

**Über die elektrische Leitfähigkeit von Jod-
und Brommolekülkomplexen der (1-Aryl-3-isoindolyl-)
(1-aryl-3-pseudoisoindolenyliden)-arylmethane
und ihre Metallderivate**

Von

I. Svirevski und P. Petrov

Aus dem Höheren Chemisch-technologischen Institut, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Februar 1972)

*The Electrical Conductivity of Some Molecular Complexes of
(1-Aryl-3-isoindolyl-)(1-aryl-3-pseudoisoindolenyliden)-aryl-
methanes and Their Iodine and Bromine Derivatives*

It was established that the said substances possess comparatively low specific electrical resistance (compared to similar substances having a tertiary nitrogen atom) which decreases exponentially with increasing temperature. The investigated molecular complexes have the properties of thermistors. On the basis of the experimental data the electron constant " B ", the temperature coefficient " α " and the energy of activation " ΔE " were calculated. The values of the energy of activation are within the so far established limits (from 0 upto 1.5 eV) for complexes with charge transmittance, such as the investigated substances.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit einiger Molekülkomplexe der (1-Aryl-3-isoindolyl-)(1-aryl-3-pseudoisoindolenyliden)-arylmethane und ihrer Kobaltderivate mit Jod und Brom untersucht. Festgestellt wurde, daß diese Verbindungen einen verhältnismäßig niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand (im Vergleich mit anderen ähnlichen Verbindungen, die ein tertiäres Stickstoffatom enthalten) haben, der sich exponentiell mit der Erhöhung der Temperatur vermindert. Die untersuchten Molekülkomplexe verhalten sich als Thermistoren. Auf Grund der Versuchsdaten wurden die elektronische Konstante „ B “, der Temperaturkoeffizient „ α “ und die Aktivierungsenergie „ ΔE “ errechnet. Die Aktivierungsenergiewerte liegen in den bis jetzt festgestellten Grenzen (von 0 bis 1,5 eV) für derartige Ladungsübergangskomplexe.

In vorangehenden Arbeiten erhielt der eine von uns mit *Ivanov*^{1, 2} Jod- und Brommolekülkomplexe der dunkelblauen (1-Aryl-3-isoindolyl-)-

(1-aryl-3-pseudoisindolenyliden)-arylmethane und ihrer Metallderivate. Die Struktur obiger dunkelblauer Verbindungen wurde von *Ivanov* und *Draganov*³ festgestellt.

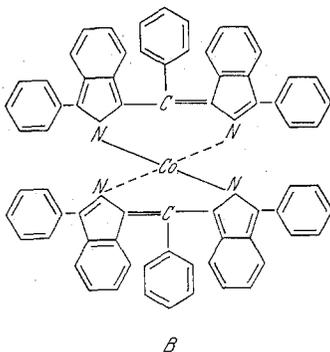
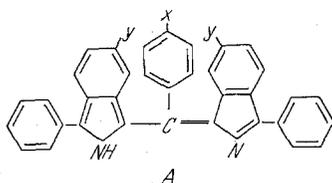
Es wurde nachgewiesen, daß die Molekülkomplexe — zum Unterschied von den Komponenten, aus welchen sie hergestellt wurden — elektronenparamagnetische Resonanzspektren (*EPR*) ergeben, aus denen die Menge der magnetisch nichtkompensierten Elektronen berechnet wurde, welche, insbesondere bei einigen Jodkomplexen, sich als bedeutend (10^{19} — 10^{23} Spin/gMol) erwies. Es ist zu vermerken, daß auch die Metallderivate der Molekülkomplexe der Arylisindolyl-arylpseudoisindolenyliden-arylmethane keine *EPR*-Spektren⁴ liefern, eine Tatsache, die Objekt unserer weiteren Untersuchungen sein wird. Unter Berücksichtigung obiger Daten und der strukturellen Ähnlichkeit der Metallderivate mit den Phthalocyaninen (die bekanntlich Halbleiter sind), was von *Ivanov* und *Draganov*⁵ bereits hervorgehoben wurde, wie auch der Untersuchungen von *Akamatu*, *Inokuchi* und *Matsunaga*⁶ bezüglich der Jod- und Brommolekülkomplexe vielkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe, wollten wir feststellen, ob die Molekülkomplexe der Arylisindolyl-arylpseudoisindolenyliden-arylmethane und einige ihrer Metall-(Kobalt-)Derivate Halbleitereigenschaften besitzen.

