

# „Organische Metalle“ – Die intermolekulare Wanderung der Aromatizität

Von Jerome H. Perlstein<sup>[\*]</sup>

Die Erörterung der elektrischen Leitfähigkeit einer breiten Palette von organischen Stoffen fußt auf einem Vergleich zwischen den Stoffen, die Ladung wirkungsvoll transportieren, und denen, die dies nicht tun. Der Vergleich zeigt, daß die besten Leiter Moleküle enthalten, die a) bei der Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons Radikationen mit einem neuen aromatischen Sextett bilden, das b) aufgrund „gemischter“ Wertigkeiten (mixed valence interaction) wandern kann. Die elektrischen Daten werden im Lichte der Chemie dieser Stoffe und der Bedeutung chemischer Bindungswechselwirkungen für den Elektronentransport vorgestellt. Zahlreiche neue Beispiele werden diskutiert und Entwicklungsmöglichkeiten ausgelotet.

(„... an experimental and very real result of ours, points towards the reason why high-transition-temperature superconductors are so difficult to make... We have realized that most high-transition-temperature superconductors are not very stable, they are metastable at best. Therefore, any search for high-transition-temperatures must concentrate on metallic phases that should never have been formed in the first place.“)

Bernd T. Matthias<sup>[1]</sup>

## 1. Einleitung

Dem Konzept, daß bestimmte organische Verbindungen im festen Zustand die elektrischen Eigenschaften eines Metalles haben können, wurde von Festkörperchemikern und -physikern große Aufmerksamkeit zuteil. So wurden zu diesem Thema neun Übersichtsartikel<sup>[2–10]</sup> und die Ergebnisse dreier Konferenzen<sup>[11–13]</sup> in weniger als vier Jahren veröffentlicht. Man mag deshalb nach dem Sinn eines weiteren Fortschrittsberichts fragen. Die Durchsicht der Literatur über organische Leiter zeigt, daß die Veröffentlichungen sich größtenteils an die Festkörperphysiker wenden und kaum Rücksicht auf die im synthetisch-organischen und physikalisch-organischen Bereich tätigen Chemiker genommen wird, die – nach wie vor – die Schöpfer jener wunderbaren molekularen Strukturen sind, welche die Festkörperforschung aktiv erhalten. Deshalb ist dieser Übersichtsartikel von einem Festkörperchemiker geschrieben, für Chemiker, und vor allem für jene synthetisch orientierten Chemiker, mit denen zusammenzuarbeiten der Autor das Vergnügen hatte und noch immer hat!

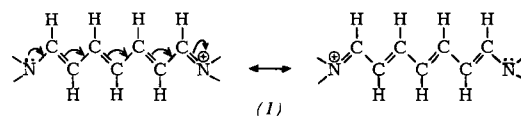
In der Mehrzahl sind theoretische Modelle, die zur Erklärung der Herkunft und Wanderung von Elektronen in organischen Leitern entwickelt wurden, ausgesprochen physikalischer Natur – und müssen es im Interesse einer soliden Grundlage dieses Gebietes auch sein! Der Chemiker aber, der sich durch die Flut einschlägiger Literatur hindurchkämpft, muß bestürzt sein über den scheinbaren Mangel jeglicher chemischer Grundlagen; scheinbarer Mangel, weil diese Grundlagen entweder offensichtlich sind und deshalb nicht explizit erwähnt werden, oder aber weil sie total vergessen werden in einem – man kann es kaum anders sagen – irren Drang, alles zu

synthetisieren und zu untersuchen, was irgendwie möglicherweise brauchbar erscheint.

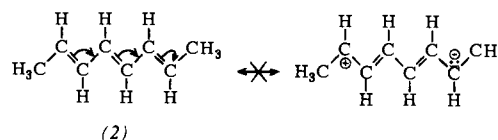
Eine genaue Betrachtung der sich hier bietenden chemischen Aspekte zeigt, daß es einige gemeinsame Merkmale gibt, die für die weitere Suche nach geeigneten Materialien voraussetzende Kraft haben sollten; chemische Merkmale, auf die sich der Synthetiker stützen kann.

## 2. Einige Grundlagen der Festkörperchemie – Wechselwirkungen aufgrund „gemischter“ Wertigkeiten

Das allgemeinste Merkmal wirkungsvollen Ladungstransportes in organischen Systemen ist die Existenz von Atomen oder Molekülen, die zwar alle jeweils den gleichen Abstand voneinander, nicht aber alle die gleiche Oxidationsstufe haben! Das einfachste Beispiel<sup>[14]</sup> ist das Cyanin (1), für das die beiden Resonanzstrukturen



die Wanderung der positiven Ladung von einem Ende zum anderen Ende des Moleküls andeuten. Zehn Elektronen sind auf neun Atome verteilt, also ca. 1.1 Elektronen pro Atom. Dieses inkommensurable Verhältnis folgt aus den formal unterschiedlichen Oxidationsstufen der beiden Stickstoffatome. Ein solches Molekül wäre – falls unendlich lang und an elektrische Zuleitungen anzuschließen – „metallisch“. Im Vergleich zu (1) ist nun bei (2) die rechte Resonanzstruktur energetisch benachteiligt: Ladungswanderung findet nicht statt. Es gibt



hier keine Wechselwirkungen aufgrund „gemischter“ Wertigkeiten; alle  $\pi$ -Elektronen befinden sich an Atomen in der gleichen Oxidationsstufe mit exakt 1.0 Elektronen pro Atom.

[\*] Dr. J. H. Perlstein  
Research Laboratories, Eastman Kodak Company  
1669 Lake Avenue, Rochester, New York 14650 (USA)

Die Bindungslängen alternieren deshalb und haben Einfach- oder Doppelbindungscharakter. In (1) können die  $\pi$ -Elektronen vollständig delokalisieren, nicht aber in (2).

Zu diesem Resonanzbild gibt es ein äquivalentes MO-Bild, das auf einige praktische Beispiele aus der Chemie der Donor-Acceptor-Komplexe angewandt werden kann. Abbildung 1 zeigt lineare Anordnungen von Iodaten mit je einem ungepaarten Elektron in einem Valenzorbital mit p-Charakter.

In Abbildung 1a sind zwei I-Atome zum  $I_2$ -Molekül mit zwei Elektronen im bindenden Orbital vereinigt. Die energetische Aufspaltung zwischen dem zweifach besetzten bindenden und dem leeren antibindenden Orbital beträgt das Vierfache des Einelektronenaustauschintegrals  $t$  (auch Transferintegral genannt).

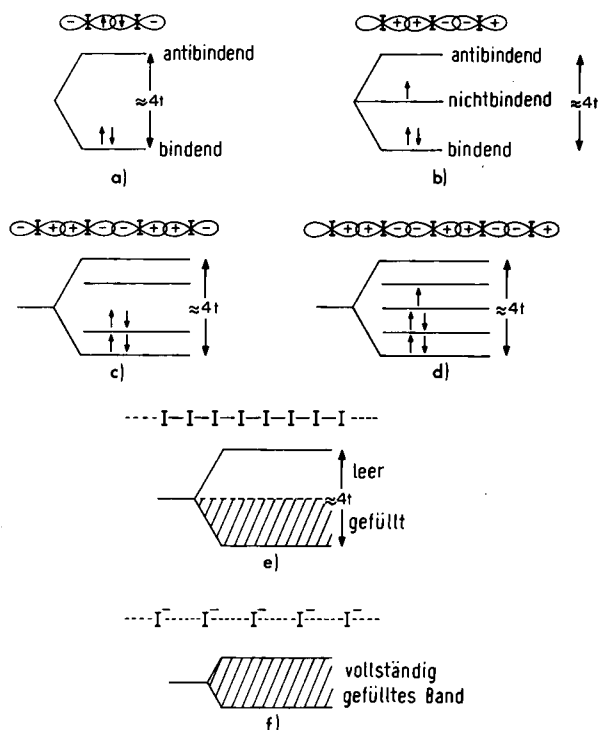


Abb. 1. LCAO-MO-Energiediagramm für: a) das Molekül  $I_2$ ; b)  $I_3$ ; c)  $I_4$ ; d)  $I_5$ ; e)  $I_n^-$ ; f)  $(I^-)_n$ . Die Energieseparation zwischen tiefstem besetztem und höchstem unbesetztem Orbital (ca.  $4t$ ) ist annähernd unabhängig von der Zahl der Atome in der Kette.

Entsprechend zeigt Abbildung 1b für eine Kette aus drei Iodaten drei Molekülorbitale mit drei Valenzelektronen; die Energiedifferenz zwischen bindendem und antibindendem Orbital beträgt wiederum ca.  $4t$ . In den Abbildungen 1c und 1d sind vier bzw. fünf Iodatome miteinander verknüpft, und die Zahl energetisch unterschiedlicher Molekülorbitale nimmt im gleichen Maße zu; der Energiebereich, der von diesen Orbitalen umfaßt wird, beträgt nach wie vor ca.  $4t$ . Abbildung 1e schließlich zeigt eine Kette aus einer großen Zahl von Iodaten; die Zahl der Molekülorbitale unterschiedlicher Energie ist nun enorm angestiegen, aber diese Orbitale bleiben auf den Energiebereich von ca.  $4t$  zusammengedrängt. Das so gebildete Energieband (Abb. 1e) ist nur halb gefüllt, weil nach dem Pauli-Prinzip je zwei Elektronen ein Molekülorbital besetzen, jedes Iodatom aber lediglich ein Valenzelektron beisteuert. In diesem MO-Bild können die Elektronen in Abbildung 1e leicht in die energetisch in unmittelbarer Nähe liegen-

den leeren MOs überwechseln, so daß eine solche lineare Kette aus I-Atomen metallisch wäre. Nur, solch eine Kette gibt es nicht! Ein Iodkristall ist nicht metallisch; er enthält keine Iodatome in jeweils gleichem Abstand und ist nicht gemischt-wertig.

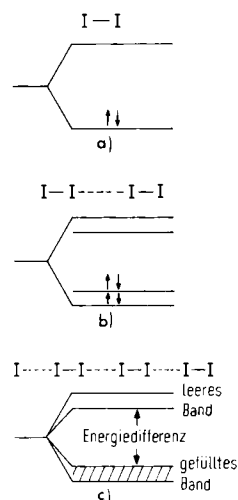


Abb. 2. LCAO-MO-Energiediagramm für eine Kette aus  $I_2$ -Molekülen: a)  $I_2$ ; b)  $(I_2)_2$ ; c)  $(I_2)_n$ . Die dimeren  $I_2$ -Einheiten erzeugen eine in Abb. 1e nicht vorhandene Energiedifferenz zwischen den Bändern.

Eine  $I_2$ -Kette ist ein Isolator, weil zwischen je zwei Iodaten eine lokalisierte Bindung vorliegt. Abbildung 2 zeigt das zugehörige MO-Bild: Zunächst wird das Orbitalschema des  $I_2$ -Moleküls wiederholt (a). Sodann werden zwei  $I_2$ -Moleküle einander genähert (b); ihre bindenden und antibindenden Orbitale spalten dabei in insgesamt vier neue Orbitale auf, wovon die beiden tiefsten, aus den bindenden  $I_2$ -Orbitalen gebildeten, besetzt sind. Schließlich findet man bei einer langen Kette

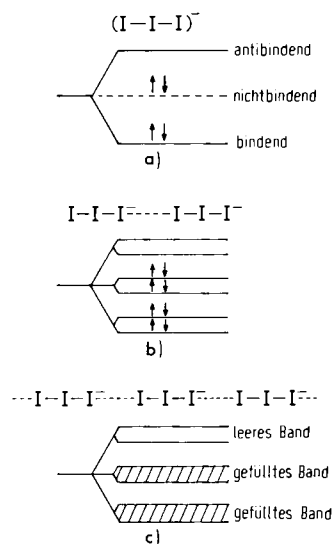


Abb. 3. LCAO-MO-Energiediagramm für eine Kette aus  $I_3^-$ -Ionen: a)  $I_3^-$ ; b)  $(I_3^-)_2$ ; c)  $(I_3^-)_n$ .

aus  $I_2$ -Molekülen (c), daß die bindenden  $I_2$ -Orbitale ein vollständig besetztes, die antibindenden  $I_2$ -Orbitale ein vollständig unbesetztes Band bilden. Die lineare  $I_2$ -Kette ist ein Isolator, da die besetzten Orbitale durch eine große Energiedifferenz

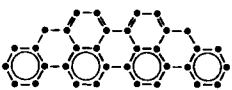
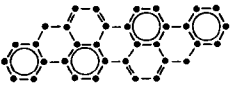

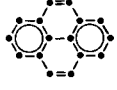

von den unbesetzten getrennt sind. Dieses Ergebnis ist vom chemischen Standpunkt aus keine Überraschung. Interessant ist, daß man Abb. 2c aus 1e erhält, wenn einfach jedes zweite I-Atom etwas nach links verschoben wird. Das eindimensionale metallische Iod wird also durch Alternieren der Bindungslängen (in der Festkörperphysik auch eine Peierls-Verzerrung oder Peierlssche Instabilität genannt) in den eindimensionalen Isolator  $I_2$  übergeführt. Analog ist auch eine lineare Kette aus  $I^-$ -Ionen (Abb. 1f) oder aus  $I_3^-$ -Ionen (Abb. 3a-c) ein Isolator.

