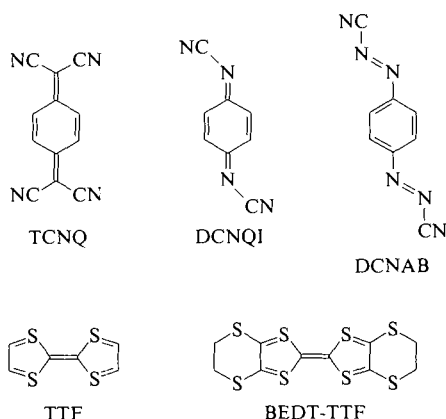


Neue Bausteine zum Aufbau organischer Metalle

Von Volker Enkelmann*

Organische Kristalle mit besonderen elektrischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften erfreuen sich als „unkonventionelle Materialien“ wachsender Beliebtheit^[1]. Diese besonderen Eigenschaften werden nicht allein von der elektronischen Struktur des Einzelmoleküls bestimmt, sondern ergeben sich erst durch die Wechselwirkungen vieler Moleküle im Festkörper. Es reicht daher nicht aus, die Synthese geeigneter Bausteine zu beherrschen, die eigentliche Kunst ist, die gewünschten Wechselwirkungen in bestimmten Kristallstrukturen zu erhalten. Dies hat dazu geführt, daß sich das Interesse stets auf einige wenige Modellsysteme konzentriert hat, bei denen alle Teilschritte von der Synthese der Ausgangskomponenten bis hin zur reproduzierbaren Kristallisation ausgearbeitet wurden.



Hohe elektrische Leitfähigkeiten in organischen Metallen sind unabhängig von der Natur der Bausteine stets mit bestimmten Bauprinzipien verbunden. Die Kristallstruktur des lange bekannten Charge-transfer(CT)-Salzes TTF/TCNQ (TTF = Tetrathiafulvalen, TCNQ = Tetracyanoquinodimethan, Abb. 1)^[2] zeigt die wichtigsten Merkmale^[3]: 1) Kristallisation von Donor- und Aczeptormolekülen in getrennten Stapeln mit 2) gleichförmigen Stapelabständen; 3) Bildung gemischter Valenzzustände, d. h. nur partieller Ladungsübertrag zwischen den Stapeln der Redoxpartner. Der Ladungstransport findet entlang der Stapel statt, wobei in TTF/TCNQ beide Stapel unabhängig voneinander zur Gesamtleitfähigkeit beitragen.

Man könnte sich vorstellen, daß durch einfache Kombination vieler unterschiedlicher Elektronendonoren und -acceptoren eine Art von Baukasten entsteht, mit dem man fast beliebig viele organische Metalle mit maßgeschneiderten Eigenschaften bauen kann. Leider trägt diese Erwartung. In CT-Komplexen vom Typ TTF/TCNQ müssen die Redoxpotentiale der beiden Partner sorgfältig aufeinander abgestimmt werden, um den erforderlichen partiellen Ladungsaustausch zu gewährleisten. Zusätzlich besteht das Problem, daß bei der der Redoxreaktion folgenden Kristallisation nicht die gewünschten Strukturen erhalten werden. In vielen Fällen bilden sich gemischte Stapel, in denen Donor- und

Aczeptormoleküle sich jeweils abwechseln. Wird einer der beiden Redoxpartner durch stabile Gegenionen ersetzt unter Bildung von Radikalanionensalzen, lassen sich diese Schwierigkeiten teilweise überwinden. Jedoch ist das crystal engineering, d. h. die gezielte Zucht von Kristallen mit vorherbestimmter Struktur, ein zur Zeit unerreichtes Wunschbild.

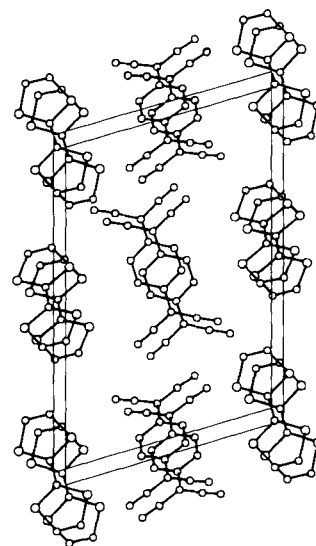


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von TTF/TCNQ entlang der Stapelrichtung.

