

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten [mT] und g-Faktoren der Radikationen (1)–(5).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
a_1	0.179	0.195	0.313	0.262	0.188
a_2	[a]	[a]	[a]	0.22	[a]
a_3	0.9	[a]	0.664	0.677	0.92
a_4	0.535	1.310	0.279	0.221	0.908
a_5	0.027	0.030	<0.005	<0.005	[b]
g	2.0029	2.0028	2.0033	2.0035	2.0028

[a] Nicht beobachtet. [b] Überlagerung von Boran- und Methyl-Kopplungskonstanten.

Sämtliche Radikationen (1)–(5) sind bei Raumtemperatur beständig und können ESR-spektroskopisch identifiziert werden (Tabelle 1). Als repräsentatives Beispiel zeigt Abbildung 1 das Spektrum der N–Al-Verbindung^[6] (4).

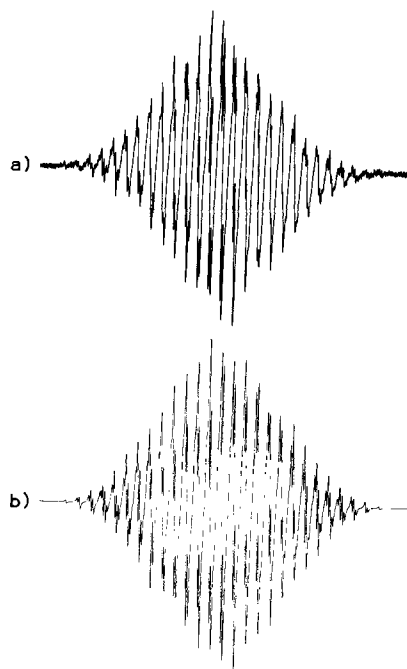


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Radikalanions (4); b) Computer-Simulation.

Die ESR-Parameter (Tabelle 1) der fünf isoelektronischen Radikationen spiegeln die Strukturunterschiede wider: Die Pyrazin-Derivate (3) und (4) haben größere Ringprotonen- und kleinere Methylprotonen-Kopplungskonstanten sowie höhere g-Faktoren als die Benzol-Derivate (1), (2) und (5).

Die Kationen (2) und (3) sind als Einelektronen-Oxidationsprodukte extrem elektronenreicher Neutralverbindungen aufzufassen^[8], können aber auch durch Reduktion der entsprechenden Dikationen erzeugt werden. Die Anionen (4) und (5) sind dagegen erste Beispiele eines neuartigen Typs paramagnetischer Donor-Acceptor-Komplexe^[9]; die Stärke der Komplexbindung wird durch die Elektroneneinlagerung wesentlich beeinflusst^[8].

Eingegangen am 8. Mai 1980 [Z 599]

[1] a) D. Griller, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res. 9, 13 (1976); b) H. Bock, W. Kaim, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; J. Organomet. Chem. 135, C14 (1977); c) K. Deichert, S. Hünig, Angew. Chem. 90, 927 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 875 (1978); d) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979).

- [2] Paare von isoelektronischen Radikalen oder Radikationen wurden bereits in einigen Fällen untersucht; vgl. z. B. J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 92, 6825 (1970); H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms, P. Hawker, Chem. Ber. 113, 3196 (1980).
- [3] a) H. Alt, H. Bock, F. Gerson, J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 941 (1967); b) A. L. Allred, L. W. Bush, J. Am. Chem. Soc. 90, 3352 (1968).
- [4] H. Bock, W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. 102, 4429 (1980).
- [5] Auf die zu $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ isoelektronische Gruppe $-\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{-BH}_3$ wurde kürzlich hingewiesen: H. Schmidbauer, E. Weiß, Angew. Chem. 91, 847 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 781 (1979).
- [6] Organoaluminium-Radikale sind zwar diskutiert [7], aber ESR-spektroskopisch nicht eindeutig charakterisiert worden; ein kürzlich vorgestelltes „ $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ “-Radikalanion läßt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit als Biphenyl-Radikalanion identifizieren: H. Hoberg, S. Krause, E. Ziegler, J. Organomet. Chem. 184, 1 (1980).
- [7] R. Köster, P. Binger, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 263 (1965), zit. Lit.; vgl. auch E. Ziegler, G. Fuchs, H. Lehmkuhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 145 (1967).
- [8] W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Komplexe von Radikalen mit Lewis-Säuren: B. M. Hoffman, T. B. Eames, J. Am. Chem. Soc. 91, 5169 (1969).

