

Dissertation ETH Nr. 12895

Ferrocenhaltige molekulare Materialien

Abhandlung zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Stefan Zürcher, Dipl. Chem. ETH

geboren am 28. April 1970

von Trachselwald

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Togni, Referent

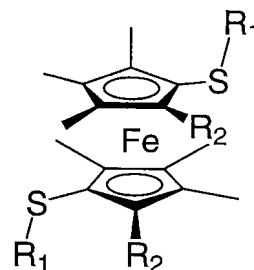
Prof. Dr. R. Nesper, Korreferent

Zürich 1998

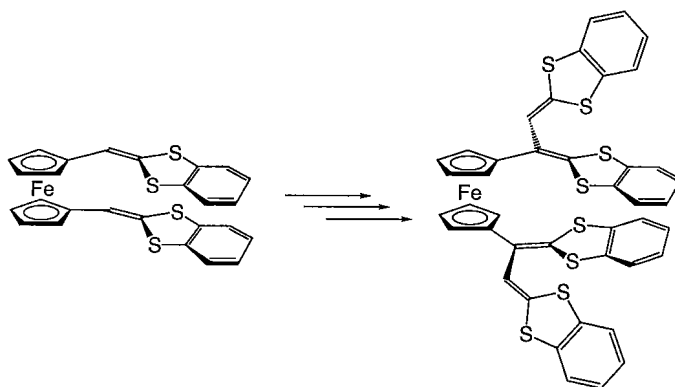
1 Zusammenfassung

Diverse ferrocenhaltige Moleküle mit unterschiedlichen Substituenten, die als Elektronendonoren in Charge-Transfer-Komplexen (CT) dienen, bilden den Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.

Durch die Synthese von oktamethylierten und hexamethylierten Ferrocendithiol-Derivaten konnte das Redoxpotential von schwefelsubstituierten Ferrocenen auf ein Niveau gesenkt werden, das sich optimal für die Synthese von CT-Komplexen eignet. Das Peralkylieren des Ferrocengerüsts erhöhte zudem die Löslichkeit der entstandenen Materialien

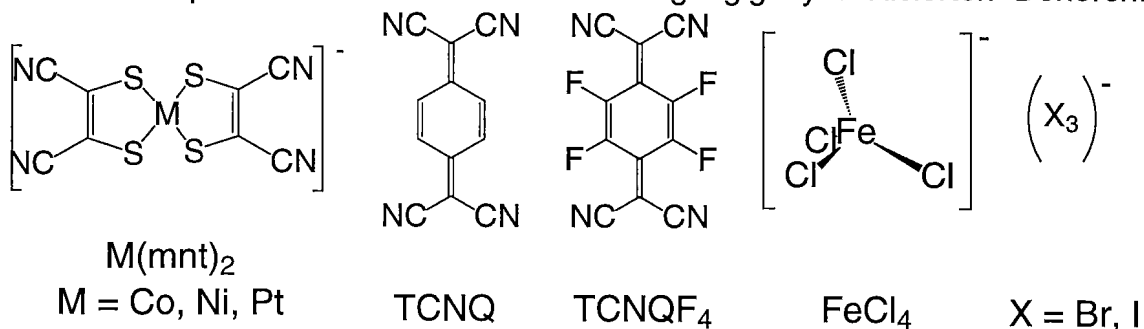


Es wurde auch eine Serie von vinylogenen Tetrathiafulvalenen synthetisiert, bei denen es sich um eine Weiterentwicklung der von Togni und Mitarbeitern entwickelten Ferrocendonoren mit π -konjugierten, schwefelhaltigen Substituenten handelt.



Des Weiteren wurde versucht, ein Kohlenstoffatom im Cyclopentadienyling des Ferrocens durch Germanium zu ersetzen. Dies sollte zu neuartigen intermolekularen Wechselwirkungen in CT-Komplexen und somit zu neuen Materialeigenschaften führen. Dieses Ziel wurde nicht vollständig erreicht.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese einer grossen Anzahl von CT-Komplexen und Salzen mit den vorgängig synthetisierten Donoren.