Ein weiterer Grund dafür, daß die Zahl der Bausteine beschränkt ist, liegt in der interdisziplinären Arbeitsweise, die auf diesem Gebiet nötig ist. Eine Übersicht über die bisher gut untersuchten organischen Metalle – TTF/TCNQ, Radikalkationensalze des TTFs und analog aufgebauter Fulvalene wie beispielsweise Tetramethyltetrathiafulvalen (TMTSF) oder Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF), Radikalanionensalze des TCNQs, aromatische Radikalkationensalze^[1] – zeigt, daß diese Systeme stets über einen längeren Zeitraum von mehreren Arbeitsgruppen untersucht und optimiert worden sind. So flossen die unterschiedlichsten fachlichen Fähigkeiten und Kenntnisse ein, angefangen von der organischen Synthese, über die Kristallzucht bis hin zu speziellen Methoden der Festkörperspektroskopie und der Theorie.

Während TTF chemisch oft modifiziert wurde (Substitution, Vergrößerung des π -Systems, Ersatz von S durch Se oder Te), variierte man die Acceptoren bisher kaum, so daß TCNQ fast ausschließlich verwendet wird. Hünig und Mitarbeiter haben aber einige wertvolle neue Acceptoren entwickelt, die dem Gebiet der organischen Metalle neue Impulse geben können^[4, 5].

Seit einiger Zeit sind N,N'-Dicyanquinodimethan (DCNQI) und seine Derivate durch eine einfache, einstufige Synthese gut zugänglich^[4]. Sie sind wie TCNQ zweistufige, reversible Redoxsysteme vom Wurster-Typ, die stabile Radikalanionen bilden. Aufgrund der bekannten Analogie von $=C(CN)_2$ - und $=N-CN$ -Gruppen wurde erwartet, daß sich DCNQI analog zu TCNQ verhalten würde. Dies hat sich bestätigt,

[*] Priv.-Doz. Dr. V. Enkelmann
Max Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

denn es lassen sich CT-Komplexe, wie z. B. TTF/DCNQI erhalten, die ein den entsprechenden TCNQ-Salzen ähnliches Verhalten zeigen. Die besondere Bedeutung der DCNQI-Verbindungen liegt in ihrer Fähigkeit, Metallsalze mit außergewöhnlichen Eigenschaften zu bilden^[6-9]. Während die TCNQ-Salze Halbleiter sind, haben einige DCNQI-Salze, z. B. $[2,5\text{-Dimethyl-DCNQI}]_2\text{Cu}$, typisch metallisches Verhalten. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit und die Kristallstruktur dieses Salzes. Die mit fallender Temperatur stetig bis zu Werten von $500\,000\text{ Scm}^{-1}$ steigende spezifische Leitfähigkeit unterstreicht den metallischen Charakter dieses Salzes, das zu den leitfähigsten organischen Metallen zählt (die spezifische Leitfähigkeit von Kupfer bei Raumtemperatur beträgt vergleichsweise $650\,000\text{ Scm}^{-1}$).