Radikalkationensalze einfacher Arene – eine neue Familie „organischer Metalle“^[**]

Von Christoph Kröhnke, Volker Enkelmann und Gerhard Wegner^[*]

Am Beispiel der Charge-Transfer-Komplexe von Tetracyanquinodimethan (TCNQ) und Tetrathiofulvalen (TTF) sind allgemeine Prinzipien erarbeitet worden, die das Auftreten metallischer Leitfähigkeit mit Strukturparametern korrelieren^[1a,b]. Gemeinsames Strukturprinzip elektrisch leitfähiger Molekulkristalle sind getrennte Donor- und Acceptorstapel mit gleichem Abstand der Moleküle innerhalb der Stapel^[1c], aber nur teilweise Ladungsaustausch^[1a]. Zur Synthese der meisten bisher bekannten „organischen Metalle“ werden die Ladungen durch eine Redoxreaktion in Lösung erzeugt; die Kristallisation schließt sich an^[1d]. Die geringe Stabilität der intermediär in Lösung auftretenden Radikationen hat bisher die Zahl der möglichen Strukturen auf Paare aus Heterocyclen (z. B. TTF, Phthalocyanine^[1e]) und heteroatomhaltigen Verbindungen (z. B. TCNQ) beschränkt.

Stabile Radikalkationen von Arenen können durch anodische Oxidation erzeugt und in Gegenwart geeigneter Anionen als Radikalkationensalze $[\text{Aren}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ in schwarzglänzenden Kristallen auf der Anode abgeschieden werden, wie Fritz et al. am Beispiel von $[\text{Naphthalin}_2]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ (1a) zeigten^[2]. Kristalle dieser Art sind eine neue Klasse organischer Metalle.

Wir haben die entsprechenden Komplexe der Radikalkationen von Triphenylen, Pyren, Perylen, Fluoranthren etc. mit den Anionen BF_4^{\ominus} , ClO_4^{\ominus} , PF_6^{\ominus} , AsF_6^{\ominus} und SbF_6^{\ominus} synthetisiert und ihre Leitfähigkeit untersucht (siehe auch Tabelle 1). Alle diese Komplexe weisen gemeinsame Bauprinzipien auf. Die Arene sind mit kurzen Abständen von 320–335 pm zwischen den Molekülebenen in Stapeln gepackt. In den Kanälen zwischen den Stapeln befinden sich die Anionen. Verschieden große Anionen lassen sich ohne wesentliche Veränderung der Struktur einbauen. Alle organischen Moleküle innerhalb eines Stapels sind kristallographisch identisch, d.h. das Radikalkation ist nicht lokalisiert.

Auf eine ausgeprägte Wechselwirkung und auf einen schnellen Ladungsaustausch zwischen den Molekülen innerhalb eines Stapels deuten auch die extrem anisotropen ESR-

[*] Prof. Dr. G. Wegner, Dr. C. Kröhnke, Dr. V. Enkelmann
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

Signale mit Linienbreiten von teilweise nur 20 mG hin^[3]. Als Beispiel ist in Abbildung 1 die Struktur des erstmals von uns hergestellten Komplexes [Fluoranthenz]₂^{⊕⊕}PF₆^{⊖⊖} (2a) gezeigt.

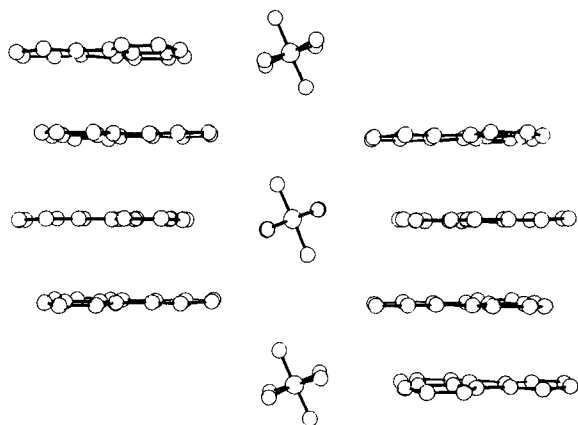


Abb. 1. Kristallstruktur von [Fluoranthenz]₂^{⊕⊕}PF₆^{⊖⊖} (2a).

Die an polykristallinen Proben gemessene isotrope Leitfähigkeit σ hat für alle Komplexe bei Raumtemperatur eine Größenordnung von ca. 0.1–0.001 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit von σ für Fluoranthenz mit verschiedenen Anionen ist in Abbildung 2 dargestellt. Die durchgezogene Kurve wurde nach der Formel von Epstein und Conwell^[4]

$$\sigma_n = \sigma_T / \sigma_{295} = A \cdot T^{-\alpha} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (a)$$

mit $\alpha = 2.5$ und $E = 0$ berechnet. Der Term $T^{-\alpha}$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit, E ist die Aktivierungsenergie der Ladungsträgererzeugung, A ein präexponentieller Faktor. Die Anpassung der gemessenen Kurven ergibt in allen Fällen $E = 0$. Das Gegen-