Unsere Untersuchungen haben wir mit folgenden Molekülkomplexen der Arylisindolyl-arylpseudoisindolenyliden-arylmethane durchgeführt: Jod- (*I-J*) und Brom- (*II-Br*)-komplex von (1-Phenyl-3-isindolyl-)(1-phenyl-3-pseudoisindolenyliden)-p-bromphenylmethan, Bromkomplex von (1-Phenyl-3-(5-bromisindolyl-)(1-phenyl-3-(5-brompseudoisindolenyliden)-p-bromphenylmethan (*III-Br*), Jod- (*IV-J*) und Brom- (*V-Br*)-komplex des Kobaltderivates des (1-Phenyl-3-isindolyl-)(1-phenyl-3-pseudoisindolenyliden)-phenylmethans, wie auch mit der dunkelblauen Verbindung (1-Phenyl-3-isindolyl-)(1-phenyl-3-pseudoisindolenyliden)-p-sulfophenylmethan (*VI*), die zum Unterschied von den anderen bis jetzt untersuchten Arylisindolyl-arylpseudoisindolenyliden-arylmethanen überraschenderweise ein *EPR*-Spektrum ergab.

Die allgemeinen Strukturformeln des Donatorteils der obigen Molekülkomplexe sind, siehe S. 70 oben.

Die Zusammensetzung des Molekülkomplexes *I-J* ist: $C_{35}H_{23}N_2 \cdot 5,5 J$ (Formel A, mit $X = J$, $Y = H$), des *II-Br* $C_{35}H_{23}N_2Br \cdot 7 Br$ (Formel A, mit $X = Br$, $Y = H$); des *III-Br* $C_{35}H_{21}N_2Br_3 \cdot 2,5 Br$ (Formel A, mit $X = Y = Br$); des *IV-J* $C_{70}H_{46}N_4Co \cdot 5,5 J$ (Formel B) und des *V-Br* $C_{70}H_{46}N_4Co \cdot 10 Br$ (Formel B); *VI* ist $C_{35}H_{24}O_3N_2S$ (Formel A, mit $X = SO_3H$, $Y = H$).

In Anbetracht dessen, daß wir unter den Bedingungen der Gewinnung obiger Molekülkomplexe keine hinreichend großen Monokristalle



erhalten konnten, haben wir die Untersuchungen mit dem bei 70 kg/cm^2 zu Tabletten gepreßten kristallinen Pulver durchgeführt. Die Elektrodenbefestigung erfolgte mittels speziell für den Zweck zubereiteter Silberpaste. Die so hergestellten Tablettchen (für jeden Komplex je drei) haben wir durch zweimaliges Eintauchen in Epoxydharz vor äußeren Einflüssen geschützt. Bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde zusätzlich kein Druck angewandt, wie schon von *Akamatu* und *Inokuchi*⁷ beschrieben ist.