Die Instabilität der metallischen Polyiod-Kette bezüglich einer Verzerrung zur nichtleitenden  $I_2$ -Kette kann noch auf andere Weise verstanden werden: Die Polyiodkette hat nur ein Elektron pro Bindung und damit die Bindungsordnung  $1/2$ , die Kette aus  $I_2$ -Molekülen hat hingegen zwei Elektronen pro Bindung und damit die Bindungsordnung 1. Ausgehend von einem Elektron pro Iodatom können wir den metallischen Zustand nicht stabilisieren.

### 3. Ladungstransport in Donor-Acceptor-Komplexen: Wechselwirkungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenen

Jetzt wollen wir etwas Chemie treiben. Wir machen Gebrauch von den bekannten Eigenschaften des Iods als Elektronenacceptor und bringen es in die Nähe eines Donors, der Elektronen zum Iod transferiert, d. h. das unbesetzte antibindende Band in Abbildung 2c beginnt sich zu füllen. An diesem Punkt kommt die intuitive Kenntnis des Chemikers von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen entscheidend zum Zuge. Be-

Tabelle 1. Elektrische Leitfähigkeit von Komplexen des Iods mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur.

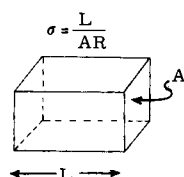
Donor (D)	Stöchiometrie	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
 Violanthren	$DI_{4,0}$	0.022	[15]
 Isoviolanthren	$DI_{1,52}$	0.0017	[16]
 Perylen	$DI_3$	0.1	[17-19]
 (3)	$DI_{4,0}$	0.013	[19]
 (4) Pyridazin	$DI_{2,0-2,8}$	0.02-1.00	[20]
Unkomplexierte aromatische Kohlenwasserstoffe		$< 10^{-14}$	
$I_2$		$\approx 10^{-11}$	[21, 24]

nützt er einen extremen Donor, etwa ein Alkalimetall, so wird das leere antibindende Band vollständig populiert. Damit fällt die  $I_2$ -Bindungsordnung auf 0 ab und die Iodatome werden zu  $I^-$ -Ionen separiert, die als Isolator wirken (Abb. 1f).

Erwünscht wäre, nur wenig Elektronendichte auf  $I_2$  zu übertragen; durch einen geringen Elektronendichtetransfer würde die Bindungsordnung nahe an 1 gehalten und zugleich das leere antibindende Band (Abb. 2c) teilweise populiert. Im Resonanzbild würde die  $I_2$ -Kette gemischt-wertig, da einige der Iodatome in der Kette reduziert würden.

Tabelle 1 zeigt einige interessante Komplexe des Iods mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als schwachen Donoren. Strukturell zwar ungenügend charakterisiert, sind sie doch die ersten Beispiele organischer Stoffe mit nennenswerter elektrischer Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  wird experimentell aus Beziehung (a) bestimmt,

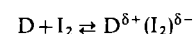
$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (a)$$


in der L und A die Länge [cm] bzw. die Querschnittsfläche [ $\text{cm}^2$ ] der Probe und R ihren Widerstand [ $\Omega$ ] repräsentieren. R ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz

$$R = \frac{V}{I} \quad (b)$$

aus der Stromstärke I (in Ampere) und der angelegten Spannung V (in Volt).

Diese Iodkomplexe haben elektrische Leitfähigkeiten, die um 8-10 Größenordnungen höher sind als die des Iods selbst und um 12 Größenordnungen höher als die der reinen Kohlenwasserstoffe. Die Dichte ungepaarten Spins pro Iodatom ist klein<sup>[22]</sup>, etwa 0.016 Elektronen/Atom. Diese geringe freie Elektronendichte stimmt überein mit einer schwachen Donor-Acceptor-Wechselwirkung



mit einem  $\delta$ -Wert von ca. 0.032, und der Tatsache, daß das Iod an der Luft leicht aus den Komplexen heraussublimiert.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden unglücklicherweise ausnahmslos Preßlinge aus Kristallpulver benutzt. In solchen Proben wird die Polyiodkette aufgebrochen, was die  $\sigma$ -Werte beträchtlich verringert. Die wahre Leitfähigkeit läßt sich jedoch anhand der bekannten Spindichte gut abschätzen.  $\sigma$  hängt ab vom Produkt zweier Größen<sup>[23]</sup>, nämlich der Zahl n der Ladungsträger im Band pro  $\text{cm}^3$  und der Geschwindigkeit  $\mu$  der Ladungsträger pro angelegter Feldstärkeneinheit (auch Beweglichkeit genannt):

$$\sigma = ne\mu \quad (c)$$

e, die Ladung des Elektrons, wird in Coulomb ( $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) und die Beweglichkeit  $\mu$  in  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  angegeben; für  $I_2$ <sup>[24]</sup> beträgt  $\mu \approx 1$ <sup>[\*]</sup>. Für den Perylen- $I_3$ -Komplex mit der Dichte  $2.94 \text{ g/cm}^3$ <sup>[18]</sup> erhält man somit

[\*] Dieser Wert gilt für positive „Löcher“; die Beweglichkeit der Elektronen ist wahrscheinlich etwas größer.

$$n = \frac{(0.016/1)(3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ l/mol})(2.94 \text{ g/cm}^3)}{633 \text{ g/mol}} = 1.3 \times 10^{20} \text{ Elektronen/cm}^3$$

$$\sigma = (1.3 \times 10^{20})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1 \text{ cm}^2/\text{Vs}) = 20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Dieser  $\sigma$ -Wert ist etwa zwei Größenordnungen höher als der des Preßlings in Tabelle 1 – ein Unterschied, wie er allgemein gefunden wird, wenn man die Leitfähigkeiten von Preßlingen und Einkristallen einer großen Zahl organischer Leiter vergleicht.

In Tabelle 2 werden die Elektronenkonzentration  $n$ , die Beweglichkeit  $\mu$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  des Perylen- $\cdot\text{I}_3$ -Komplexes mit den entsprechenden Werten einiger anderer wohl bekannter Stoffe verglichen, um ein besseres Gespür für die Größenordnungen dieser Daten zu entwickeln.

Tabelle 2. Elektrische Eigenschaften einer Reihe gut bekannter Materialien.

Material	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
Ag	$6.6 \times 10^5$	$5.8 \times 10^{22}$	70
Cu	$6.4 \times 10^5$	$8.5 \times 10^{22}$	47
Hg	$4.4 \times 10^4$	$4.2 \times 10^{22}$	6.6
InSb	$3.5 \times 10^2$		$6.5 \times 10^4$
Si (n-Typ)	$4 \times 10^1$	$1 \times 10^{18}$	240
TCNQ-Salze	$1-10^3$	$\approx 10^{21}$	4 [25]
Perylen- $\cdot\text{I}_3$	$2 \times 10^1$	$1.3 \times 10^{20}$	$\approx 1$
Anthracen	$\leq 10^{-14}$	$\leq 10^{-5}$	$\approx 1$
Teflon	$\leq 10^{-14}$		

Zweierlei fällt auf! Erstens weisen organische kristalline Stoffe allgemein Beweglichkeiten der Ladungsträger in der Größenordnung von 1 auf, vergleichbar dem Wert des Quecksilbers, aber wesentlich kleiner als die Werte der besten Halbleiter wie Silicium oder der guten Metalle wie Kupfer und Silber. Zum zweiten ist die hohe Leitfähigkeit organischer kristalliner Stoffe allgemein die Folge einer hohen Konzentration ungepaarter Elektronen, die von Molekül zu Molekül wandern können. Eine geringe Leitfähigkeit ist aber nicht unbedingt die Folge eines Mangels an ungepaarten Elektronen (wie das Beispiel Anthracen zeigt). Die Existenz von Radikalionen ist allein noch keine Garantie dafür, daß die ungepaarten Elektronen wandern, wie anhand der Beispiele in Abschnitt 4 demonstriert wird.

So mag man bei diesen Komplexen zwischen Iod und aromatischen Kohlenwasserstoffen annehmen, daß die ungepaarten Elektronen der Kohlenwasserstoffe nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen; die Gründe hierfür werden in Abschnitt 5 dargelegt.


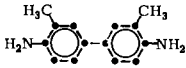
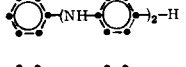
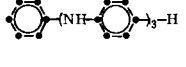
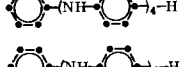
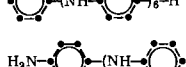
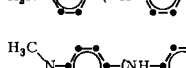

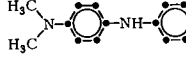
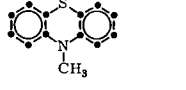
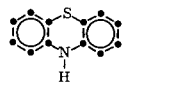
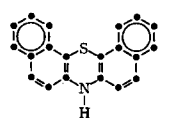
#### 4. Komplexe aromatischer Amine mit Iod

Bei sonst gleichen Faktoren bewirkt die Abnahme des Ionisationspotentials des Donors eine Zunahme der Ladungsübertragung vom Donor in das antibindende Band des Iods in Abbildung 2c. Die Bindungsordnung im  $\text{I}_2$  sinkt unter 1, und die Bindungslänge nimmt zu. Da die Energiedifferenz zwischen den beiden Bändern in Abbildung 2c von der I—I-Bindungslänge abhängt, wird diese Energieseparation kleiner. Wird sie gegen Null gehen? Wohl nicht, denn bei einem Elektronentransfer von genau  $\frac{1}{3}$  Elektron pro Iodatome wird das Polytriiodid ( $\text{I}_3^-$ ), stabil (Abb. 3c). Ein geringfügig größerer

oder kleinerer Elektronentransfer als  $\frac{1}{3}$  Elektron pro Iodatome sollte aber dazu beitragen, den metallischen Zustand zu stabilisieren.

Tabelle 3 faßt einige Daten der Komplexe von Iod mit aromatischen Aminen und Phenothiazinen zusammen. Mit Ausnahme des *N*-Methylphenothiazins wurden alle Daten nur am Preßling aus Kristallpulver bestimmt. Das Ergebnis für

Tabelle 3. Elektrische Leitfähigkeit von Komplexen des Iods mit aromatischen Aminen und Phenothiazinen bei Raumtemperatur.

Donor (D)	Stöchiometrie	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
 (5)	$\text{DI}_{2.5}$	0.45	[26]
 (6)	$\text{DI}_{2.5}$	0.034	[26]
 (7)	$\text{DI}_{2.4}$	0.34	[27]
	$\text{DI}_{1.7}$ $\text{DI}_{2.9}$ $\text{DI}_{3.4}$	$3.9 \times 10^{-4}$ 0.08 0.38	[27]
	$\text{DI}_{2.0-4.3}$	0.53–0.96	[27]
	$\text{DI}_{2.1-6.0}$	0.39–1.3	[27]
	$\text{DI}_{1.2-3.6}$	0.41–0.57	[27]
	$\text{DI}_{1.0}$	0.015	[27]
 (8)	$\text{DI}_{1.0}$	$3.5 \times 10^{-6}$	[27]
	$\text{DI}_3$ [oder $\text{D}_2(\text{I}_2)_3$ ]	0.71 (95) [a]	[28–31]
	$\text{DI}_3$	0.05	[28]
	$\text{DI}_3$	0.05	[28]

[a] Daten des Einkristalls in Klammern.

*N*-Methylphenothiazin ist interessant: es zeigt die Zunahme des  $\sigma$ -Wertes um zwei Größenordnungen beim Übergang vom Preßling zum Einkristall!

Insgesamt scheinen die Komplexe des Iods mit aromatischen Aminen an der Luft etwas stabiler zu sein und eine etwas höhere Leitfähigkeit zu haben als die Komplexe des Iods mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Zwei Kristallstrukturen sind bekannt, die von (7)<sup>[32, 33]</sup> und die von (8)<sup>[34]</sup>. Im Komplex (7) sind die Iodatome tatsächlich in  $\text{I}_3^-$ -Ketten angeordnet, mit zwei kurzen Bindungen von 2.99 Å und einer längeren Bindung von 3.44 Å. Der interplanare Abstand zwischen den aromatischen Aminen ist groß, etwa 3.77 Å. Daher ist kaum Ladungstransport entlang der organischen Ionen zu erwarten, und die gesamte Leitfähigkeit kann dem Ladungstransport entlang der  $\text{I}_3^-$ -Kette zugeschrieben werden. Im Vergleich dazu zeigt die Kristallstruktur

von (8) anstelle der Polyiodkette diskrete  $I^-$ -Ionen und einen Abstand zwischen den Aminringen von 3,42 bis 3,48 Å.