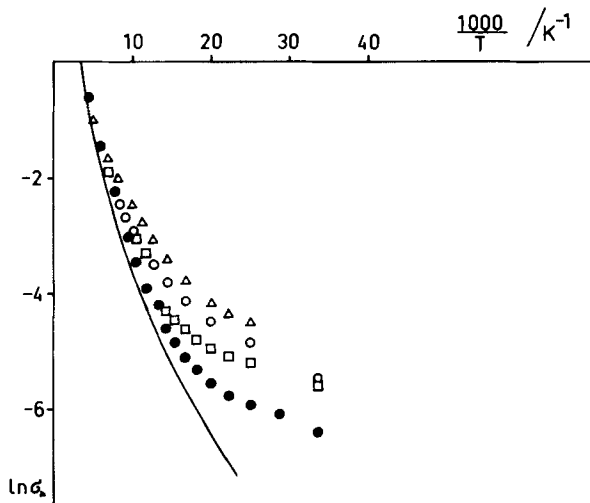


Abb. 2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ_n von T^{-1} für Fluoranthenz-Radikalkations-salze (2) mit verschiedenen Anionen. Die ausgezogene Kurve ist nach Gl. (a) berechnet. ●: (FA)₂PF₆ (2a), □: (FA)₂AsF₆ (2b), △: (FA)₂SbF₆ (2c) (FA = Fluoranthenz; ○: [Triphenylen]₂^{⊕⊕}PF₆^{⊖⊖}).

ion hat nur einen geringen Einfluß auf den Wert von α . Es handelt sich demnach um organische Metalle mit stark temperaturabhängiger Beweglichkeit der Ladungsträger.

Unterhalb 150 K treten Phasenübergänge auf, die das Abweichen von dem durch Gl. (a) bestimmten Kurvenverlauf bedingen. In Tabelle 1 sind einige der von uns kristallographisch bestimmten Abstände zwischen den Molekülebenen und die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur zusammengestellt.

Tabelle 1. Abstand d zwischen den Ringebenen und isotrop gemessene spezifische Leitfähigkeit σ_{295} in den Salzen [Aren]₂^{⊕⊕}X^{⊖⊖}.

	Aren	X	d/pm	$\sigma_{295}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
(1a)	Naphthalin	PF ₆	320 [6]	0.12 [6]
(2a)	Fluoranthenz	PF ₆	328	0.05
(2b)		AsF ₆	330	0.02
(2c)		SbF ₆	330	0.01
(3d)	Perylen	BF ₄		$4 \cdot 10^{-4}$
(3a)		PF ₆	335	0.04
(3b)		AsF ₆		0.04
(3c)		SbF ₆		$4 \cdot 10^{-3}$
(4a)	Pyren	PF ₆	320	
(4b)		AsF ₆		$1 \cdot 10^{-3}$
(4c)		SbF ₆		$1 \cdot 10^{-3}$
(5a)	Triphenylen	PF ₆		$7 \cdot 10^{-3}$
(5b)		AsF ₆		$3 \cdot 10^{-3}$

Ein ähnliches Leitfähigkeitsverhalten wird auch bei den mit starken Oxidationsmitteln im festen Zustand dotierten Polymeren wie Polyacetylen^[5] und Poly-*p*-phenylensulfid^[6] beobachtet. Wir nehmen an, daß der Ladungsträgertransport dort ebenfalls über Komplexe zwischen einzelnen Segmenten des Polymers mit der Struktur von Radikalkationen verläuft. Es ist bekannt, daß zumindest die Radikalkationen von Arenen durch Reaktion mit typischen „Dotierungsmitteln“ wie SbCl₅ als instabile Festkörper erhalten werden können^[7].

Eine verwandte Packung wie die Salze (1)–(5) hat auch das bei $T < 1$ und Drücken $p > 12$ kbar supraleitfähige Salz (TMTSF)₂PF₆^[8].

Arbeitsvorschrift

Kristalle von [Fluoranthenz]₂^{⊕⊕}PF₆^{⊖⊖} (2a): 10 mmol Fluoranthenz werden in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 20 mmol Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat versetzt. Die Lösung wird auf -30°C gekühlt und zwischen Ni-Elektroden mit dem Abstand 1 cm bei Stromstärken von 2 mA (20 V Spannung) elektrolysiert. Innerhalb weniger Minuten beginnen die schwarzglänzenden Kristalle von (2a) auf der Anode zu wachsen.

Eingegangen am 4. August 1980 [Z 600]

- [1] a) J. B. Torrance, Acc. Chem. Res. 12, 79 (1979); b) W. E. Hatfield; Molecular Metals. Plenum Press, New York 1979; c) Zusammenstellung von Kristallstrukturen: S. Flandrois, D. Chasseau, Acta Crystallogr. B33, 2744 (1977); d) D. J. Sandman, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 50, 235 (1979); e) T. E. Phillips, R. P. Scaringe, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 102, 3435 (1980).
- [2] H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes, U. Schubert, Z. Naturforsch. B33, 498 (1978).
- [3] H. Eichele, M. Schwoerer, Chem. Phys. Lett., im Druck.
- [4] A. J. Epstein, E. M. Conwell, Solid State Commun. 24, 627 (1977).
- [5] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger in [1b], S. 161 f.
- [6] R. R. Chance, L. W. Shacklette, G. G. Miller, D. M. Ivory, J. M. Sowa, R. L. Elsenbaumer, R. H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 348.
- [7] I. C. Lewis, L. S. Singer, J. Chem. Phys. 43, 2712 (1965).
- [8] (TMTSF)₂PF₆: Bis(tetramethyltetraselenafulvalen)hexafluorophosphat; D. Jerome, M. Ribault, K. Bechgaard, New Sci. 1980, 104.