Elektrochemische Untersuchungen von BEDT-TTF

Electrochemical Investigations of BEDT-TTF

Harald Müller[a,b], Heinz P. Fritz[a], Anton Lerf*[,b] und Jürgen O. Besenhard[c]

[a] Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
[b] Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung, Walther-Meissner-Straße 8, D-8046 Garching
[c] Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **44b**, 1199–1202 (1989); eingegangen am 9. Juni 1989

BEDT-TTF, Cyclic Voltammetry, Electrocrystallization

The electrochemistry of BEDT-TTF$^+$ was investigated by means of cyclic voltammetry in solvents most frequently used for the electrocrystallization of radical cations of this donor. It can be shown that the reversibility of redox reactions is decreasing with the scan rate, with a significant influence of solvent. The results presented allow conclusions about the mechanism of electrocrystallization.

Einleitung

Seit der Entdeckung von Supraleitfähigkeit des organischen Metalls β-[(BEDT-TTF)$_2$]I$_3$ bei Normaldruck [1] wurde beträchtliche Mühe auf die Suche nach weiteren supraleitenden Salzen dieses Donors verwendet [2]. Kürzlich erreichten diese Bestrebungen mit der Synthese von $\varkappa$-[(BEDT-TTF)$_2$]Cu(NCS)$_2$ [3], das mit einem $T_c = 10{,}4$ K die höchste Sprungtemperatur aller organischen Supraleiter aufweist, einen neuen Höhepunkt. Obwohl die anodische Elektrokristallisation die bevorzugte Synthese für derartige Verbindungen darstellt, ist über das elektrochemische Verhalten des ET in den verwendeten Lösungsmitteln nur wenig bekannt [4, 5].

Da die Abhängigkeit des Redoxverhaltens eines Stoffes vom Solvens hinreichend dokumentiert ist [6], haben wir die Elektrochemie des ET in den für die Elektrokristallisation gebräuchlichsten Lösungsmitteln mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Anhand der ermittelten Daten wird das Redoxverhalten des ET diskutiert, und es gelingen Rückschlüsse auf die Ergebnisse von Elektrokristallisationsversuchen.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Lerf.

\+ BEDT-TTF ist Bis-(ethylendithio)-tetrathiafulvalen oder ET ($C_{10}H_8S_8$).

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1000–1199/$ 01.00/0

Ergebnisse und Diskussion

Beim Elektrokristallisationsvorgang entstehen aus einem anodisch erzeugten Radikalkation des Donors (D) und dem Anion des verwendeten Leitsalzes Radikalkationsalze. Für das Verständnis dieses Vorganges sind Informationen über das Redoxpotential D/D^+, die Stabilität des erzeugten Radikalkations D^+ sowie das Verhalten des Anions X^- im gewählten Potentialbereich essentiell.

Im allgemeinen erfolgt die Elektrodenreaktion von TTF-Derivaten in zwei Einelektronenschritten. Das Substrat wird über das Mono- zum Dikation oxidiert, der Reduktionsprozeß erfolgt in umgekehrter Richtung [7].

$$D \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} D^+ \underset{+e^-}{\overset{-e^-}{\rightleftharpoons}} D^{2+} \qquad (1)$$

Abb. 1 sowie Tab. I zeigen die entsprechenden Cyclovoltammogramme (CV) bzw. Angaben zu den Oxidationspotentialen, deren Aufspaltung, sowie das Verhältnis von anodischen und kathodischen Spitzenströmen für ET.

Die mit ansteigendem Potential auftretenden Peaks A und B entsprechen der Oxidation zum Mono- bzw. Dikation, die korrespondierenden Reduktionspeaks sind mit C und D bezeichnet. Benutzt man die Aufspaltung $E = E_{pox} - E_{pred}$ (Aufspaltung der Signale A/D und B/C) sowie die Quotienten der Spitzenströme dieser Peakpaare als Kriterien für die Reversibilität [8], so läßt sich das Verhalten in allen Lösungsmitteln bei relativ hohen Vorschubgeschwin-