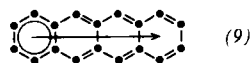
Die Struktur von (7) und die gegenüber (8) um fünf Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit sind ein sehr starkes Indiz dafür, daß hohe Leitfähigkeit im Falle der Komplexe zwischen Halogenen und aromatischen Aminen eine Folge des Ladungstransportes entlang einer Polyhalogenkette ist.

## 5. Wechselwirkungen aufgrund gemischter Wertigkeiten und die Wanderung der Aromatizität

Aus der Untersuchung der Iodkomplexe geht hervor, daß diese Komplexe aus separaten Ketten der Donormoleküle D und der Acceptormoleküle A bestehen, mit partiellem Ladungstransfer von D nach A. D und A liegen so – formal – in mehr als nur einem Oxidationszustand vor. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Wechselwirkungen aufgrund derartiger gemischter Wertigkeiten eine notwendige Bedingung sind, um den metallischen Zustand gegenüber einer Verzerrung zum Nichtleiter, einer Peierls-Verzerrung, zu stabilisieren[\*].

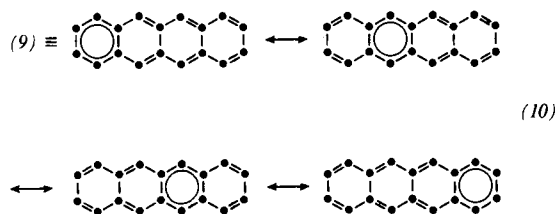
Hier tritt aber eine Schwierigkeit auf: Bei partiellem Ladungstransfer in den Iodkomplexen sollte der gemischt-wertige Donorstapel genauso Ladung transportieren wie die gemischt-wertige Acceptorkette. Und trotzdem zeigen die in Tabelle 1 und 3 aufgeführten Donoren – obwohl sie Radikalkationen bilden – keinen wirkungsvollen Ladungstransport. Dies gilt – bis auf wenige Ausnahmen – ganz allgemein für die große Zahl der in der Organischen Chemie bekannten Radikalkationen und -anionen.

Die Untersuchung der gutleitenden organischen Donoren und Acceptoren offenbart eine Gemeinsamkeit, die den anderen Donoren und Acceptoren abgeht: diese gutleitenden Donoren bilden bei der Einelektronenoxidation Radikalkationen mit einem neuen aromatischen Elektronensextett, das in den neutralen Donoren fehlt; analog bilden die gutleitenden Acceptoren bei der Aufnahme eines Elektrons ein zusätzliches aromatisches Sextett.



(9)

Clar<sup>[35]</sup> hat überzeugend und einfach dargelegt, daß ein Molekül wie Naphthacen (9) nur ein aromatisches Sextett besitzt. In der Robinson-Clar-Notation<sup>[35, 36]</sup> für (9) symbolisiert der Kreis dieses aromatische Sextett und der Pfeil dessen mögliche intramolekulare Wanderung (10) von Ring zu Ring.



(10)

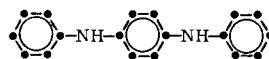
[\*] Zur Stabilisierung eines „eindimensionalen“ Metalls müssen weitere Bedingungen erfüllt sein (vgl. Abschnitt 7).

Die Struktur (11) wäre inkorrekt, da sie vier aromatische Sextette mit insgesamt 24  $\pi$ -Elektronen anzeigt.

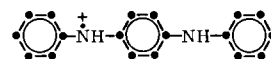


(11)

Von den Donoren in den Tabellen 1 und 3 bildet keiner beim Übergang zum Radikalkation ein neues aromatisches Sextett. So hat beispielsweise (12) die gleiche Anzahl aromatischer Sextette wie das korrespondierende Radikalkation (13).



(12)



(13)

Hingegen werden in den Donoren und Acceptoren von Tabelle 4 bei der Radikalbildung neue aromatische Sextette erzeugt. Diese Donoren bilden ausnahmslos mit den Acceptoren 2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliden)bispropandinitril (TCNQ) oder 2,2'-(1,4,6,9-Bicyclo[4.4.0]decatetraen-3,8-diyliden)bispropandinitril (TNAP) Komplexe mit guter elektrischer Leitfähigkeit; einige davon haben bei Raumtemperatur  $\sigma$ -Werte der gleichen Größenordnung wie Quecksilber. In den Fällen mit bekannter Kristallstruktur sind die Donoren und Acceptoren jeweils in getrennten Stapeln angeordnet, so daß Ladungswanderung entlang jedes der einzelnen Donor- und Acceptorstapel stattfinden kann.

Wie die Durchsicht der Tabelle 4 zeigt, sind die aus den Donoren gebildeten Radikalkationen sämtlich Derivate der 1,3- oder 1,2-Dithiolium-, -Diselenolium- oder -Thiaselenolium-Ionen (30), über deren Aromatizität schon ausführlicher berichtet worden ist<sup>[77]</sup>.



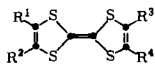
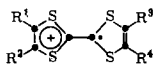
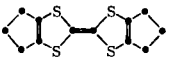
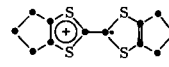
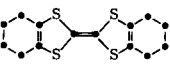
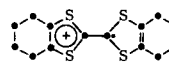
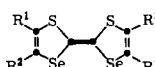
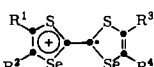
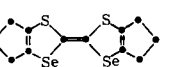
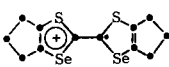
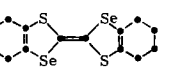
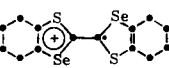
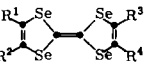
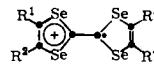
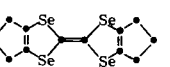
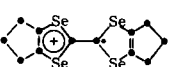
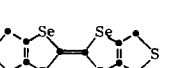
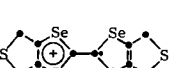
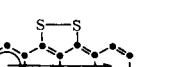
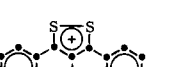
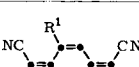
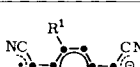
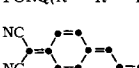

(30)

X, Y = S, Se

Der aromatische Charakter der aus den Acceptoren gebildeten Radikalanionen, insbesondere der des TCNQ $^-$ -Radikals spiegelt sich wider a) in der Tendenz zum Bindungslängenausgleich im Ring (28) beim Übergang vom neutralen TCNQ<sup>[78]</sup> zum Radikalanion<sup>[79]</sup>, b) in der kleinen – ESR-spektroskopisch bestimmten<sup>[80, 81]</sup> – Spindichte von 0,066 an den C-Atomen des Ringes und c) in ab-initio-Berechnungen<sup>[82]</sup>, die für das Radikalanion benzenoiden Charakter anzeigen.

Wenn auch die Zahl der bekannten Donoren und Acceptoren mit neuem aromatischem Sextett und hoher elektrischer Leitfähigkeit gegenwärtig noch eng begrenzt ist, gibt es doch weitere plausible Hinweise auf die Bedeutung der Aromatizität beim Ladungstransport. So enthält Tabelle 5 einige Donoren und Acceptoren, von denen keiner bei der Oxidation bzw. Reduktion ein zusätzliches aromatisches Sextett bildet. Und mit Ausnahme von (37) und (40) sind hier die  $\sigma$ -Werte wesentlich tiefer als bei den Verbindungen in Tabelle 4 [vgl. z. B. mit (16), (17), (20), (21), (22) und (27)]. (37) erscheint insofern interessant, als die elektrische Leitfähigkeit von ca.  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  nur dem gemischt-wertigen Kation zugeschrieben wer-

Tabelle 4. Elektrische Leitfähigkeit von Donor-Acceptor-Salzen mit neuen aromatischen Sextetten bei Raumtemperatur.

Neutraler Donor	Radikalkation	Neue aromatische Sextette	Komplex mit TCNQ (TNAP)	$\sigma$ [a] [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit. [e]
 (14), $R^1\text{--}R^4 = \text{H}$ (TTF) $R^1 = R^4 = \text{H}$ , $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ (15), $R^1\text{--}R^4 = \text{CH}_3$ (16), $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ , $R^2 = R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$		1	1:1 (1:1) 1:1 1:1 1.3:2 1:1	500 (40) [b] 50 [c] $10^3$ [c] 10 10 [d]	[37–40; 41, 42] [43; 44] [45] [46] [47]
		1	1:1	(15) [d] 500	[47, 48; 49]
		1	1:1	$(5 \times 10^{-5})$ [d]	[48]
 (19), $R^1\text{--}R^4 = \text{H}$ (20), $R^1 = R^3 = \text{H}$ , $R^2 = R^4 = \text{CH}_3$		1	1:1 1:1	550 10 [d]	[50, 51; 52, 53] [54]
		1	1:1	100 [d]	[55]
		1	1:1 (3:2)	$2 \times 10^{-6}$ [d] 0.3 [b, d]	[56] [56]
 (23), $R^1\text{--}R^4 = \text{H}$ (24), $R^1\text{--}R^4 = \text{CH}_3$		1	1:1 1:1	800 800	[57, 58; 52] [59, 60; 61]
 (HMTSeF)		1	1:1	$2 \times 10^3$	[62]
		1	1:1	$6 \times 10^2$	[63]
		2	1:1 1:2 (1:1)	1 100 2.5 [b, d]	[64, 65; 66] [67, 68] [69]
Neutraler Acceptor	Radikalanion				
 TCNQ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ )		1	$R^1 = R^2 = \text{H}$ $R^1, R^2 \neq \text{H}$		[70, 71] [72–74]
 TNAP		1			[75, 76]

[a] Sofern nicht anders angemerkt, wurden alle Daten am Einkristall bestimmt.

[b] Komplex des Donors mit TNAP.

[c] Leitfähigkeitsbestimmung im Mikrowellenbereich.

[d] Leitfähigkeitsbestimmung am Preßling aus Kristallpulver.

[e] Die Literaturangaben beziehen sich auf die Darstellung der Moleküle (erste Angabe) und auf die Leitfähigkeitsdaten (zweite Angabe).

den kann. Im Vergleich zum Fluoroborat von (14)<sup>[93]</sup> mit  $\sigma < 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  verhält sich (37) ungewöhnlich und sollte deshalb genauer untersucht werden. Auch (40) verhält sich außergewöhnlich. Es läßt sich durch direkte Umsetzung von

Donor und Acceptor in Trichlorbenzol nicht rein erhalten. Eine Röntgen-Strukturanalyse könnte zur Klärung der Frage beitragen, ob der Donor am Ladungstransport beteiligt ist oder nicht.

Tabelle 5. Elektrische Leitfähigkeit von Donor-Acceptor-Salzen ohne neue aromatische Sextette bei Raumtemperatur.

Donor	Radikal	Komplex mit Acceptor [a]	$\sigma$ [b] [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
(31)		TCNQ (1:1) Br ( $\approx 1:1.2$ )	$\approx 10^{-7}$ $3.4 \times 10^{-1}$	[83, 84] [85]
(32)		kein Komplex		[86]
(33)		(1:1)	$10^{-7}$ – $10^{-8}$	[87]
(34)		TCNQ (1:1)	$5 \times 10^{-10}$	[73]
(35)		TCNQ (1:3)	$5 \times 10^{-2}$	[73]
(36)		X = S O = X X = NCH <sub>3</sub>	$1.9 \times 10^{-3}$ $6.7 \times 10^{-2}$ $3 \times 10^{-4}$ $10^{-5}$	[85] [73] [85] [85]
(37)		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( $\approx 3:2$ ) Br ( $\approx 5:2$ )	$3 \times 10^{-1}$ $8 \times 10^{-1}$	[85] [85]
(38)		TCNQ (1:2) (1:4–5)	$1.6 \times 10^{-3}$ $1.6 \times 10^{-2}$	[73] [73]
(39)		TCNQ (1:1)	$1.6 \times 10^{-7}$	[73]
(40)		TCNQ (1:1)	40 [c]	[88]
(41)		TCNQ (1:1) (1:2)	$\approx 10^{-3}$ $\approx 5 \times 10^{-2}$	[89] [89]
Acceptor	Radikal	Komplex mit Donor [a]	$\sigma$ [b] [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
(42)		(1:2)	$1.4 \times 10^{-4}$	[90]
(43)		(2:1)	$2 \times 10^{-2}$	[91]
(44)		(1:1)	$< 10^{-6}$	[92]

[a] Die Zahlen in Klammern geben das Verhältnis von Donor zu Acceptor im Komplex an.