Wir haben festgestellt, daß die Arylisoindolyl-arylpseudoisindoleny-liden-arylmethane (ohne VI) selbst, von welchen die Molekülkomplexe gebildet sind, einen hohen spezifischen Widerstand haben, der sich mit Erhöhung der Temperatur nicht ändert. Demzufolge können diese zu den Dielektrika gezählt werden. Ihre Jod- und Bromkomplexe jedoch zeigten einen viel niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand (entsprechend viel höherer elektrischer Leitfähigkeit). Es ist zu vermerken, daß der Jod- und der Bromkomplex des Kobaltderivates von (1-Phenyl-3-isoindolyl-)(1-phenyl-3-pseudoisindoleny-liden)-phenylmethan einen um etwa eine Größenordnung niedrigeren elektrischen Widerstand aufweisen (etwa $10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$). Auf Grund der durchgeführten Versuche nach der bekannten Methodik⁸ wurde festgestellt, daß der elektrische Widerstand der aufbereiteten Proben mit Erhöhung der Temperatur abnimmt. Die Messung haben wir in Transformatoröl vorgenommen. Es wurde im Temperaturbereich $20\text{--}90^\circ \text{C}$ gearbeitet

und dabei festgestellt, daß der Widerstand exponentiell auch bei den sechs von uns untersuchten Verbindungen sinkt; dies ist aus Abb. 1 ersichtlich, in der die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Temperatur (in °K) für *I-J* wiedergegeben ist.

Die Kurven der übrigen Komplexe sind der des *I-J* ähnlich. Bei Temperaturen oberhalb 85—90 °C beginnt der elektrische Widerstand

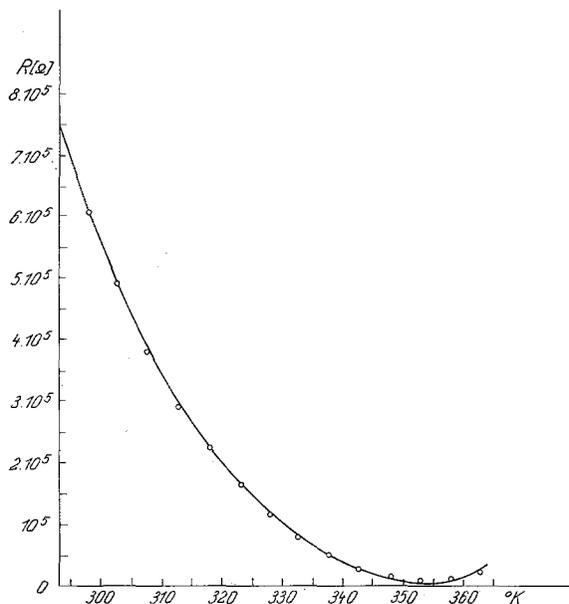


Abb. 1

wiederrum anzusteigen, was auf den thermischen Zerfall der Komplexe zurückzuführen ist^{1, 2, 4}; bei diesen Temperaturen beginnen sie wegen ihrer geringen Stabilität (charakteristisch für Verbindungen ähnlichen Typs) Jod bzw. Brom abzuspalten. Da diese Erscheinung auch bei der blauen Verbindung (1-Phenyl-3-isindolyl)-(1-phenyl-3-pseudoisindolyliden)-p-sulfophenylmethan (*VI*) zu beobachten ist, muß man annehmen, daß auch bei dieser Verbindung, in der das eine Molekül die Rolle eines Donators, das andere die eines Akzeptors spielt, der zwischenmolekulare Komplex bei Temperaturen über 90 °C instabil ist. Aus der graphischen Darstellung ist zu entnehmen, daß die Kurve der Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur einen steilen Verlauf hat, was ein Hinweis für die große Temperaturempfindlichkeit ist (bei Erhöhung der Temperatur um 60° steigt die elektrische Leitfähigkeit auf das 150fache). All dies gibt uns Grund anzunehmen, daß die von uns unter-

suchten Komplexe sich analog den bekannten anorganischen Halbleitern vom Thermistortyp verhalten.

