiert. Diese Korrelationen dürften in erster Linie mit dem kurzen Gitterabstand benachbarter DCNQI-Einheiten zusammenhängen. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit sind demnach durch eine unterschiedliche Zahl an freien Ladungsträgern bedingt. Des weiteren werden Peierls-Fluktuationen und die Ausbildung von Ladungs- und Spindichtewellen durch strukturell bedingte Lokalisierung der Leitungselektronen<sup>32)</sup> im Acceptorstapel initiiert und unterstützt. Basierend auf AM1-Rechnungen kann nach dem Modell von Shaik und Whangbo<sup>33)</sup> für die Bewegung der Elektronen eine Aktivierungsenergie von 0,38 eV bei DCNQI gegenüber 0,30 eV bei TCNQ angenommen werden. Ein die Lokalisierungstendenzen in  $3/2$  fördernder Einfluß durch die infolge des Einbaues von Kristallwasser zusätzlich erhöhten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Donor- und Acceptorstapeln muß ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der zusätzlich P.E. ein Promotionsstipendium gewährte.

## Experimenteller Teil

*Einkristalle des CT-Komplexes  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  aus *N,N'*-Dicyan-1,4-benzochinondiimin (3) und Tetrathiafulvalen (2):* Man benutzt eine durch zwei G4-Fritten unterteilte Dreikammerdiffusionszelle nach Kaplan<sup>35)</sup>. Die mittlere Kammer wird mit 25 ml Chlorbenzol beschickt. Die beiden äußeren Kammern werden mit 65 mg 3 bzw. 150 mg 2 in je 25 ml Chlorbenzol gefüllt. Nach 1 d hat sich die Lösung der mittleren Kammer grün gefärbt, nach 7 d haben sich wenige, bis 2 cm lange, dünne schwarze Nadeln von  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  abgeschieden. Diese werden isoliert, mit wenig Chlorbenzol gewaschen und über Paraffinschnitzeln getrocknet. Das Solvens darf nicht vorgetrocknet werden. Die Elementarzusammensetzung folgt aus der Kristallstruktur:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$  (376,4).

*Kristallstrukturanalyse:* Geeignete Kristalle von  $3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ( $0,6 \times 0,4 \times 0,01$  mm) wurden auf einen Glasfaden montiert und die in Tab. 1 angegebene Gittermetrik und Raumgruppe bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurde mit einem Nicolet-P2-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung im  $\Theta/2\Theta$ -Scan gemessen. Die nach Durchführung einer Profilanalyse, empirischer Absorptionskorrektur und Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe erhaltenen 1045 Daten wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen. Ein brauchbares Strukturmodell konnte mit Hilfe direkter Methoden (SHELXTL<sup>36)</sup>) gefunden werden. Die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (SHELXTL) führte unter Freigabe der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturpa-

rameter der Nicht-Wasserstoffatome zu den in Tab. 1 angegebenen  $R$ -Faktoren. Die Atompositionen der Nicht-Wasserstoffatome (und der H-Atome des Wassermoleküls) und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, Bindungsabstände in Abb. 1 und Bindungswinkel in Tab. 3 aufgeführt<sup>37)</sup>.

*Leitfähigkeitsmessungen:* Es wurde die Standard-Vierpunktmessung mit Goldpastekontakten (De-metron M 8001) angewandt.

CAS-Registry-Nummer

$3/2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ : 132724-40-4

- 1) LIII. Mitteilung: S. Hünig, I. Wehner, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 299.
- 2) A. Aumüller, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1985.
- 3) P. Erk, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1989.
- 4) H.-P. Werner, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, 1985.
- 5) <sup>5a)</sup> J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 948. — <sup>5b)</sup> L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12** (1973) 1125.
- 6) Übersichten: <sup>6a)</sup> M. R. Bryce, *Chem. Br.* **1988**, 781. — <sup>6b)</sup> E. Fanghänel, G. Schukat, A. M. Richter, *Sulfur Rep.* **7** (1987) 155. — <sup>6c)</sup> F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227.
- 7) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **99** (1987) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 287.
- 8) H. Inokuchi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1747; dort frühere Literatur.
- 9) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **96** (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 447. — A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.
- 10) G. D. Andreotti, S. Bradamante, P. C. Bizzarri, G. A. Pagani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 309.
- 11) A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J.-U. von Schütz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 449.
- 12) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 997.
- 13) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 740.
- 14) Übersichten: S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 395. — P. Erk, S. Hünig, *Adv. Mater.*, in press.
- 15) T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 763.
- 16) T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1987**, 1657; H. Urayama, G. Saito, A. Kawamoto, J. Tanaka, *ibid.* **1987**, 1753.
- 17) M. J. Rosseinsky, M. Kurmoo, D. R. Talham, P. Day, D. Chasseau, D. Watkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 88.
- 18) T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 334.
- 19) W. F. Cooper, N. C. Kenny, A. Nagel, F. Wudl, P. Coppens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 889.
- 20) A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **7** (1974) 232.
- 21) T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 627.
- 22) J. P. Lowe, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1262.
- 23) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.
- 24) J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2442.
- 25) M. Takahashi, T. Sugano, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 26.
- 26) C. A. Coulson, A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78** (1961) 1310.
- 27) D. Jeromé, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 299.
- 28) R. C. Haddon, *Aust. J. Chem.* **28** (1976) 2333.
- 29) R. Williams, C. L. Ma, S. Samson, S. K. Khanna, R. B. Somoano, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 3781.
- 30) T. J. Emge, F. M. Wiygul, J. P. Ferraris, T. J. Kistenmacher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78** (1981) 295.
- 31) J. C. Scott, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B: Solid State* **10** (1974) 3131.
- 32) S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5328.

- <sup>33)</sup> S. S. Shaik, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1201.
- <sup>34)</sup> K. Yakushi, S. Nishimura, T. Sugano, H. Kuroda, I. Ikemoto, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 358.
- <sup>35)</sup> M. L. Kaplan, *J. Cryst. Growth* **33** (1976) 161.
- <sup>36)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm Package, Universität Göttingen (1983).
- <sup>37)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54880, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1/91]