[b] Sofern nicht anders angemerkt, wurden die Daten am Preßling aus Kristallpulver bestimmt.

[c] Messung am Einkristall.

[d] TCNQI<sub>2</sub>: (28), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = I.

Aufgrund der bisher diskutierten Befunde bleibt festzuhalten, daß die Fähigkeit zum wirkungsvollen intermolekularen Ladungstransport eng an die Existenz eines aromatischen Sextetts gekoppelt ist, das auch intermolekular wandern kann. Abbildung 4 zeigt qualitativ am Beispiel von TCNQ, wie der Ladungstransport mit der Wanderung der Aromatizität gekoppelt sein kann. Ein Stapel aus TCNQ-Molekülen enthält formal Spezies in unterschiedlichem Valenzzustand: einige sind neutral, einige liegen als Radikationen vor, alle aber haben den gleichen interplanaren Abstand voneinander. In Abbildung 4a ist das Radikalanion aromatisch, nicht aber das darunter befindliche neutrale Molekül. Infolge der Wanderung des ungepaarten Elektrons wird gleichzeitig die Aromatizität auf ein bis dahin neutrales Molekül übertragen, wie zuerst in Abbildung 4b und danach in 4c veranschaulicht. Auf diese Weise wird die Aromatizität intermolekular über den Stapel verteilt, vergleichbar der intramolekularen Wanderung der Aromatizität nach *Clar*<sup>[35]</sup> wie in (10).

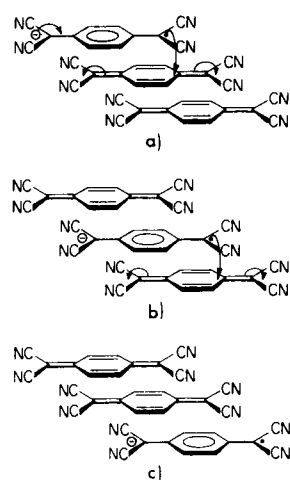
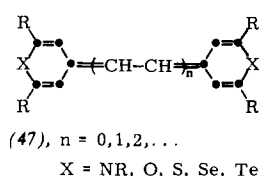
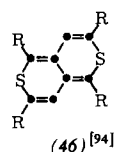
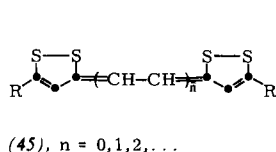


Abb. 4. Stapelung gemischt-wertiger TCNQ-Spezies: a) TCNQ<sup>•-</sup> mit aromatischem Elektronensextett überträgt Ladung auf das neutrale TCNQ ohne aromatischen Charakter unter Bildung der Anordnung in b), die analog in die Anordnung in c) übergeht. Auf diese Weise wandert die Aromatizität zusammen mit dem ungepaarten Elektron den TCNQ-Stapel entlang.

Der vielleicht größte Nutzen des Konzepts von der Ausbildung eines neuen aromatischen Sextetts bietet sich in der Möglichkeit zur Voraussage an. So sollten (45)–(47) sowie die



Donoren von (31) und (35) bis (38) bei der Einelektronenoxidation ein aromatisches Sextett bilden. Sie gehören zu der von Hünig<sup>[95, 96]</sup> beschriebenen Klasse Weitzscher Radikale,

in denen die Heteroatome über eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Radikale vom Weitz-Typ, deren Bildung mit der Entstehung eines neuen aromatischen Sextetts einhergeht, sollten wesentlich bessere Leitfähigkeiten aufweisen als Radikale ohne diese Eigenschaft. Tabelle 6 zeigt einige Beispiele; die TCNQ-Salze (52) und (53) sollten – als Einkristalle – mit den Komplexen aus Tabelle 4 vergleichbar sein.

Tabelle 6. Elektrische Leitfähigkeit von 1:1-Salzen des Acceptors TCNQ mit Radikalen vom Weitz-Typ als Donoren, die ein neues aromatisches Sextett bilden, bei Raumtemperatur.

Donor	$\sigma$ [a] [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
(48)	$10^{-6}$	[97]
(49)	1.7	[97]
(50)	$10^{-1}$	[97]
(51)	$2.5 \times 10^{-4}$	[97]
(52)	38	[98]
(53)	27	[98]

Me =  $-\text{CH}_3$

To =

Ph =

An =

[a] Messung am Preßling aus Kristallpulver.

Tabelle 6 macht auch eine der Schwierigkeiten bei der Auswahl neuer Donoren deutlich: Der Austausch der Methylgruppen am Bipyranilinderivat (48) durch Phenylgruppen erhöht beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit um den Faktor  $10^6$ ! Dieser Unterschied ist wohl in erster Linie auf die chemische Reaktivität des methylsubstituierten C-Atoms im Radikalkation zurückzuführen, zum Teil aber auch auf die ungünstige Packung – wie etwa bei (51), wo die gewinkelte O–CH<sub>3</sub>-Bindung die Überlappung und damit den Ladungstransport zwischen benachbarten Donoren sterisch beeinträchtigt.

## 6. Salze des Tetracyaninodimethans mit nichtleitenden „closed shell“-Kationen – strukturelle Merkmale der Salze $\text{D}_x^+ \text{TCNQ}^-$

Tetracyaninodimethan (28) bildet leicht und reversibel ein Radikalanion mit einem neuen aromatischen Sextett

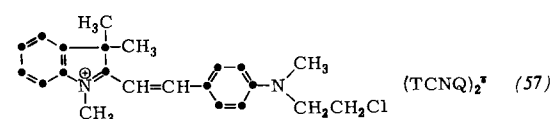
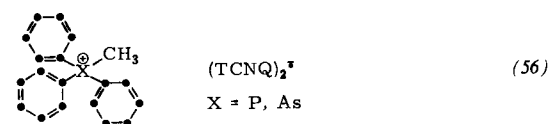
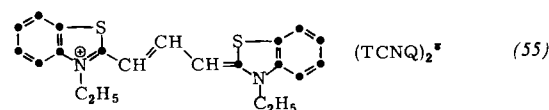
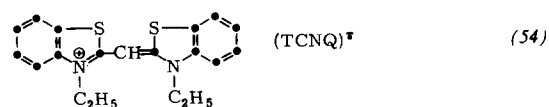


( $E_{PC} = +0.17$  V rel. gesättigte Kalomelektrode in  $CH_3CN$ <sup>[99]</sup>). Die Bildung des Dianions ist um vieles schwieriger ( $E_{PC} = -0.36$  V rel. gesättigte Kalomelektrode in  $CH_3CN$ <sup>[99]</sup>); bisher wurde nur über eine isolierbare Verbindung des Dianions berichtet<sup>[100]</sup>. Das Dianion zeigt keine zusätzliche aromatische Stabilisierung.

Salze des Radikalanions gibt es in großer stöchiometrischer und struktureller Vielfalt<sup>[101]</sup>. In einigen Fällen wird mehr als eine Phase gebildet, je nach Kristallisationsgeschwindigkeit und Temperatur der Lösung (vgl. Abschnitt 8).

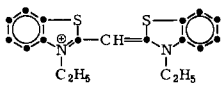
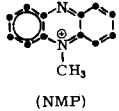

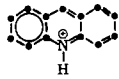
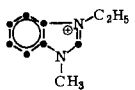
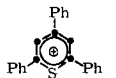
Über die bis 1972 bekannt gewordenen Kristallstrukturen haben *Shibaeva* und *Atovmyan*<sup>[102]</sup> zusammenfassend berichtet. Diese Strukturen zeigen übereinstimmend, daß die Anordnung der  $TCNQ^-$ -Ionen innerhalb eines Stapels entscheidend von der Natur des Kations abhängt. Kationen, die sehr viel kleiner oder sehr viel größer als das Tetracyanquinodimethan sind, bilden keine Salze mit strukturell äquivalenten  $TCNQ$ -Spezies in jeweils gleichem Abstand voneinander. So haben die Salze  $Na^+TCNQ^-$  und  $K^+TCNQ^-$  mit den kleinen Alkalimetallkationen dimere  $TCNQ^-$ -Einheiten<sup>[103]</sup>.  $Rb^+TCNQ^-$  tritt in zwei Phasen auf: eine mit dimeren  $TCNQ^-$ -Einheiten, die andere mit  $TCNQ^-$ -Ionen, die zwar jeweils den gleichen Abstand voneinander haben, strukturell aber nicht äquivalent sind<sup>[103]</sup>.  $Cs_2TCNQ_3$  enthält trimere  $TCNQ$ -Einheiten<sup>[104]</sup>. Salze mit großen oder sperrigen Kationen tendieren dazu, sich aus  $TCNQ$ -Dimeren wie in den Beispielen (54) und

(55)<sup>[102]</sup>, oder aus Tetrameren wie (56) und (57)<sup>[102]</sup> aufzubauen.



Die elektrische Leitfähigkeit dieser Salze ist gering ( $\sigma < 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Tabelle 7. Vergleich [a] der elektrischen Leitfähigkeit von  $TCNQ$ -Salzen  $D^+ (TCNQ)^{\cdot-}$  und  $D^+ (TCNQ)_2^{\cdot-}$  mit „closed shell“-Kationen.

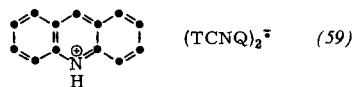
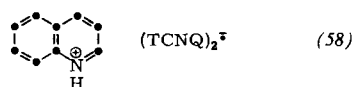
1:1-Salze	$TCNQ$ -Struktur	$\sigma$ [b] [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Lit.
(60) $Na^+TCNQ^-$ ( $T < 80^\circ C$ ) ( $T > 80^\circ C$ )	Dimeren-Stapel Stapel aus strukturell äquivalenten Ionen mit gleichem Abstand	$10^{-3}$ $10^{-3}$	[112, 113] [113, 114]
(61) $K^+TCNQ^-$	vermutlich Dimeren-Stapel	$2 \times 10^{-4}$	[103]
(62) $Rb^+TCNQ^-$ (monoklin)	Dimeren-Stapel	$3 \times 10^{-6}$	[79, 113]
(63) $Rb^+TCNQ^-$ (triklin)	Ionen mit gleichem Abstand	$10^{-2}$	[103]
(64)  $TCNQ^-$	Isolierte Dimere	$10^{-10}$	[115]
(65)  $TCNQ^-$ (NMP)	Stapel aus strukturell äquivalenten Ionen mit gleichem Abstand	143	[116–119]
1:2-Salze			
(66)  $(TCNQ)_2^{\cdot-}$	wie (65)	100	[106, 120]
(67)  $(TCNQ)_2^{\cdot-}$	wie (65)	70	[108, 109]
(68) $(C_2H_5)_3NH^+ (TCNQ)_2^{\cdot-}$	Tetrameren-Stapel	3.4	[121, 122]
(69)  $(TCNQ)_2^{\cdot-}$	wie (68)	6.7	[123]
(70)  $(TCNQ)_2^{\cdot-}$	unbekannt	$8 \times 10^{-1}$ [c]	[124]

[a] Für einen ausgedehnten Vergleich siehe [125].

[b] Sofern nicht anders angemerkt, wurden die Daten am Einkristall bestimmt.

[c] Messung am Preßling aus Kristallpulver.

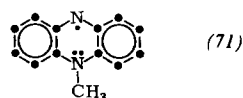
Die besten Leiter ( $\sigma > 10^{+2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) in dieser Gruppe, nämlich (58)<sup>[105–107]</sup> und (59)<sup>[108]</sup>, haben Kationen, die planar und von ungefähr gleicher Größe wie TCNQ sind.



Die Kristallstrukturen von (58)<sup>[102]</sup> und (59)<sup>[109]</sup> zeigen äquivalente TCNQ-Moleküle mit jeweils gleichem intermolekularem Abstand von 3.2 Å. Der interplanare Abstand der Kationen mit 3.5 Å in (58) und 3.4 Å in (59) liegt in der Größenordnung der van-der-Waals-Abstände. Der gemischtwertige TCNQ-Stapel hat eine sehr niedrige Bindungsordnung von  $\frac{1}{4}$ , die auf  $\frac{1}{2}$  bei der Dimeren- oder auf  $\frac{1}{3}$  bei der Tetramerenbildung anwachsen würde.

Die Anordnung der TCNQ-Moleküle in (58) und (59) wird anscheinend vor allem durch Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[109]</sup> zwischen den Cyangruppen des TCNQ und den kationischen HN<sup>+</sup>-Gruppen bestimmt und nicht so sehr durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den TCNQ-Molekülen. Dazu kommt, daß die Kationen nicht völlig regelmäßig angeordnet sind (die HN<sup>+</sup>-Gruppe zeigt nicht immer zum gleichen TCNQ-Stapel), so daß die Transporteigenschaften wohl entscheidend durch diese Faktoren beeinflusst werden können<sup>[110, 111]</sup>.