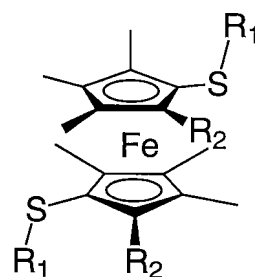
Diese wurden strukturell charakterisiert und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Als Akzeptormoleküle oder Gegenionen wurden bekannte quadratisch planare $M(mnt)_2$ -Komplexe, rein organische Akzeptoren wie TCNQ und

TCNQF₄, aber auch ganz einfache Anionen wie FeCl₄⁻ oder Trihalogenide eingesetzt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um paramagnetische Feststoffe, in denen zum Teil stark antiferromagnetische, aber auch schwach ferromagnetische Wechselwirkungen auftreten. Bei den drei charakterisierten CT-Komplexen mit TCNQ handelt es sich zudem um Halbleiter, deren Raumtemperaturleitfähigkeiten zwischen 0.1 und 3.5 Scm⁻¹ liegen.

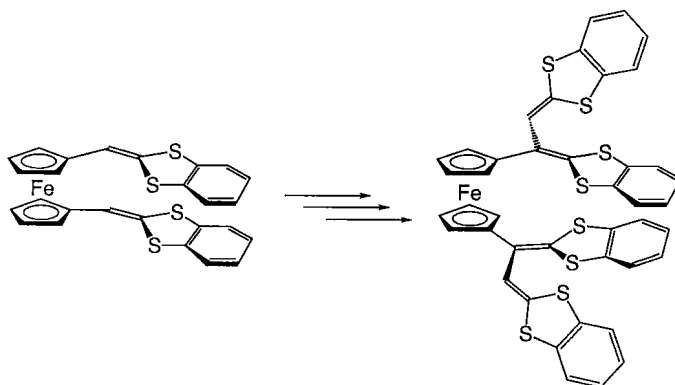
1 Abstract

Several ferrocene containing molecules with different substituents, that are suited as electron donors in charge-transfer (CT) reactions constitute the central object of the present thesis.

The redox potential of sulfur substituted ferrocenes could be lowered to an optimal level for the preparation of CT-complexes, by the synthesis of octamethylated and hexamethylated ferrocene dithiol derivatives. An advantage of this peralkylated ferrocenes (as compared to the non alkylated ones) is their increased solubility which greatly facilitated the obtention of single crystals for X-ray structural analysis.



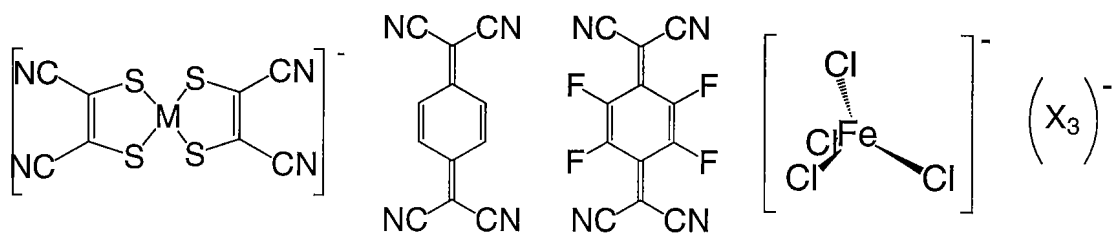
Moreover, a series of vinyllogue tetrathiafulvalene derivatives were prepared. This is a further development of the π -konjugated, sulfur containing ferrocene donors previously reported by Togni and coworkers.



An other aspect of this work

was to replace one of the carbon atoms of the cyclopentadienyl ring by germanium. This should open the possibility of new intermolecular interactions in the CT-complexes and thus new material properties should be accessible. This aim could be achieved only in part.

A second part of this work describes a large number of CT-complexes and salts with the above ferrocene donors. These new materials were structurally characterized and their physical properties were examined. Already known square planar M(mnt)₂-complexes, organic acceptors such as TCNQ and TCNQF₄, but also very simple anions like FeCl₄⁻ or trihalides were used as acceptor molecu-



$M(\text{mnt})_2$

$M = \text{Co, Ni, Pt}$

TCNQ

TCNQF₄

FeCl₄

X = Br, I

les. This type of materials behave in general as paramagnetic solids, with sometimes strong antiferromagnetic interactions, but also weak ferromagnetic interactions are observed. The three CT-complexes with TCNQ behave as semi-conductors with conductivities at room temperature between 0.1 and 3.5 Scm^{-1} .