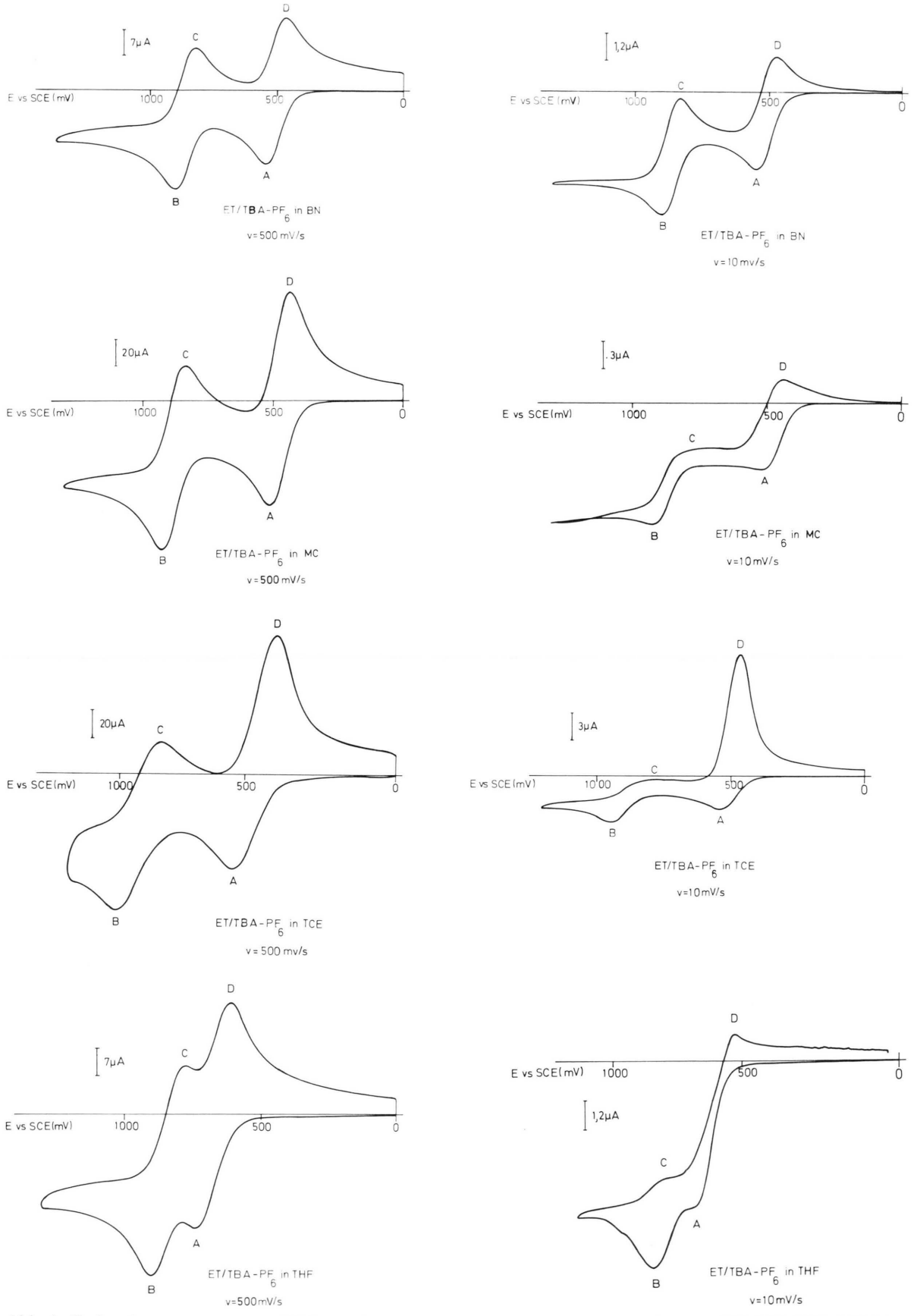

Abb. 1. Cyclovoltammogramme von ET in verschiedenen Lösungsmitteln (von oben nach unten: BN, MC, TCE, THF) bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (links: 500 mV/s; rechts: 10 mV/s).

Tab. I. Oxidationspotentiale sowie relative Verhältnisse der Stromhöhen und Aufspaltung der ersten anodischen und kathodischen Peakpotentiale von ET in verschiedenen Lösungsmitteln.

Elektrochemische Daten von ET (E/V *vs.* SCE v = 500 mV/s)				
Solvens	E_{pox_A}	E_{pox_B}	$E = E_{pox} - E_{pred}$	i_{pox_A}/i_{pred_D} [+]
BN	546	892	73	1
MC	520	932	80	1
TCE	555	1015	112	1
THF	740	868	120	1
Elektrochemische Daten von ET (E/V *vs.* SCE v = 10 mV/s)				
Solvens	E_{pox_A}	E_{pox_B}	$E = E_{pox} - E_{pred}$	i_{pox_A}/i_{pred_D} [+]
BN	545	895	77	1
MC	502	907	95	1
TCE	532	965	97	1,5
THF	740	877	110	1,5

[+] Quotient bestimmt nach [13].

digkeiten v (vgl. Abb. 1 links) als praktisch vollständig reversibel charakterisieren.

Ein Vergleich der beiden anodischen und kathodischen Spitzenströme zeigt außerdem, daß ET in zwei Einelektronenschritten oxidiert und reduziert wird. Die bekannte, außergewöhnlich hohe Stabilität der Radikalkationen von Tetrathiafulvalenen läßt ein derartiges Verhalten erwarten [9, 10].

Die Kurvenformen der Cyclovoltammogramme in Benzonitril (BN), Methylenchlorid (MC) und 1,1,2-Trichlorethan (TCE) ähneln sich bei großem v, während der auffallend geringe Abstand der Signale A/B und C/D in Tetrahydrofuran (THF) wahrscheinlich einem Solvenseffekt zuzuschreiben ist, der auf unterschiedlicher Stabilisierung der Kationen beruht und für TTF-Systeme in diesem Lösungsmittel typisch zu sein scheint [11].