Weiterhin weisen unabhängig von der Kationengröße die 1:2-Salze D<sup>+</sup>(TCNQ)<sub>2</sub><sup>−</sup> um Größenordnungen bessere Leitfähigkeiten auf als die entsprechenden 1:1-Salze D<sup>+</sup>TCNQ<sup>−</sup>. Die 1:1-Salze neigen dazu, paarweise wechselwirkende TCNQ<sup>−</sup>-Ionen auszubilden, entweder als isolierte Dimere – wie in (54) mit einem interplanaren Abstand von 3.2 Å – oder als gestapelte Dimere wie in den TCNQ-Salzen der Alkalimetalle. In keinem dieser Fälle liegen unendliche Stapel aus Ionen in jeweils gleichem Abstand vor, was eine der notwendigen Voraussetzungen für hohe elektrische Leitfähigkeit ist. Andererseits haben fast alle 1:2-Salze Stapel aus (TCNQ)<sub>2</sub><sup>2−</sup>-Einheiten, die – trotz meist unterschiedlicher intermolekularer Abstände – aufgrund der gemischten Valenzzustände etwas Ladungstransport zeigen. Tabelle 7 verdeutlicht dies durch den Vergleich einiger 1:1-Salze und 1:2-Salze mit verschiedenen TCNQ-Stapelungen. Vom *N*-Methylphenaziniumsals (65) abgesehen, sind die 1:2-Salze (66) und (67) – mit TCNQ-Molekülen in gemischten Valenzzuständen und gleichen Abständen – die besten Leiter. (65) ist ein besonderes Beispiel. NMR-Untersuchungen<sup>[126]</sup> weisen auf nur unvoll-



ständigen Ladungstransfer vom Donor zum Acceptor hin, d. h. nicht nur der TCNQ-Stapel, sondern auch der Donorstapel ist formal gemischt-wertig, und es können freie *N*-Methylphenazinylradikale (71) auftreten.

Da das Radikal (71) gegenüber (65) ein zusätzliches aromatisches Sextett besitzt, sollte auch entlang des Donorstapels Ladungswanderung stattfinden. Weitere Untersuchungen von Molekülen wie (71)<sup>[127]</sup> sind sehr wünschenswert.

## 7. Bilden TCNQ<sup>−</sup>-Radikale untereinander eine chemische Bindung aus?

Der interplanare Abstand zwischen den TCNQ-Molekülen in den verschiedenen Strukturen der Tabellen 4 und 7 ist groß, ca. 3.2 Å, aber immer noch kleiner als der van-der-Waals-Abstand von 3.4 bis 3.5 Å. Dieser Befund wirft die Frage nach der Existenz einer chemischen Bindung zwischen diesen Molekülen auf. Gegenwärtig gibt es darauf noch keine befriedigende Antwort. Bei der Diskussion über die Eigenschaften der Polyiodketten waren wir davon ausgegangen, daß die Einelektronen-MO-Theorie für das Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit beim Vorhandensein starker  $\sigma$ -Bindungen ausreicht. Für die Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe gilt dies möglicherweise nicht mehr. Abbildung 5 illustriert die Problematik. Das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO) von TCNQ hat b<sub>2g</sub>-Symmetrie in der Punktgruppe D<sub>2h</sub><sup>[82, 128]</sup>. Bei der Reduktion des TCNQ zum TCNQ<sup>−</sup>-Radikation wird dieses Orbital von einem Elektron populiert. Im Falle einer Bindungsbildung zwischen zwei TCNQ<sup>−</sup>-Radikalen müssen

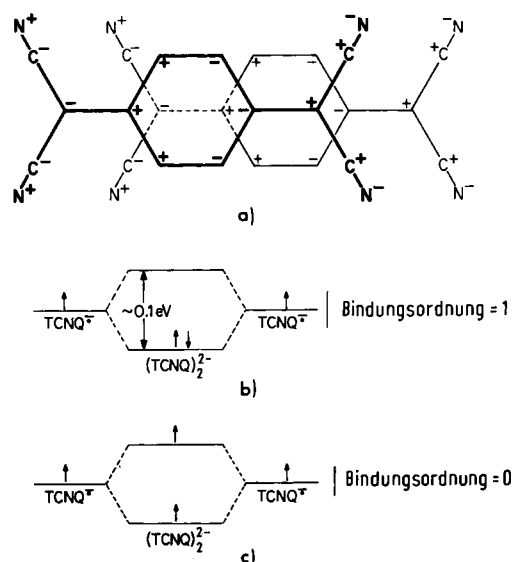


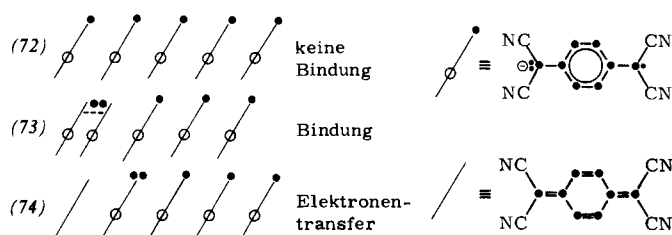
Abb. 5. a) Bevorzugte Stapelung von TCNQ-Ionen; die Koeffizientenvorzeichen jeweils oberhalb der Molekülebenen werden für die  $\pi$ -Orbitale mit b<sub>2g</sub>-Symmetrie gezeigt. b) LCAO-MO-Energiediagramm für (TCNQ<sup>−</sup>)<sub>2</sub> unter der Annahme einer kleinen Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen. c) Das gleiche wie in b), aber unter der Annahme einer großen Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen.

sich diese beiden b<sub>2g</sub>-Orbitale überlappen. Die dafür energetisch günstigste Anordnung ist die in Abbildung 5a) gezeigte mit maximaler Orbitalüberlappung und minimaler Kernabstoßung. Und genau diese Anordnung findet man in den Salzen (65), (66) und (67) mit hoher Leitfähigkeit, aber auch im nichtleitenden Salz (64) mit isolierten Dimeren.

Als Folge der Überlappung kommt es zur Aufspaltung in ein bindendes und in ein antibindendes Orbital; die Energiedifferenz beträgt 0.1 bis 0.2 eV (2.3 bis 4.6 kcal/mol). Bei der

Bildung einer  $\sigma$ -Bindung besetzen die beiden Elektronen das bindende Molekülorbital, und es resultiert eine Bindungsordnung 1 (Abb. 5b). Diese Bindung ist aber sehr schwach, und falls die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen groß genug ist, kann es günstiger sein, wenn das eine Elektron das bindende und das andere Elektron das antibindende Orbital populierte; somit ergibt sich die Bindungsordnung 0 (Abb. 5c). Die Situation ist analog den „low spin“- und „high spin“-Konfigurationen in der Kristallfeldtheorie der Übergangsmetallkomplexe. Auf den ersten Blick scheint eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Konfiguration durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität des isolierten Dimers möglich. Der „low spin“-Zustand ist ein Singulett, der „high spin“-Zustand ein Triplett. Das Problem wird aber dadurch kompliziert, daß die energetische Singulett-Triplett-Aufspaltung nicht viel größer ist als die thermische Gleichgewichtsenergie, so daß ein stark temperaturabhängiges dynamisches Gleichgewicht zwischen „low spin“-Zustand (mit Bindung) und „high spin“-Zustand (ohne Bindung) existieren kann. Die theoretischen Aspekte dieser Frage wurden von Soos<sup>[129, 130]</sup> zusammengefaßt; die experimentelle Situation bei den Alkalimetall-TCNQ-Salzen wurde von Kommandeur<sup>[131]</sup> und von Heeger<sup>[132]</sup> aus unterschiedlichen Blickwinkeln diskutiert.

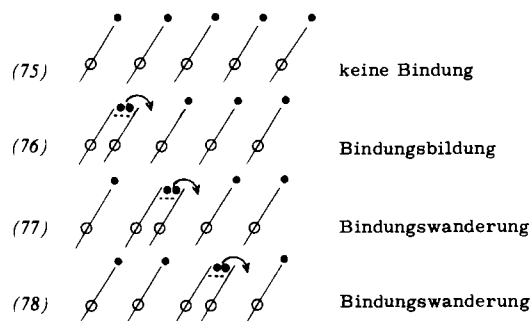
Vom chemischen Standpunkt aus erscheint die Bildung einer Bindung zwischen zwei aromatischen Radikalen unwahrscheinlich. Die Wellenfunktion der „low spin“-Konfiguration mit zwei Elektronen im bindenden Orbital enthält Beiträge, in denen die beiden Elektronen an einem TCNQ-Molekül lokalisiert sind. Diese Beiträge sind notwendig für den Elektronentransport, zerstören aber das aromatische Sextett an einem TCNQ, ohne ein zusätzliches aromatisches Sextett im Dianion  $\text{TCNQ}^{2-}$  zu erzeugen, wie (72)–(74) anschaulich machen:



In (72) gibt es weder Bindungen noch Ladungstransport. In (73) sind zwei  $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ -Radikalanionen miteinander ge-

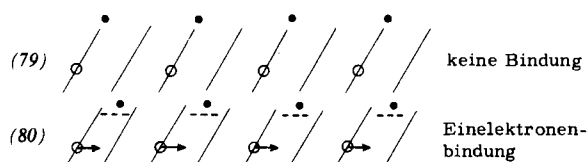
getisch ungünstig sein und nur geringe Leitfähigkeit mit hoher Aktivierungsenergie ermöglichen.

Anstelle dieser Ladungswanderung kann eine Wanderung der Bindungsenergie wie in (75)–(78) stattfinden.

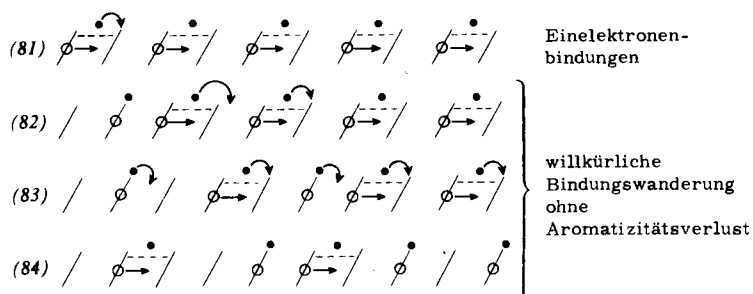


In (75) existiert keine Bindung. In (76) existiert zwischen zwei Ionen eine Bindung, die in (77) und (78) entlang der TCNQ-Kette wandert. Diese Bindungswanderungen manifestieren sich als Singulett- oder Triplett-Excitonen oder Ladungsdichtewellen. Allerdings ist in den 1:1-Salzen mit dieser Wanderung von Bindungsenergie kein Ladungstransport gekoppelt.

Anders hingegen in den 1:2-Salzen  $\text{D}^+(\text{TCNQ})_2^-$ ! Die gemischt-wertigen TCNQ-Stapel enthalten – formal – abwechselnd jeweils ein neutrales Molekül und ein Radikalanion, zwischen denen sich Einelektronenbindungen ausbilden können [(79) und (80)].



In (79) gibt es keine Bindungen, und jedes zweite Molekül ist aromatisch. In (80) existieren Einelektronenbindungen, und die aromatischen Sextette können – wie von den Pfeilen angedeutet – auf das jeweils nächste Molekül überwechseln. Eine wichtige Streitfrage ist, ob die Elektronenwanderung mehr oder weniger zufällig wie in (81)–(84),



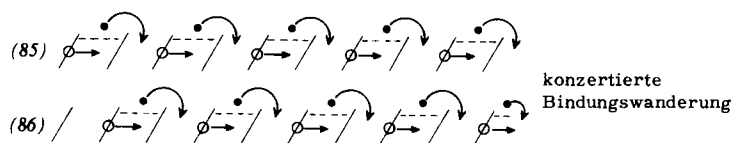
bunden. In (74) bricht diese Bindung heterolytisch auf, wobei die beiden Elektronen am zweiten TCNQ-Molekül lokalisiert werden und die Aromatizität des ersten zerstört wird. Ladung ist so vom ersten zum zweiten Molekül gewandert, aber auf Kosten der Aromatizität des ersten Moleküls. (74) sollte ener-

oder konzertiert wie in (85)–(86) stattfindet.

Der Ladungstransport nach (81)–(84) läßt aufgrund des – bei steigender Temperatur zunehmenden – Bindungsbruches noch eine Aktivierungsenergie erwarten, die aber um vieles kleiner sein sollte als die des Ladungstransportes nach (72)–

(74), da der dianionische Beitrag zum Transport praktisch nicht mehr existiert. Das Vorhandensein gemischter Valenzzustände ermöglicht also den Ladungstransport ohne die Ausbildung des energetisch ungünstigen Dianions.