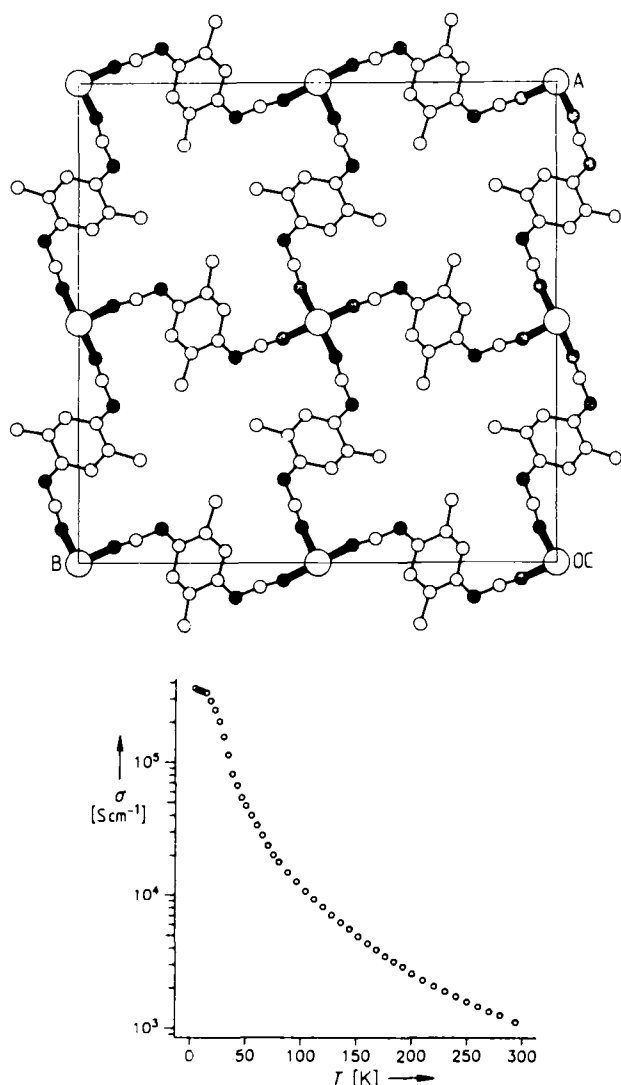


Abb. 2. Oben: Ausschnitt aus der Kristallstruktur und unten die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ von $[(2,5\text{-DM-DCNQI})_2\text{Cu}]$ [6].

Auffällig und für das Zustandekommen der außergewöhnlichen Eigenschaften offenbar notwendig ist die enge tetraedrische Koordination der Kupfer-Ionen durch die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen von vier benachbarten Stapeln. Diese Kopplung der DCNQI-Stapel erhöht die Dimensionalität und verhindert Peierls-Übergänge, die in eindimensionalen Systeme

gewöhnlich zu halbleitenden Tieftemperaturphasen führen. Ähnliche Kopplungen durch Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen zwischen eindimensionalen Molekülstapeln werden bei manchen Salzen von TTF-Derivaten beobachtet, die supraleitfähige Tieftemperaturphasen ausbilden. Die besondere Bedeutung der DCNQI-Salze besteht darin, daß die Stärke der Kopplung durch Wahl des Gegenions gezielt variiert werden kann. Ersetzt man Cu durch andere Metalle, so erhält man isomorphe Strukturen, in denen der $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Me}$ -Abstand in der Reihenfolge Ag^+ , Tl^+ , Li^+ zunimmt. Mit Abnahme der Kopplungsstärke nimmt die Leitfähigkeit ab und die Umwandlungstemperatur zu halbleitenden Tieftemperaturphasen in der gleichen Reihenfolge zu. Die Metallsalze von DCNQI sind also ein idealer Baukasten, mit dem man durch geeignete Wahl molekularer Parameter (Gegenion, Substitution) makroskopische Eigenschaften, wie die Leitfähigkeit in gewissen Grenzen gezielt verändern kann.

Hünig und Mitarbeiter sind in der letzten Zeit noch einen Schritt weiter gegangen. Während TCNQ und DCNQI Acceptoren vom Wurster-Typ sind, wurden mit einer einfachen Synthese für Dicyanoazobenzole (DCNABs) Acceptoren vom inversen Wurster-Typ (aromatischer Grundzustand und chinoide oxidierte Form) zugänglich gemacht. Erste Ergebnisse von CT-Komplexen und Salzen dieser neuen Klasse von Acceptoren haben gezeigt, daß diese verglichen mit TCNQ und DCNQI ähnliche Redoxpotentiale aufweisen und damit Radikalanionen vergleichbarer Stabilität bilden. Auch in der Fähigkeit, Metallsalze und leitfähige CT-Komplexe zu bilden, scheint sich DCNAB nicht wesentlich von den bekannten Acceptoren zu unterscheiden^[10, 11]. Als Beispiel ist in Abbildung 3 die Kristallstruktur von 2,5-Dimethyl-DCNAB/TTF gezeigt.