Auf Grund der bisherigen Darlegungen haben wir die charakteristischsten Parameter der Thermistoren berechnet: elektronische

$$\text{Konstante } B = \frac{2,303 (\lg R_{T_0} - \lg R_T)}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}} \text{ (}^\circ\text{K)}, \text{ Temperaturkoeffizient}$$

$$\alpha = \frac{-B}{T^2} \text{ (}\%/\text{}^\circ\text{K)} \text{ und Aktivierungsenergie } \Delta E = \frac{B}{5800} \text{ (eV)}^9. \text{ Die Werte für } B, \alpha \text{ und } \Delta E \text{ sind in der Tab. 1 wiedergegeben.}$$

Tabelle 1

Komplex	T_0 , °K	T , °K	R_{T_0} Ω	R_T Ω	B °K	α %/°K	ΔE eV
<i>I-J</i>	293	298	$7,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	3480	4,09	0,60
<i>II-Br</i>	293	298	$3,3 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	2450	2,88	0,42
<i>III-Br</i>	332	339	$4,4 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	5650	6,64	0,92
<i>IV-J</i>	294	299	$2,6 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	6010	6,70	1,04
<i>V-Br</i>	294	299	$3,0 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	3450	3,83	0,60
<i>VI</i>	293	298	$3,6 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	3140	3,69	0,54

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß der Jodkomplex *IV-J* die höchsten Werte für B , α und ΔE hat. Die Aktivierungsenergie der sechs von uns untersuchten Verbindungen liegt in den bis jetzt festgestellten Grenzen für Ladungsübergangskomplexe (0 bis 1,5 eV), was augenscheinlich im Einklang mit den Literaturangaben steht.

Aus den Ausführungen geht klar hervor, daß die Jod- und Bromkomplexe der Arylisoindolyl-arylpseudoisindolenyliden-arylmethane und ihre Metallderivate eine Leitfähigkeit zeigen, die wahrscheinlich auf ein stark konjugiertes System von Doppelbindungen im Donatorteil der Komplexe und auf die Wechselwirkung der Donatoren mit dem Jod und Brom zurückzuführen ist, was, wie in ¹ und ² hervorgehoben, zur Bildung von Ladungsübergangskomplexen führt.

Ähnliche Ladungsübergangskomplexe, die ein tertiäres Stickstoffatom im Donatormolekül enthalten, haben einen viel höheren spezifischen Widerstand, z. B. die Jodkomplexe der Benzacridin- und Benzacridonderivate: 10^9 bis 10^{13} Ohm \cdot cm¹⁰.

Literatur

¹ Ch. P. Ivanov und I. K. Svirevski, C. r. Acad. bulg. Sci. **21**, 9, 901 (1968); Chem. Abstr. **70**, 28, 752 r (1969).

² Ch. P. Ivanov und I. K. Svirevski, C. r. Acad. bulg. Sci. **22**, 2, 169 (1969); Chem. Abstr. **70**, 23, 267 (1969).

- ³ *Tsch. P. Ivanov* und *Al. Draganov*, *Mh. Chem.* **99**, 1990 (1968).
- ⁴ *I. K. Svirevski* und *Ch. P. Ivanov*, *C. r. Acad. bulg. Sci.* **22**, 6, 683 (1969); *Chem. Abstr.* **71**, 87, 252 w (1969).
- ⁵ *Tsch. P. Ivanov* und *Al. Draganov*, *Jb. Chem. Technol. Inst. (Sofia)* **13**, 1, 95 (1966).
- ⁶ *H. Akamatu*, *H. Inokuchi* und *Y. Matsunaga*, *Nature* **173**, 168 (1954).
- ⁷ *H. Akamatu* und *H. Inokuchi*, *J. Chem. Physics* **18**, 810 (1950).
- ⁸ *S. Ivanov*, *D. Goglev*, *I. Dantschev*, *P. Petrov*, *L. Biheva* und *I. Janatschkova*, *Jb. Masch. El. Inst.* **13**, 1, 177 (1964).
- ⁹ *I. F. Woloschin*, *A. S. Kasperovitsch* und *A. G. Schaschkov*, *Halbleiterthermowiderstände (Полупроводниковые сопротивления)*. Minsk: Isd. AN SSSR. 1959.
- ¹⁰ *G. C. Martin* und *A. R. Ubbelohde*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4948.