Der konzertierte Ladungstransport nach (85)–(86) (ein Peierls-Frölich-Supraleiter<sup>[133]</sup>) sollte hingegen ohne Aktivie-



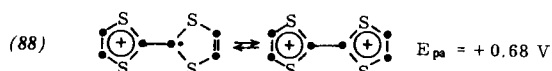
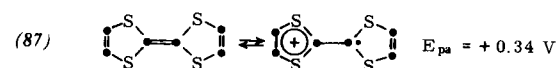
rungsenergie ablaufen, da  $\sigma$ -Bindungen und ungepaarte Elektronen zusammen wandern. Weitere Diskussionen zur experimentellen Situation sind dem nächsten Abschnitt vorbehalten.

## 8. Salze des Tetracyanidinmethans mit leitenden „open shell“-Kationen, $D^{\pm}TCNQ^{\mp}$

Mehr als über alle anderen organischen leitenden Salze zusammen wurde über die Eigenschaften dieser Stoffklasse seit dem Auffinden ihres ersten Vertreters (14) durch uns<sup>[41]</sup> gesagt und geschrieben. Vor allem die Eigenschaften der Verbindung (14) selbst wurden sehr ausführlich untersucht. Es gibt heute eine Fülle von Daten über ihre elektrische Leitfähigkeit<sup>[134]</sup> und deren Druckabhängigkeit<sup>[135, 136]</sup>, über ihre Magnetoresistenz<sup>[137]</sup>, spezifische Wärme<sup>[138–140]</sup>, ihren Seebeck-Koeffizienten<sup>[141–143]</sup>, die ESR-Spektren und die magnetische Suszeptibilität<sup>[66, 144–146]</sup>, Photoleitfähigkeit<sup>[147]</sup>, optische Eigenschaften im sichtbaren und IR-Bereich<sup>[148–152]</sup>, thermische Ausdehnung<sup>[153]</sup>, Photoelektronenspektren<sup>[154–158]</sup>, über ihre Röntgen-Strukturanalyse<sup>[159]</sup>, ihre diffuse Röntgenstreuung<sup>[160–162]</sup> und Neutronenbeugung<sup>[163, 164]</sup>, sowie über den Einfluß chemischer Dotierung und Verunreinigungseffekte<sup>[165–167]</sup>.

Wie bereits dargelegt, sind die Donoren dieser Stoffklasse durch die Bildung eines aromatischen Radikalkations bei der Einelektronenoxidation ausgezeichnet. Die Radikalkationen in Tabelle 5, denen diese Eigenschaft abgeht, zeigen keinen wirkungsvollen Ladungstransport.

Viele der Donoren in den Tabellen 4 und 6 bilden auch isolierbare Dikationen<sup>[37, 95]</sup> mit ungewöhnlich niedrigem zweiten Oxidationspotential (rel. gesättigte Kalomelektrode in  $CH_3CN$ <sup>[99]</sup>), ein Beispiel sind (87) und (88).



Anders als das Dianion  $TCNQ^{2-}$  kann das Dikation  $TTF^{2+}$  einen wesentlichen Beitrag zum Ladungstransport entlang des Donorstapels leisten, da das Dikation im Vergleich zum Monokation ein weiteres aromatisches Sextett besitzt.

Daß das  $TTF^{\pm}$ -Radikal selbst wirkungsvoll Ladung transportiert, konnte durch eine Untersuchung der gemischt-werti-

gen Halogenide  $(TTF)Br_{0.71}$  und  $(TTF)I_{0.71}$  nachgewiesen werden. Das Halogen liegt im Kristall in Form von isolierten diskreten Ionen vor<sup>[168, 169]</sup> – beispielsweise beträgt der Abstand zwischen zwei Iodionen in  $(TTF)I_{0.71}$  ca. 5 Å<sup>[169]</sup>; vgl. mit (7) – und trägt deshalb nichts zum Ladungstransport bei. Bei Raumtemperatur liegt der  $\sigma$ -Wert dieser Salze (als

Einkristalle) im Bereich von 100 bis 550  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ <sup>[170, 171]</sup>. Wie die TCNQ-Salze zeigen diese Radikalkationensalze eine große stöchiometrische und strukturelle Vielfalt<sup>[93]</sup>.

Die elektrische Leitfähigkeit der Salze aus „open shell“-Kationen und den „open shell“-Anionen  $TCNQ^{\mp}$  (28) und  $TNAP^{\mp}$  (29) ist in den Tabellen 4 und 6 angegeben. Röntgen-Strukturanalysen zeigen, daß im Kristall separate leitende Donor- und leitende Acceptorstapel vorliegen<sup>[159]</sup>. Nicht bekannt ist die Ladungsmenge, die von Donor zu Acceptor übertragen wird, und ob dieser Ladungstransfer temperaturabhängig ist. Ebenso wenig weiß man, wie Wechselwirkungen zwischen den Stapeln die Leitfähigkeit entlang und senkrecht zu den Stapeln beeinflussen.

Die entlang der Stapelachse gemessene Temperaturabhängigkeit der auf Raumtemperatur normierten  $\sigma$ -Werte für sechs Proben der Verbindung (14) wird in Abbildung 6 gezeigt<sup>[172]</sup>. Zwei deutlich voneinander abgesetzte Gebiete fallen auf:

- a) ein metallischer Bereich für  $T > 60 \text{ K}$ , in dem die elektrische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur ansteigt;
- b) ein Bereich mit Halbleiter- oder Isolatorcharakteristik für  $T < 60 \text{ K}$ , in dem die elektrische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur abfällt und sich für  $T$  gegen 0 K dem Wert Null annähert. Eine weitere schwache Inflektion bei 38 K<sup>[173]</sup> wird nicht gezeigt.

TTF-TCNQ weist also im Bereich um 60 K einen Übergang vom Isolator zum metallischen Zustand auf. Dies ist nichts Ungewöhnliches bei den sehr gut leitenden organischen Salzen und findet sich auch bei (65), (66) und (67). Große Diskrepanz besteht über das numerische Verhältnis der Spitzenleitfähigkeit bei  $T = 60 \text{ K}$  zu der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Im Falle von (66) tritt die Spitzenleitfähigkeit bei  $T = 230 \text{ K}$  auf und beträgt nur das 1.1fache der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur<sup>[106]</sup>. Beim TTF-TCNQ-Salz variiert dieses Verhältnis je nach Probe zwischen 10 und 150 (vgl. Abb. 6). Dies steht im krassen Gegensatz zu den gut leitenden Salzen (66) und (67), bei denen sich die Daten von Probe zu Probe besser reproduzieren lassen und bei denen die auf Raumtemperatur normierte Leitfähigkeit probenunabhängig ist.

Falls die normierte Leitfähigkeit von TTF-TCNQ tatsächlich 150 beträgt, könnte dies auf einen Mechanismus wie in (86) hinweisen, wo Elektronen- und Bindungswanderung konzertiert ablaufen. Ein solcher Mechanismus repräsentiert eine Art Supraleiter<sup>[\*]</sup>, in dem die wandernden Ladungen nicht von den longitudinalen Molekülschwingungen gestreut werden, sondern mit ihnen wandern.

[\*] Aber keinen wirklichen Supraleiter im Sinne der BCS-Theorie.

Beträgt die normierte Leitfähigkeit aber nur 10 bis 20, dann ist ein Mechanismus nach (81)–(84) wahrscheinlich, wo sich die wandernden Ladungen zufällig bewegen und von den molekularen Schwingungen gestreut werden.

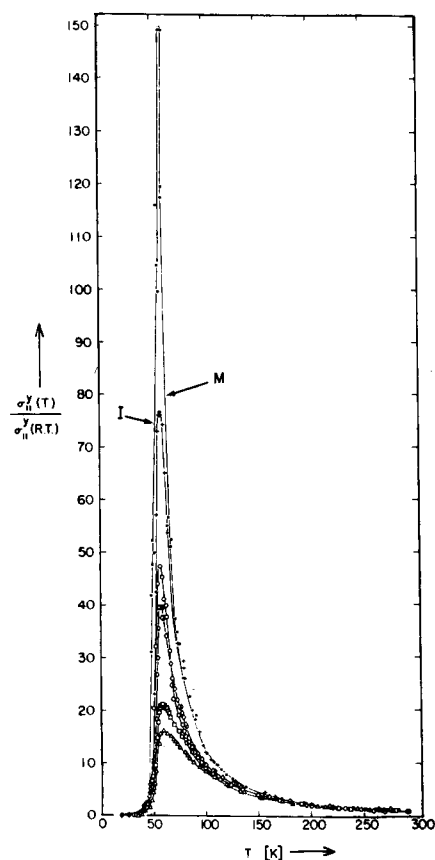


Abb. 6. Elektrische Leitfähigkeit entlang der Stapelachse als Funktion der Temperatur für sechs Kristalle von TTF-TCNQ (14); die Werte sind auf Normaltemperatur normiert [172]. Die Spitzenleitfähigkeit variiert von Probe zu Probe. M: Metallcharakteristik; I: Isolatorcharakteristik.

Nicht weniger als 17 Laboratorien haben die normierte Leitfähigkeit von TTF-TCNQ entlang der Stapelachse gemessen<sup>[134]</sup>. Elf dieser Forschungsgruppen berichten über normierte Spitzenwerte von 26 oder weniger, fünf berichten über Werte zwischen 30 und 60, und eines über einen Wert von 150.

Damit bleibt der Leitungsmechanismus unklar und wird solange unklar bleiben, bis weitere ladungstransportierende Donoren und Acceptoren, die nichts mit TTF oder TCNQ zu tun haben, synthetisiert und untersucht werden. Auch Verbindungen wie (25), die keinen Übergang vom metallischen zum nichtleitenden Zustand zeigen, sondern auch für T gegen 0 K metallisch bleiben<sup>[62]</sup>, lösen das Problem nicht. (25) ist ein zweidimensionaler Leiter (er zeigt „starke“ elektronische Wechselwirkungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Stapelachse; vgl. Abb. 7).

Ein konzertierter Ladungstransport ist aber nur in einem streng eindimensionalen Stapel möglich. Jede zwei- oder dreidimensionale Kopplung der Stapel zerstört den eindimensionalen konzertierten Mechanismus. Der Übergang zum Nichtleiter im TTF-TCNQ bei 60 K ist entweder a) das Ergebnis einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Stapeln, wodurch bei 60 K die konzertierte eindimensionale Wanderung

zerstört wird, oder aber b) einfach eine Transformation vom Metall zum Isolator aufgrund einer statischen Gitterverzerrung bei 60 K, ähnlich der in Abbildung 2, wodurch der nichtleitende Zustand erzeugt wird.

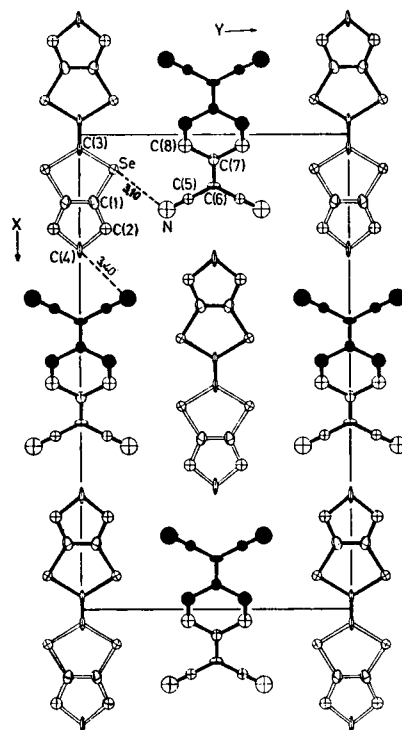


Abb. 7. Projektion der Kristallstruktur von HMTSeF-TCNQ (25) in eine Ebene senkrecht zur Stapelachse z; zwischen den separaten Stapeln aus Donoren und aus Acceptoren entlang der z-Achse scheinen „starke“ Wechselwirkungen zwischen dem Se-Atom des Donors und dem N-Atom des Acceptors aufzutreten (nach T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, A. N. Bloch, D. O. Cowan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 334).

Die beiden alternativen Transportmechanismen sollten sich sehr unterschiedlich auswirken, wenn es möglich wäre, eine Isolatorschicht zwischen die Stapel zu legen und dadurch die zwei- oder dreidimensionalen Wechselwirkungen zu reduzieren. Im Falle der konzertierten Ladungswanderung (86) sollte die Spitzenleitfähigkeit ansteigen und zu tieferer Temperatur verschoben sein, während im Falle einer statischen Peierls-Verzerrung die Spitze zu höherer Temperatur verschoben sein sollte.