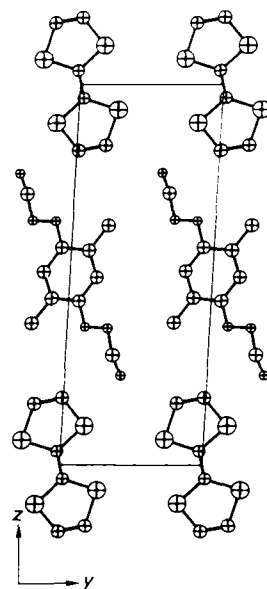


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2,5-Me₂-DCNAB/TTF [11].

Wie ist diese neue Entwicklung zu bewerten? Da die Konzepte, wie ein organisches Metall aufgebaut ist, schon seit langem bekannt sind, ist nicht zu erwarten, daß grundlegende neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet gewonnen werden. Die geschilderten Bauprinzipien wurden empirisch aus den

gemeinsamen Merkmalen vieler organischer Metalle abgeleitet und sind daher eher qualitativer Natur. Durch die Arbeiten von Hünig et al. nun leicht zugänglichen neuen Acceptoren erweitern den zur Verfügung stehenden Baukasten beträchtlich und machen in gewissen Grenzen die Feinabstimmung von molekularen Wechselwirkungen durch geeignete Wahl der Komponenten möglich. Vielleicht kann man dann in naher Zukunft weitergehend quantitative Vorhersagen machen. Zu den Problemen, die mit neuen Modellstrukturen gelöst werden könnten, zählen besonders die quantitative Beschreibung makroskopischer Eigenschaften wie der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit und des Phasenverhaltens (Übergang in halbleitende oder supraleitende Tieftemperaturphasen) auf der Basis von molekularen Wechselwirkungen in Stapelrichtung und zwischen benachbarten Molekülstapeln.

Eines der Grundprobleme bleibt jedoch weiterhin unlösbar: die Vorhersage der Kristallstruktur organischer Moleküle und der planvolle Aufbau von Strukturen mit vorherbestimmten Eigenschaften ist nur in sehr bescheidenen Grenzen möglich. Auch mit einer viel größeren Anzahl möglicher Bausteine und einer größeren Anzahl empirischer Strukturregeln wird es vom Glück und Geschick des Experimentators abhängen, ob eine Struktur mit den gewünschten Eigenschaften erhalten wird.

Im Vergleich zu anderen Eigenschaften, die sich erst durch die Wechselwirkung vieler Moleküle in größeren Einheiten ergeben, ist die elektrische Leitfähigkeit in organischen Kristallen verhältnismäßig gut verstanden. Untersuchungen an diesen Systemen stellen deshalb ideale Fingerübungen für ehrgeizigere Ziele dar, die unter dem Begriff molekulare

Elektronik zusammengefaßt werden. Hier hofft man, daß Moleküle, die als Schalter, Energietransportmedien (molekulare Drähte), logische Elemente oder Speicher wirken, zu größeren Funktionseinheiten zusammengebaut werden können und aktiv am Verarbeiten, Weiterleiten und Speichern von Informationen mitwirken. Die hier geschilderten Entwicklungen zeigen den Weg, der bei komplizierteren Systemen beschritten werden sollte: 1) Aufbau eines Baukastens geeigneter Moleküle, 2) Darstellung möglichst einfacher, gut charakterisierter Modelle, z. B. Einkristalle, 3) empirische Bestimmung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und 4) Übertragung dieser Modellvorstellungen zum Aufbau komplizierterer Strukturen.

-
- [1] Einen Überblick geben Artikel in: *Synth. Met.* 41–43 (1991).
 - [2] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 471.
 - [3] A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 232.
 - [4] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447.
 - [5] A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449.
 - [6] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 740.
 - [7] S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J. U. von Schütz, H.-J. Gross, U. Langohr, H.-P. Werner, H. C. Wolf, C. Burschka, G. Klebe, K. Peters, H. G. von Schnering, *Synth. Met.* 27 (1988) B181.
 - [8] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Synth. Met.* 27 (1988) B263.
 - [9] A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *Synth. Met.* 27 (1988) B275.
 - [10] S. Hünig, T. Metzenthin, *Angew. Chem.* 103 (1991) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 563.
 - [11] H. Almen, T. Bauer, S. Hünig, V. Kupčik, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. von Schütz, E. Tillmanns, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 103 (1991) 608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 561.