

Diss. ETH Nr. 8313

Untersuchungen über chirale organische Leiter

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich

vorgelegt von

Andreas Karrer

Dipl. Chem. ETH

geboren am 1. Mai 1957

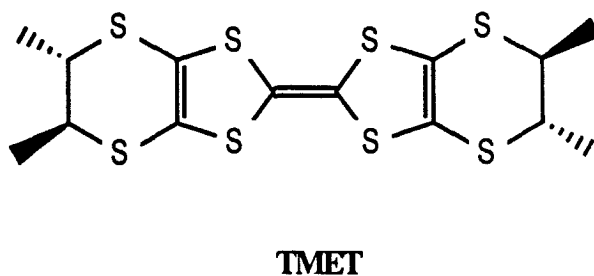
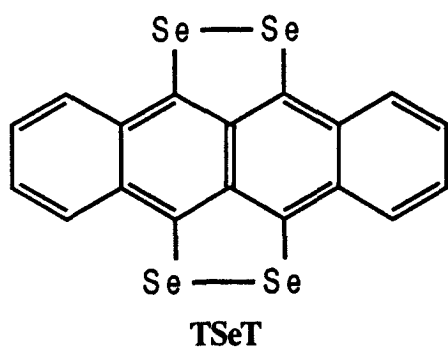
von Tablat (SG) und Wetzikon (ZH)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Referent
Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

Zürich 1987

Zusammenfassung

Einkristalle des organische Leiter *bis*-Tetraselenatetracen-Iodid $((\text{TSeT})_2\text{I})$ sind 'zufälligerweise' chiral; sie bestehen aus achiralen Molekülen, die in einer chiralen Raumgruppe angeordnet sind. Die Beziehung von $(\text{TSeT})_2\text{I}$ zu dem achiralen $(\text{TSeT})_2\text{Cl}$ wurde untersucht, ausserdem wurde mittels einer neuen Methode gezeigt, dass Kristalle von $(\text{TSeT})_2\text{I}$ tatsächlich homochiral und nicht etwa *R/S*-Zwillinge sind.

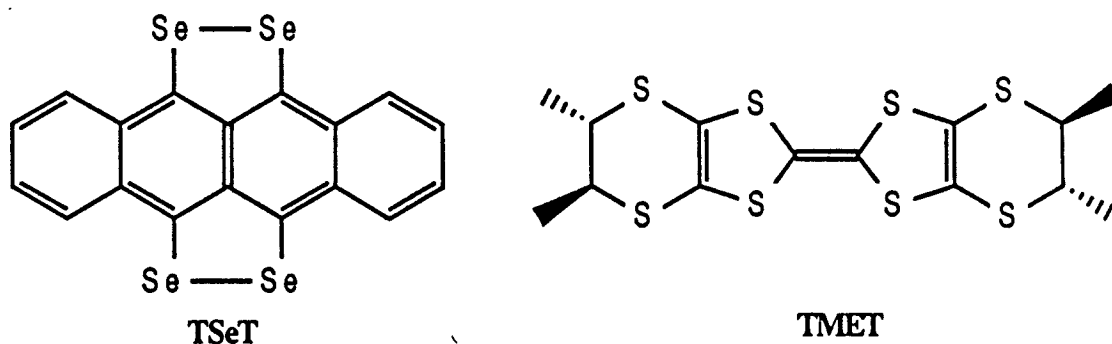


Ausgehend vom bekannten organischen Donor *bis*(Ethylenedithio)tetrathiafulvalen wurde dessen chirales, tetramethyliertes Derivat *S,S,S,S*-*bis*(Dimethyl-ethylenedithio)tetrathiafulvalen (TMET) synthetisiert. Von diesem neuen organischen Donormolekül liessen sich elektrisch leitende Salze mit verschiedenen Anionen X ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , I_3^- , BF_4^- , ClO_4^- und ReO_4^-) durch Elektrokristallisation herstellen. Von $(\text{TMET})_2\text{PF}_6$, $(\text{TMET})_3(\text{BF}_4)_2$ und $(\text{TMET})_3(\text{ClO}_4)_2$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse erstellt.

Die ersten drei Salze kristallisieren isomorph als 2:1-Salze, und sind – auch bei hydrostatischem Druck bis 8 kbar – Halbleiter. Die letzten drei sind 3:2-Salze und haben metallischen Leitfähigkeitscharakter. $(\text{TMET})_3(\text{ClO}_4)_2$ bleibt unter Druck (8 kbar) metallisch bis zu 2 K. Das Iodid, $(\text{TMET})_2(\text{I}_3)_{0.71}$, hat eine ähnliche Struktur wie die 2:1-Salze, die Iod-Atome bilden jedoch Ketten, die inkommensurabel in das Gitter der TMET-Moleküle eingebaut sind. Alle TMET-Strukturen enthalten Stapel von Donor-Molekülen, die Anionen sind in Kanälen, die senkrecht zur Stapelachse verlaufen, angeordnet.

Summary

Single crystals of the organic conductor *bis*-tetrasetenatetracene-iodide ((TSeT)₂I) are chiral 'by chance'; they consist of achiral molecules in a chiral space group. The relationship of (TSeT)₂I to the achiral (TSeT)₂Cl was explored, and by a novel method it was shown that crystals of (TSeT)₂I are indeed homochiral and are not *R/S*-twins.



Starting from the known organic donor molecule *bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, its tetramethyl derivative *S,S,S,S*-*bis*(dimethyl-ethylenedithio)tetrathiafulvalene (TMET) was synthesized. From this novel donor molecule conducting salts were formed by electrocrystallisation with various anions X (X = PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, I₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻ und ReO₄⁻). Of the (TMET)₂PF₆, (TMET)₃(BF₄)₂ and (TMET)₃(ClO₄)₂ crystals, X-ray structure analyses were performed.

The first three salts are isomorphous; they crystallize as 2:1 salts. They are – even under pressure (8 kbar) – semiconducting. The latter three form isomorphous 3:2 salts that show metallic conduction behaviour. (TMET)₃(ClO₄)₂ remains metallic down to 2 K. The iodide, (TMET)₂(I₃)_{0.71}, has a structure similar to the 2:1-Salts, but the iodine atoms form chains which are incommensurate with the TMET lattice. All the above TMET structures consist of stacks of partially charged TMET moieties; the anions occupy channels perpendicular to the stacking axis.