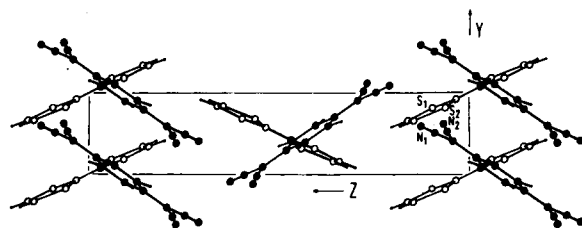


Abb. 8. Projektion der Kristallstruktur von TTF-TCNQ (14) entlang der x-Achse [159]; entlang der y-Achse liegen separate Stapel aus TTF sowie aus TCNQ vor; die Ebenen der Donor- und Acceptormoleküle bilden entlang der x-Achse miteinander einen Winkel von 58,5°.

Mit keinem dieser beiden Mechanismen läßt sich die Leitfähigkeit senkrecht zur Stapelachse deuten. Aus der in Abbildung 8 gezeigten Struktur des TTF-TCNQ geht hervor, daß die

Donor- und Aczeptormolekülebenen entlang der x-Achse miteinander einen Diederwinkel von  $58.5^\circ$  bilden<sup>[159]</sup>; trotzdem findet man für die elektrische Leitfähigkeit entlang der x-Achse – wenn auch ca. 100mal kleiner als die entlang der Stapelachse y – noch metallische Temperaturabhängigkeit<sup>[66]</sup>. Bisher wurde noch kein plausibler Mechanismus für diesen Ladungstransport entlang der x-Achse zur Diskussion gestellt.

Vom chemischen Standpunkt aus erscheint die Annahme sinnvoll, daß als Folge der Elektronenwanderung im TCNQ-Stapel und der Wanderung der positiven „Löcher“ im TTF-Stapel häufig Anordnungen auftreten, bei denen ein *neutrales* TTF und ein *neutrales* TCNQ direkt benachbart sind. An diesen Stellen könnte dann ein Ladungsübergang nach (89)



stattfinden. Interessant ist, daß die Gleichgewichtskonstante  $K_a$  für (89) nicht nur die Leitfähigkeit entlang der x-Achse, sondern auch die entlang der Stapelachse y bestimmt! Nach<sup>[85]</sup> hängt die Leitfähigkeit entlang der Stapelachse ab vom Produkt aus der Konzentration neutraler und der Konzentration ionischer Teilchen; und dieses Produkt wird von der Konstante  $K_a$  bestimmt, die stark temperaturabhängig sein kann. Temperaturabhängige Röntgen-Strukturanalysen von 45 K bis zu Raumtemperatur zeigen<sup>[174]</sup>, daß unterhalb 60 K die Bindungslängen für TTF ähnlich denen im neutralen Molekül sind, daß sie aber mit steigender Temperatur denen im Kation ähnlicher werden; dies legt nahe, daß sich das Gleichgewicht (89) mit zunehmender Temperatur von links nach rechts verschiebt. Oberhalb der Grenztemperatur 60 K zeigen PE-spektroskopische Untersuchungen und die Ergebnisse der diffusen Röntgenstreuung sowie der Neutronenbeugung übereinstimmend, daß zwar mindestens 0.5 Elektronen, mit Sicherheit aber weniger als ein Elektron pro TTF-TCNQ-Paar übertragen werden.

## 9. Sind organische Leiter thermodynamisch stabil?

Unter Berücksichtigung der Ionisationsenergie des Donors, der Elektronenaffinität des Acceptors, der transferierten Ladungsmenge und der Madelung-Energie wurden für eine Reihe von Salzen die Bindungsenergien berechnet<sup>[175–177]</sup>.

Für die schwach leitenden TCNQ-Salze mit starken Donoren, wie den Alkalimetallen, betragen die Bindungsenergien allgemein etwa  $-3.0 \text{ eV}$  (ca.  $-70 \text{ kcal/mol}$ ). Im Gegensatz dazu werden für die gut leitenden, gemischt-wertigen Salze – wie TTF-TCNQ (14), NMP-TCNQ (65) und  $(\text{TTF})\text{Br}_{0.7}$  – kleine  $[-0.6 \text{ eV}$  für  $(\text{TTF})\text{Br}_{0.7}$ <sup>[177]</sup>] oder sogar positive Bindungsenergien  $[+3.7 \text{ eV}$  für (65),  $+0.6 \text{ eV}$  für (14), Annahme eines Ladungstransfers von 0.5 Elektronen] erhalten. Obwohl die Polarisationsenergie, die bei diesen Rechnungen vernachlässigt wurde, wichtig sein kann, ändert ihre schätzungsweise Berücksichtigung nichts Wesentliches daran, daß die leitenden Salze wie (65) und (14) möglicherweise thermodynamisch instabil sind; unter Instabilität ist nicht gemeint, daß die Ionen nicht als chemisch stabile Spezies existierten, sondern vielmehr, daß die für die hohe Leitfähigkeit notwendigen Kristallstrukturen nicht die stabilsten Strukturen sind. Einige Beobachtungen sprechen dafür: Versuche, leitende Kri-

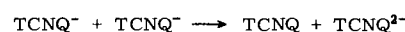
stalle durch langsame Kristallisation aus einer gesättigten Salzlösung zu züchten, sind bisher ausnahmslos gescheitert; die leitfähigsten Materialien werden vielmehr durch rasche Kristallisation erhalten, entweder durch rasche Abkühlung einer gesättigten Lösung, oder durch Ineinanderdiffundieren einer Donor- und einer Acceptorlösung bei Raumtemperatur. So ist das Salz NMP-TCNQ (65) – je nach Kristallisationsgeschwindigkeit aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  – entweder als stark leitende Phase<sup>[178]</sup> mit separierten Donor- und Acceptor-Stapeln erhältlich<sup>[116]</sup>, oder als schwach leitende Phase  $\text{NMP}^+\text{TCNQ}^-$  ( $\sigma = 8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[179]</sup>, in der Donor- und Acceptor-moleküle alternieren<sup>[180]</sup>. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Kristallisation von (24)<sup>[61]</sup> und (55)<sup>[181]</sup> gemacht.

## 10. Und wie geht es weiter?

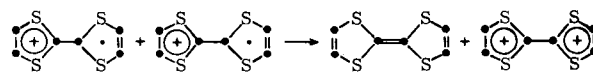
Den synthetisch arbeitenden Chemiker, der mit der Vielfalt verwirrender Ideen auf diesem Gebiet konfrontiert wird, mag nicht zuletzt interessieren, welche neuen Beiträge er hierzu möglicherweise leisten kann. Die organischen Leiter zeichnen sich durch einige gemeinsame chemische Merkmale aus, deren Auswirkungen noch sehr viel gründlicher untersucht werden müssen:

1. Die Bildung und Zerstörung der Aromatizität bei der Erzeugung und Wanderung der Ladung; die besten organischen Leiter enthalten Donoren und Acceptoren, die beide bei der Einelektronenoxidation bzw. -reduktion ein neues aromatisches Sextett ausbilden. Die Erweiterung dieses Prinzips auf andere  $(4n+2)$ -Hückelaromaten sollte untersucht werden.

2. Die Existenz gemischter Valenzzustände; auch dies ist eine notwendige Bedingung für den Ladungstransport und steht wohl insofern mit Punkt 1 in Beziehung, als die Aromatizität nicht von Molekül zu Molekül wandern kann, wenn nicht neutrale Moleküle ohne Aromatizität im Stapel vorhanden sind. So ist die Reaktion



ungünstig, da die Aromatizität nicht erhalten bleibt; im Gegensatz dazu erscheint die Reaktion



energetisch möglich, da hier die Aromatizität erhalten bleibt. Der Vergleich anderer Donor-Acceptor-Systeme mit und ohne dieses Merkmal könnte lohnen.

3. Wie in Abschnitt 9 dargelegt wurde, sind weder Phasendiagramme noch experimentelle Informationen über die thermodynamische Stabilität der Komplexe mit separaten Stapeln bekannt. Die thermochemische Untersuchung solcher Systeme würde wesentlich zum Verständnis dafür beitragen, warum diese organischen Leiter zuerst gebildet werden.

Für viele nützliche Diskussionen über die Strukturen organischer Moleküle möchte ich James Van Allan, Fred Chen, Neil Haley und George Reynold danken.

Eingegangen am 17. September 1976 [A 169]  
Übersetzt von Dr. Wolf-Dieter Stohrer, Frankfurt am Main

