



ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΤΕΤΡΑΘΕΙΑΦΟΥΛΒΑΛΕΝΙΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟ-1,2-ΔΙΘΕΙΟΛΕΝΙΑ

Γ.Α. Μούσδης¹, Γ.Κ. Παπαβασιλείου¹, Γ.Χ. Ανυφαντής², Ν. Ψαρουδάκης²,
Α. Τερζής³, Κ. Ραπτοπούλου³, Ν. Ασημομύτης¹, Δ. Παπαχατζής¹, Κ.
Murata⁴

¹ Εθνικό Ιδρυμα Ερευνών, Κων/νου 48 Αθήνα 116/35, Ελλάδα

² Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Τομέας ΙΙΙ, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας,
Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15771, Ελλάδα

³ Ινστ. Επ. Υλ. Κέντρο Φυσικών Ερευνών «Δημόκριτος» Αθήνα 15310, Ελλάδα

⁴ Dept. Mat. Sci., Osaka City Univ., Osaka 558-8585, Japan

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Νέοι π-δότες ηλεκτρονίων της σειράς των τετραθειαφουλβαλενίων με μεθόξυ ομάδες συνθέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Ριζικά άλατα με βάση αυτά τα υλικά παρασκευάστηκαν. Μελετήθηκε μια σειρά αγώγιμων ριζικών αλάτων με βάση π-δότες της σειράς των τετραθειαφουλβαλενίων και μεταλλο-1,2-διθειολενίων, κυρίως ως προς τη δομή τους και τη μεταβολή της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Λέξεις Κλειδιά:

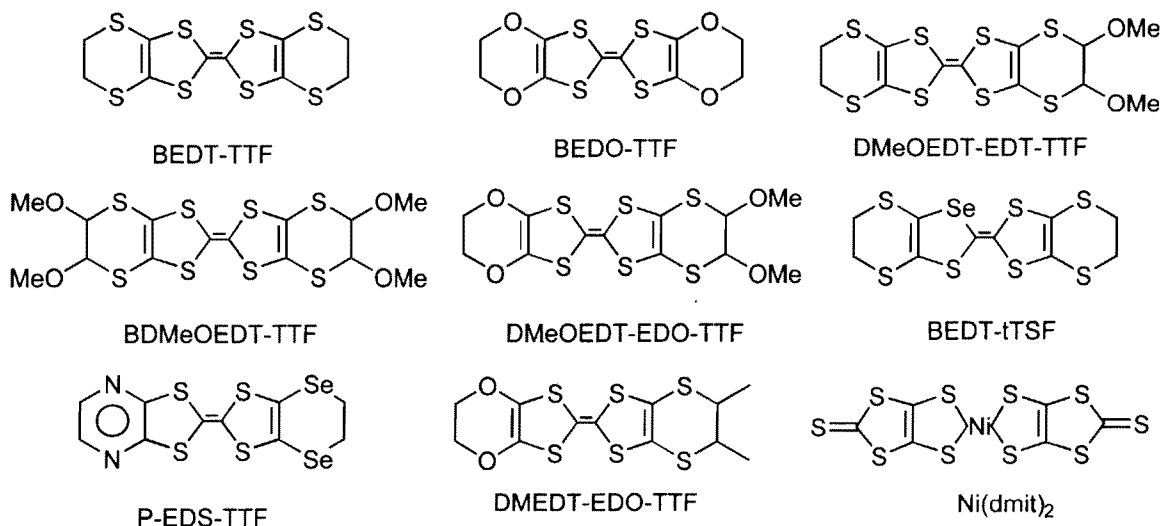
Αγωγή οργανικά υλικά, μόρια π-δότες ηλεκτρονίων, ηλεκτρική αγωγιμότητα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από την εποχή της παρασκευής του πρώτου οργανικού μετάλλου TTF-TCNQ¹ το 1972, αναζητούνται και παρασκευάζονται νέα μόρια π-δοτών παραγώγων του τετραθειαφουλβαλενίου (TTF) ώστε να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές ιδιότητες των αλάτων τους και να κατανοηθεί πλήρως το φαινόμενο της αγωγιμότητας και υπεραγωγιμότητας των². Εως σήμερα έχει παρασκευαστεί, μια πληθώρα μορίων π-δοτών παραγώγων του TTF με κυριότερα το BEDT-TTF [δισ (εθυλενοδιθείο) τετραθειαφουλβαλενίου] και το BEDO-TTF [δισ (εθυλενοδιόξυ) τετραθειαφου-λβαλενίου]. Μια άλλη κατηγορία αγώγιμων οργανικών υλικών είναι τα άλατα των συμπλόκων διθειολενίων με μέταλλα (Ni, Pt, Pd κλπ). Τα άλατα αυτά έδωσαν πολλά αγώγιμα υλικά καθώς και ορισμένα υπεραγώγιμα.

Σ' αυτή την εργασία περιγράφεται η παρασκευή δύο παραγώγων του BEDT-TTF δηλ. του DMeOEDT-EDT-TTF και του BDMeOEDT-TTF και ενός υβριδίου των BEDT-TTF και BEDO-TTF δηλ. του DMeOEDT-EDT-TTF (Σχήμα 1). Οι δότες αυτοί και άλλοι που παρασκευάστηκαν παλαιότερα χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μερικών ριζικών αλάτων, επίσης παρασκευάστηκαν και μερικά άλατα βασισμένα σε

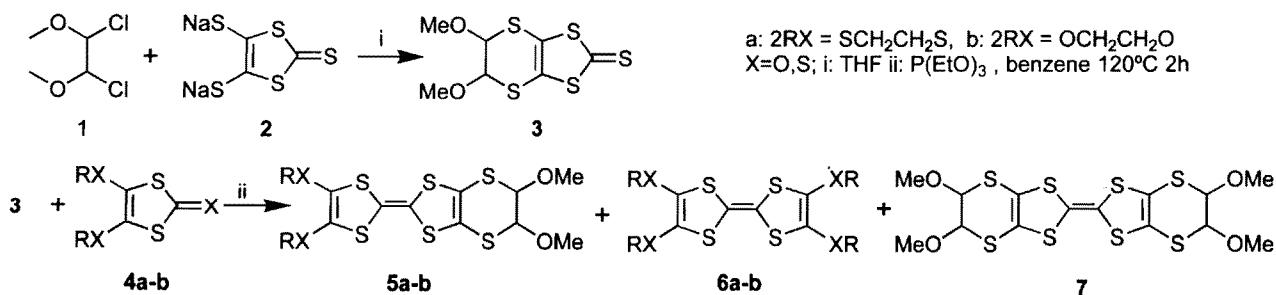
σύμπλοκα διθειολενίων. Τα άλατα αυτά μελετήθηκαν κυρίως ως προς την δομή και τη μεταβολή της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας



Σχήμα 1

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

Η σύνθεση των 5,6,5',6'-Τετραμεθόξυ-5,6,5',6'-τετραυδρο-[2,2']δι[1,3]διθειόλο [4,5-b][1,4] διθειουλιδένιο (BDMeOEDT-TTF), 5,6,-Διμεθόξυ-5,6,5',6'-τετραυδρο-[2,2'] δι [1,3] διθειόλο [4,5-b][1,4] διθειουλιδένιο (DMeOEDT-EDT-TTF) και 2-(5,6,-Διμεθόξυ-5,6-διυδρο-[1,3]διθειόλο[4,5-b][1,4]διθειουλιδεν)-5,6-διυδρο-[1,3]διθειόλο [4,5-b] [1,4] διοξίνη (DMeOEDT-EDO-TTF) έγινε σύμφωνα με το Σχήμα 2.



Σχήμα 2

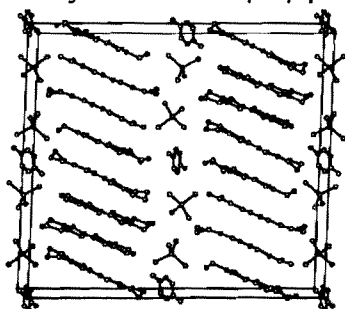
Σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το 1,2 διχλωρο 1,2 διμεθόξυ αιθάνιο³ που αντέδρασε με το άλας 2 σε THF για να δώσει την θειόνη 3. Σύζευξη της θειόνης 3 με τις θειόνες ή κετόνες 4α,β⁴ σε βενζόλιο παρουσία P(EtO)₃ έδωσε μίγμα συμμετρικών και ασύμμετρων προϊόντων που διαχωρίστηκαν με υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιώντας SiO₂ σαν υπόστρωμα και CH₂Cl₂ σαν διαλύτη εκλούσεως. Όλα τα προϊόντα ταυτοποιήθηκαν με NMR και χημική ανάλυση.

Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των νέων π-δοτών μετρήθηκαν καθώς και αυτό του BEDT-TTF για σύγκριση (Πιν. 1). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 όλοι οι νέοι δότες έχουν 2 αντιστρεπτές οξειδώσεις που αντιστοιχούν στο μονοκατιόν και στο δικατιόν με δυναμικά παραπλήσια του BEDT-TTF. Οξείδωση των νέων π-δοτών με Bu₄Ni₃ με χημική ή ηλεκτροχημική μέθοδο έδωσε μαύρα αγωγιμα κρύσταλλα.

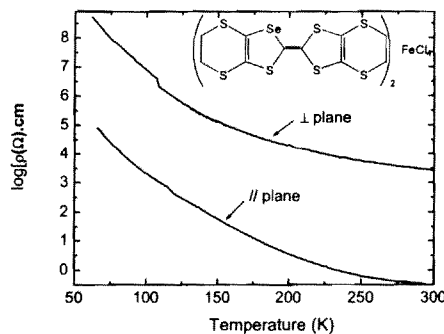
Πίνακας 1. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των νέων π-δοτών σε CH_2Cl_2 (V vs SCE 25 °C).

Μόριο	E_1	E_2	E_2-E_1
DMeOEDT- EDT-TTF	0,54	0,96	0,42
DMeOEDT-EDO-TTF	0,47	0,89	0,42
BDMeOEDT-TTF	0,55	0,96	0,41
BEDT-TTF	0,48	0,89	0,41

(BEDT-tTSF)₂FeCl₄. Παρασκευάστηκε με ηλεκτροκρυστάλλωση διαλύματος BEDT- tTSF και Bu₄NFeCl₄ σε C₆H₅Cl. Οι κρύσταλλοι του έχουν χρώμα μαύρο και σχήμα που μοιάζει με σανίδες. Η κρυσταλλική του δομή είναι παρόμοια με αυτή της λ μορφής του BEDT-TTF και αποτελείται από στρώματα π-δότη με φορτίο +0.5 που χωρίζονται από στρώματα του ανιόντος και διαλύτη (Σχήμα. 3α). Η κρυσταλλική του δομή είναι μονοκλινής και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας I2/A όπου $a = 35.218$ $b = 6.8061$ $c = 31.6473$ $\beta = 90.153^\circ$. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά σε όλες τις διαστάσεις με μεγάλη ανισοτροπία (>1000) στην εντός και εκτός επιπέδου αγωγιμότητα (Σχήμα 3β).



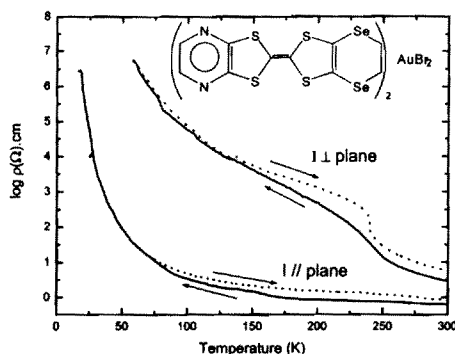
(α)



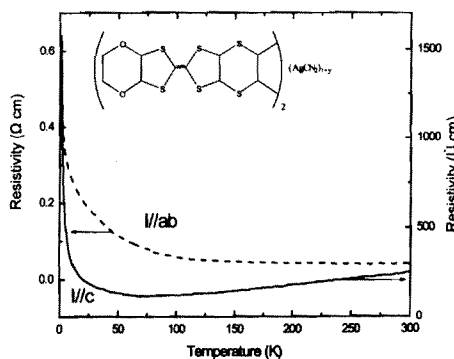
(β)

Σχήμα 3.: Κρυσταλλική δομή (α) και μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (β) του **(BEDT-tTSF)₂FeCl₄**.

(BEDT-tTSF)₂GaCl₄ Ηλεκτροκρυστάλλωση του BEDT-tTSF με Bu₄NGaCl₄ σε C₆H₅Cl έδωσε λεπτούς σαν βελόνες κρυστάλλους με παρόμοια δομή και αγωγιμότητα με αυτή του **(BEDT-tTSF)₂GaCl₄**.