- [1] B. T. Matthias, *Comments Solid State Phys.* 3, 93 (1970).
- [2] I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Solidi A* 12, 9 (1972).
- [3] H. R. Zeller, *Festkörperprobleme* 13, 31 (1973).
- [4] W. Gläser, *Festkörperprobleme* 14, 205 (1974).
- [5] A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7, 232 (1974).
- [6] L. N. Bulaeuskii, *Sov. Phys. Usp.* 18, 131 (1975); *Usp. Fiz. Nauk* 115, 263 (1975).
- [7] E. P. Goodings, *Endeavour* 34, 123 (1975).
- [8] E. M. Engler, *Chemtech.* 6, 274 (1976).
- [9] E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.* 5, 95 (1976).
- [10] A. D. Yoffe, *Chem. Soc. Rev.* 5, 51 (1976).
- [11] K. Masuda, M. Silver: *Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors*. Plenum, New York 1974.
- [12] H. G. Schuster: *Lecture Notes in Physics* 34, One-Dimensional Conductors. Springer-Verlag, Berlin 1975.
- [13] H. J. Keller: *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*. Plenum, New York 1975.
- [14] P. Day in [13], S. 195.
- [15] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29, 213 (1956).
- [16] N. D. Parkyns, A. R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.* 1961, 2110.
- [17] M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, *J. Chem. Phys.* 33, 868 (1960).
- [18] T. Uchida, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34, 1015 (1961).
- [19] J. Kommandeur, F. R. Hall, *J. Chem. Phys.* 34, 129 (1961).
- [20] R. J. Hoare, J. M. Pratt, *Chem. Commun.* 1969, 1320.
- [21] M. Rabinowitch, *Z. Phys. Chem.* 119, 82 (1926).
- [22] L. S. Singer, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.* 34, 133 (1961).
- [23] J. H. Perlstein in P. F. Weller: *Solid State Chemistry and Physics*, Vol. 1. Marcel Dekker, New York 1973, S. 209.
- [24] A. Many, S. Z. Weisz, M. Simhony, *Phys. Rev.* 126, 1989 (1962).
- [25] M. M. Sayed, C. R. Westgate, J. H. Perlstein, *Electron. Lett.* 9, 529 (1973).
- [26] H. Kusakawa, S. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 313 (1965).
- [27] V. Hadek, P. Zach, K. Ulbert, J. Honzl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 34, 3139 (1969).
- [28] Y. Matsunaga, *Helv. Phys. Acta* 36, 800 (1963).
- [29] K. Kan, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 2096 (1972).
- [30] Y. Matsunaga, Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 3375 (1972).
- [31] G. Dix, *Phys. Stat. Solidi A* 24, 139 (1974).
- [32] K. Huml, *Acta Crystallogr.* 22, 29 (1967).
- [33] V. Hadek, *J. Chem. Phys.* 49, 5202 (1968).
- [34] K. Toman, D. Ocenaskova, *Acta Crystallogr.* 20, 514 (1966).
- [35] E. Clar: *The Aromatic Sextet*. Wiley, London 1972.
- [36] T. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1925, 1604.
- [37] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *Chem. Commun.* 1970, 1453.
- [38] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2258 (1971).
- [39] L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.* 39, 2456 (1974).
- [40] F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel, E. W. Southwick Jr., *J. Org. Chem.* 39, 3608 (1974).
- [41] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 948 (1973).
- [42] P. A. Berger, D. J. Dahm, G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *Phys. Rev. B* 12, 4085 (1975).
- [43] H. Prinzback, H. Berger, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 77, 453 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 435 (1965).
- [44] D. O. Cowan, A. Bloch, T. Poehler, T. Kistenmacher, J. Ferraris, K. Bechgaard, R. Gemmer, C. Hu, P. Shu, W. Krug, R. Pyle, V. Walatka, T. Carruthers, T. Phillips, R. Banks, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 32, 223 (1976).
- [45] J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2553.
- [46] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, *Acta Crystallogr. B* 32, 539 (1976).
- [47] P. Calas, J. M. Fabre, M. K. El-Saleh, A. Mas, E. Torrelles, L. Giral, *C. R. Acad. Sci. C* 281, 1037 (1975).
- [48] H. K. Spencer, M. P. Cava, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* 41, 730 (1976).
- [49] R. Schumaker, M. Ebenhahn, G. Castro, R. L. Greene, *Bull. Am. Phys. Soc. II* 20, 495 (1975).
- [50] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 671.
- [51] M. V. Lakshminantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 383.
- [52] S. Etemad, T. Penney, E. M. Engler, B. A. Scott, P. E. Seiden, *Phys. Rev. Lett.* 34, 741 (1975).
- [53] S. K. Khanna, C. K. Chiang, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 18, 1405 (1976).
- [54] E. M. Engler, V. V. Patel, *Tetrahedron Lett.* 1976, 423.
- [55] H. K. Spencer, M. V. Lakshminantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 867.
- [56] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3916 (1976).
- [57] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7376 (1974).
- [58] M. V. Lakshminantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* 41, 882 (1976).
- [59] J. R. Andersen, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.* 40, 2016 (1975).
- [60] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Org. Chem.* 40, 746 (1975).
- [61] K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 937.
- [62] A. N. Bloch, D. O. Cowan, K. Bechgaard, R. E. Pyle, R. H. Banks, T. O. Poehler, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1561 (1975).
- [63] C. Berg, K. Bechgaard, J. R. Andersen, C. S. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1719.
- [64] C. Marschall, C. Stumm, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 15, 418 (1948).
- [65] C. Marschall, P. Niederhauser, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 19, 151 (1952).
- [66] J. H. Perlstein, J. P. Ferraris, V. V. Walatka, D. O. Cowan, G. A. Candela, A. I. P. Conf. Proc. Magnetism Magnetic Materials 10, 1494 (1972).
- [67] L. I. Buravov, O. N. Eremenko, R. B. Lyubovskii, L. P. Rozenberg, M. L. Khidekel, R. P. Shibaeva, I. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *JETP Lett.* 20, 208 (1974).
- [68] R. P. Shibaeva, L. P. Rozenberg, *Sov. Phys. Crystallogr.* 20, 581 (1976).
- [69] G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 33, 67 (1976).
- [70] D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3370 (1962).
- [71] W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3387 (1962).
- [72] R. C. Wheland, E. L. Martin, *J. Org. Chem.* 40, 3101 (1975).
- [73] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3916 (1976).
- [74] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3926 (1976).
- [75] J. Diekmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, *J. Org. Chem.* 28, 2719 (1963).
- [76] D. J. Sandman, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* 39, 1165 (1974).
- [77] E. Campaigne, R. D. Hamilton, *Q. Rep. Sulfur Chem.* 5, 275 (1970).
- [78] R. E. Long, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* 18, 932 (1965).
- [79] A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 28, 14 (1972).
- [80] P. N. Reiger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* 37, 2795 (1962).
- [81] P. H. H. Fischer, C. A. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2694 (1963).
- [82] H. Johansen, *Int. J. Quantum Chem.* 9, 459 (1975).
- [83] R. N. Lyubovskaya, M. Z. Aldoshina, V. Ya. Rodionov, T. A. Chibisova, M. L. Khidekel, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1974, 168.
- [84] G. S. Bajwa, K. D. Berlin, H. A. Pohl, *J. Org. Chem.* 41, 145 (1976).
- [85] W. A. Barlow, G. R. Davies, E. P. Goodings, R. L. Hand, G. Owen, M. Rhodes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 33, 123 (1976).
- [86] M. Mizuno, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* 41, 1484 (1976).
- [87] N. Loayza, C. Th. Pedersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 496.
- [88] F. Wudl, D. E. Schafer, B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 252 (1976).
- [89] R. Somoano, V. Hadik, S. P. S. Yen, A. Rembaum, R. Derk, *J. Chem. Phys.* 62, 1061 (1975).
- [90] I. Maki, Y. Matsunaga, M. Nakakura, A. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1368 (1975).
- [91] P. Dupuis, J. Neel, C. R. Acad. Sci. C 268, 653 (1969).
- [92] N. Haley, J. H. Perlstein, unveröffentlicht.
- [93] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1962 (1975).
- [94] B. A. Hess Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3907 (1973).
- [95] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* 15, 109 (1967).
- [96] S. Hünig, B. J. Garner, G. Ruider, W. Schenk, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1036.
- [97] J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, G. Delplanque, C. Weyl, C. Fabre, H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 33, 91 (1976).
- [98] J. VanAllan, G. A. Reynolds, J. H. Perlstein, unveröffentlicht.
- [99] M. R. Suchanski, *J. Electrochem. Soc.* 123, 181c (1976).
- [100] S. G. Clarkson, B. C. Lane, F. Basolo, *Inorg. Chem.* 11, 662 (1972).
- [101] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3374 (1962).
- [102] R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, *J. Struct. Chem. USSR* 13, 514 (1972).
- [103] I. Shirovani, N. Sakai, *J. Solid State Chem.* 18, 17 (1976).
- [104] C. J. Fritchie Jr., P. Arthur Jr., *Acta Crystallogr.* 21, 139 (1966).
- [105] R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, R. E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.* 5, 503 (1960).
- [106] V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 15, 269 (1971).
- [107] K. Holczer, G. Mihály, A. Jánosy, G. Grüner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 32, 199 (1976).
- [108] L. I. Buravov, D. N. Fedutin, I. F. Shchegolev, *Sov. Phys. JETP* 32, 612 (1971).
- [109] H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 1346 (1974).
- [110] J. H. Perlstein, M. J. Minot, V. Walatka, *Mater. Res. Bull.* 7, 309 (1972).
- [111] A. N. Bloch, R. B. Weisman, C. M. Varna, *Phys. Rev. Lett.* 28, 753 (1972).
- [112] M. Kono, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 30, 1294 (1974).
- [113] N. Sakai, I. Shirovani, S. Minomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 3314 (1972).
- [114] M. Kono, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 31, 2007 (1975).
- [115] G. P. Saakyan, R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, *Sov. Phys. Dokl.* 17, 1138 (1973).
- [116] C. J. Fritchie Jr., *Acta Crystallogr.* 20, 892 (1966).

- [117] H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1373 (1975).
- [118] B. Morosin, *Phys. Lett. A* 53, 455 (1975).
- [119] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* 43, 1448 (1965).
- [120] H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 27, 373 (1971).
- [121] H. Kobayashi, Y. Ohashi, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 26, 459 (1970).
- [122] J. Jaud, D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, C. R. Acad. Sci. C 278, 769 (1974).
- [123] D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, J. Jaud, C. R. Acad. Sci. C 276, 661 (1973).
- [124] B. H. Klanderman, D. C. Hoesterey, *J. Chem. Phys.* 51, 377 (1969).
- [125] D. J. Dahm, P. Horn, G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *J. Cryst. Mol. Struct.* 5, 27 (1975).
- [126] M. A. Butler, F. Wudl, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* 12, 4708 (1975).
- [127] W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 87, 823 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 783 (1975).
- [128] F. Herman, A. R. Williams, K. Johnson, *J. Chem. Phys.* 61, 3508 (1974).
- [129] P. L. Nordio, Z. G. Soos, H. M. McConnell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 17, 237 (1966).
- [130] Z. G. Soos, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 25, 121 (1974).
- [131] J. G. Vegter, J. Kommandeur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 30, 11 (1975).
- [132] S. K. Khanna, A. A. Bright, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 10, 81 (1974).
- [133] D. Allender, J. W. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B* 9, 119 (1974).
- [134] G. A. Thomas, D. E. Schafer, F. Wudl, P. M. Horn, D. Rimac, J. W. Cook, D. A. Glocker, M. J. Skove, C. W. Chu, R. P. Groff, J. L. Gillson, R. C. Wheland, L. R. Melby, M. B. Salamon, R. A. Craven, G. DePasquali, A. N. Bloch, D. O. Cowan, V. V. Walatka, R. E. Pyle, R. Gemmer, T. O. Poehler, G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, J. P. Ferraris, T. F. Finnegan, R. J. Warmack, V. F. Raaen, D. Jerome, *Phys. Rev. B* 13, 5105 (1976).
- [135] C. W. Chu, J. M. E. Harper, T. H. Geballe, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1491 (1973).
- [136] D. Jerome, W. Müller, M. Weger, *J. Phys. Lett.* 35, L-77 (1974).
- [137] T. Tiedje, J. F. Carolan, A. J. Berlinsky, L. Weiler, *Can. J. Phys.* 53, 1593 (1975).
- [138] T. Wei, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Lett.* 45 A, 269 (1973).
- [139] R. A. Craven, M. B. Salamon, G. DePasquali, R. M. Herman, G. Stucky, A. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* 32, 769 (1974).
- [140] R. Viswanathan, D. C. Johnston, *J. Phys. Chem. Solids* 36, 1093 (1975).
- [141] P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 31, 601 (1973).
- [142] J. F. Kwak, P. M. Chaikin, A. A. Russel, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 16, 729 (1975).
- [143] P. M. Chaikin, R. L. Greene, S. Etemad, E. Engler, *Phys. Rev. B* 13, 1627 (1976).
- [144] Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, L. J. Tiao, R. S. Title, *Phys. Rev. Lett.* 32, 1363 (1974).
- [145] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, J. B. Torrance, *Phys. Rev. Lett.* 36, 751 (1976).
- [146] R. M. Herman, M. B. Salamon, G. DePasquali, G. Stucky, *Solid State Commun.* 19, 137 (1976).
- [147] T. O. Poehler, A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *Solid State Commun.* 15, 337 (1974).
- [148] P. M. Grant, R. L. Greene, G. C. Wrighton, G. Castro, *Phys. Rev. Lett.* 31, 1311 (1973).
- [149] P. I. Perov, J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* 33, 521 (1974).
- [150] J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufman, *Solid State Commun.* 17, 1369 (1975).
- [151] W. T. Wozniak, G. DePasquali, M. V. Klein, R. L. Sweany, T. L. Brown, *Chem. Phys. Lett.* 33, 33 (1975).
- [152] D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 13, 3381 (1976).
- [153] J. W. Cook Jr., D. A. Glocker, M. J. Skove, *J. Appl. Phys.* 45, 3679 (1974).
- [154] R. Gleiter, M. Kobayashi, J. Spanget-Larsen, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 1219 (1975).
- [155] P. Nielsen, A. J. Epstein, D. J. Sandman, *Solid State Commun.* 15, 53 (1974).
- [156] M. A. Butler, J. P. Ferraris, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Chem. Phys. Lett.* 24, 600 (1974).
- [157] R. S. Swingle, R. P. Groff, B. M. Monroe, *Phys. Rev. Lett.* 35, 452 (1975).
- [158] S. F. Lin, W. E. Spicer, B. H. Schechtman, *Phys. Rev. B* 12, 4184 (1975).
- [159] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* 30, 763 (1974).
- [160] S. Kagoshima, H. Anzai, K. Kajimura, T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* 39, 1143 (1975).
- [161] F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 35, 445 (1975).
- [162] B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* 36, 343 (1976).
- [163] R. Comès, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1518 (1975).
- [164] H. A. Mook, C. R. Watson Jr., *Phys. Rev. Lett.* 36, 801 (1976).
- [165] R. V. Gemmer, D. O. Cowan, T. O. Poehler, A. N. Bloch, R. E. Pyle, R. H. Banks, *J. Org. Chem.* 40, 3544 (1975).
- [166] T. D. Schultz, S. Etemad, *Phys. Rev. B* 13, 4928 (1976).
- [167] E. M. Engler, R. A. Craven, Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, K. Bechgaard, J. R. Andersen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 337.
- [168] S. J. LaPlaca, P. W. R. Corfield, R. Thomas, B. A. Scott, *Solid State Commun.* 17, 635 (1975).
- [169] C. K. Johnson, C. R. Watson Jr., *J. Chem. Phys.* 64, 2271 (1976).
- [170] R. J. Warmack, T. A. Callcott, C. R. Watson Jr., *Phys. Rev. B* 12, 3336 (1975).
- [171] R. B. Somoano, A. Gupta, V. Hadek, *J. Chem. Phys.* 63, 4970 (1975).
- [172] A. J. Heeger, A. F. Garito in H. J. Keller: *Low Dimensional Cooperative Phenomena*. Plenum, New York 1975.
- [173] S. Etemad, *Phys. Rev. B* 13, 2254 (1976).
- [172] A. J. Heeger, A. F. Garito in H. J. Keller: *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*. Plenum, New York 1975.
- [175] R. M. Metzger, *J. Chem. Phys.* 57, 2218 (1972).
- [176] A. J. Epstein, N. O. Lipari, D. J. Sandman, P. Nielsen, *Phys. Rev. B* 13, 1569 (1976).
- [177] J. B. Torrance, B. D. Silverman, *Phys. Rev. B*, im Druck.
- [178] A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 5, 952 (1972).
- [179] L. B. Coleman, S. K. Khanna, A. F. Garito, A. J. Heeger, B. Morosin, *Phys. Lett. A* 42, 15 (1972).
- [180] B. Morosin, *Acta Crystallogr. B* 32, 1176 (1976); persönliche Mitteilung.
- [181] M. G. Kaplunov, D. N. Fedutin, M. L. Khidekef, I. F. Shchegolev, É. B. Yagubskii, R. B. Lyubovskii, *J. Gen. Chem. USSR* 42, 2292 (1972).