(α)



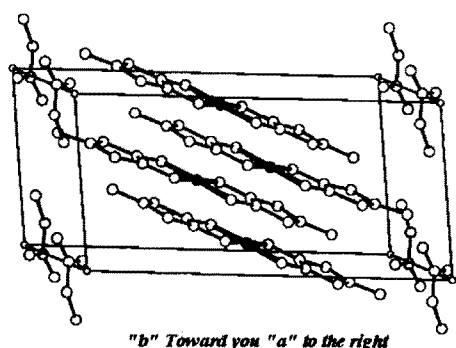
(β)

Σχήμα 4. Μεταβολή της ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας του **(P-EDS-TTF)₂AuBr₂** (α) και **(DMEDT-EDO-TTF)₂(AgCN)_{1+y}** (β)

(P-EDS-TTF)₂AuBr₂ Παρασκευάστηκε με ηλεκτροκρυστάλλωση του P-EDS-TTF με Bu₄NAuBr₂ σε CH₂Cl₂ και έδωσε τετράγωνους μαύρους κρυστάλλους, με ημιαγώγιμη συμπεριφορά παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο (Σχήμα 4α).

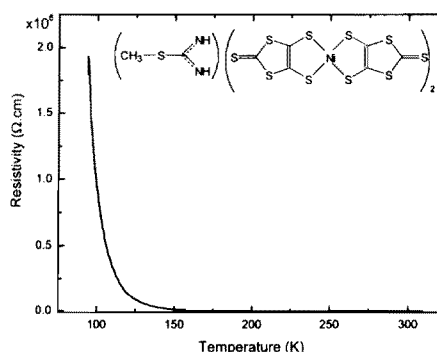
(DMEDT-EDO-TTF)₂(AgCN₂)_{1+y} Παρασκευάστηκε με ηλεκτροκρυστάλλωση του DMEDT-EDO-TTF με Bu₄NAgCN₂ σε CH₂Cl₂ και έδωσε τετράγωνους μαύρους κρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι του ανήκουν στην τ-μορφή και παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των αλάτων της τ-μορφής⁵. Έχει ημιαγώγιμη συμπεριφορά παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο με μεγάλη ανισοτροπία (Σχήμα 4β).

[CH₃SC(NH₂)] [Ni(dmit)₂]₂ Το άλας αυτό παρασκευάστηκε χημικά αλλά και με ηλεκτροκρυστάλλωση. Οι κρύσταλλοι του έχουν χρώμα μαύρο και σχήμα που μοιάζει με σανίδες. Η κρυσταλλική του δομή είναι τρικλινής και ανήκει στην ομάδα συμμετρίας P1 όπου a= 17,2608 b= 11,3923 c= 8,3027 α = 79,76° β = 84,37° γ = 77,57° (Σχήμα 5α). Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά μέχρι τους 130K όπου μετατρέπεται σε μονωτή (Σχήμα 5β). Παρασκευάστηκε επίσης το άλας **[CH₃SC(NH₂)] [Pt(dmit)₂]₂** με παρόμοιες ιδιότητες.



"b" Toward you "a" to the right

(α)



(β)

Σχήμα 5 Κρυσταλλική δομή (α) και μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (β) του **[CH₃SC(NH₂)] [Ni(dmit)₂]₂**

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 J. Ferraris, D.O. Cowan, V. V. Walatka and J. H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 94 3372 (1972)
- 2 G. C. Papavassiliou, A. Terzis and P. Delhaes, in <<Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers>>, Edited by H. S. Nalwa, John Wiley and Sons Ltd 1, 151 (1997); Proceedings of the latest International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM'2002), Shanghai China 29-June – 5 July 2002 published in Synth. Metals vol. 135-136 2003
- 3 H. Baganz and L. Domaschke, Chem. Ber. 91, 911 (1958)
- 4 G.C. Papavassiliou, J. S. Zambounis, and S. Y. Yiannopoulos, Chemica Scripta 27, 261 (1987); G.C. Papavassiliou, V. C. Kakousis, D. J. Lagouvardos and G. A. Mousdis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 181, 171 (1990)
- 5 G. C. Papavassiliou, in "TTF Chemistry" Edited by Jun-ichi Yamada and T. Sugimoto, Kadansha and Springer (2003), in press