Bei kleinem v hingegen (vgl. Abb. 1 rechts) ändern sich die Kurvenformen drastisch. Nur in BN ist das Redoxverhalten noch als reversibel anzusprechen; in allen anderen Lösungsmitteln, insbesondere in TCE und THF, deuten das Verschwinden oder die deutliche Verkleinerung des Peaks C bei gleichzeitiger Vergrößerung des Peaks D auf das Auftreten von Folgereaktionen hin [8, 12].

Da sich das Verhältnis der Spitzenströme ip_A bzw. ip_B wenig oder nicht ändert, muß auch bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten die Oxidation des neutralen Substrats zum Dikation ET^{2+} in zwei aufeinanderfolgenden Einelektronenschritten ablaufen. Das Dikation geht also offensichtlich eine Folgereaktion ein, lediglich in BN besitzt es außergewöhnliche Stabilität.

Es ist plausibel, als Folgereaktion eine Komproportionierung mit dem in großem Überschuß vorhandenen neutralen Substrat anzunehmen:

$$ET^{2+} + ET \rightarrow 2\,ET^{+} \qquad (2)$$

Das Anwachsen des kathodischen Spitzenstromes ip_D entspricht dieser Komproportionierung, da somit mehr reduzierbares ET^+ entsteht. Die markante Form des Peaks D in TCE (vgl. Abb. 1 rechts) deutet auf die Abscheidung eines unlöslichen und leitenden Belages von gebildeten Radikalspezies hin. Aufgrund der bekannten elektronischen Leitfähigkeit kristalliner ET-Salze (= 1–50 S/cm) kann die Reduktion zu neutralem ET in fester Phase erfolgen, zum anderen bewirkt die Vergrößerung der Elektrodenoberfläche einen erhöhten Stromfluß, was zum Anwachsen des Signals D führt. Für die üblicherweise galvanostatisch bei geringer Stromdichte ausgeführte Elektrokristallisation ist das Redoxpotential ET/ET^+ von besonderem Interesse, da es sich an der Elektrode einstellt. Zu seiner genaueren Charakterisierung wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen, deren Umkehrpotential E zu etwa +100 mV zum anodischen Signal A gewählt wurde [13].

Als Maß für die Reversibilität diente wiederum das Verhältnis der anodischen und kathodischen Spitzenströme. In allen untersuchten Lösungsmitteln konnte reversibles Verhalten festgestellt werden (d. h. $ip_{ox_A}/ip_{ox_B} = 1$), erst bei $v < 10$ mV/s wird der Quotient geringfügig größer als 1, was wohl auf Konvektionseffekte zurückzuführen ist.

Dennoch ist es plausibel, eine langsame Adduktbildung (Stabilisierung) des gebildeten Monokations ET^+ mit neutralem ET anzunehmen (3), wie sie schon früher bei Radikalkationen aromatischer Systeme beobachtet wurde [14]:

$$ET^{+} + ET \rightleftharpoons ET_2^{+} \qquad (3)$$

Eine solche Deutung steht mit allen bisher diskutierten Resultaten durchaus im Einklang, da sich eine sehr langsame Folgereaktion dieser Art innerhalb der Zeitskala der durchgeführten Versuche wenig bemerkbar macht [12]. Darüber hinaus spricht auch die Stöchiometrie $(ET)_2PF_6$ des bei Elektrokristallisationsversuchen in den untersuchten Solventien isolierten Salzes für eine derartige Reaktion [15]. In diesem Zusammenhang ist es wichtig darauf

hinzuweisen, daß diese Schlußfolgerungen nur im Fall oxidationsstabiler Anionen (PF_6^-, AsF_6^- u. a.) gerechtfertigt sind.

Von uns durchgeführte Versuche [16] zeigen in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren [5], daß bei der Elektrokristallisation von $(ET)_xI_y$-Salzen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel eine konkurrierende Oxidation des Leitsalzes auftreten kann. Dabei freigesetztes elementares Iod vermag seinerseits den Donor chemisch zu den entsprechenden Radikalkationsalzen zu oxidieren. Auch im Fall der Elektrokristallisation mit dem SCN^--Ion zur Darstellung von $(ET)_2SCN$ [16] läßt sich trotz unterschiedlicher Redoxpotentiale von Donor und Gegenion die Beteiligung chemischer Oxidation (Freisetzung von Thiocyanogen) eindeutig nachweisen. Da das Auftreten derartiger Konkurrenzreaktionen immer eine (drastische) Verschlechterung der Kristallqualität – und damit auch der Supraleitfähigkeit – zur Folge hat, ist es notwendig, die Elektrochemie des Donors *und* des Gegenions zu bedenken, um möglichen Komplikationen begegnen zu können.

Experimentelles

ET wurde nach [17] synthetisiert, zweimal aus $CHCl_3$ p. a. umkristallisiert und bei 30 °C/10^{-3} Torr getrocknet. Als Leitsalz wurde Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBA-PF_6) (p. A. Merck) verwendet; vor Gebrauch wurde die Substanz 24 h bei 10^{-4} Torr/100 °C getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel Benzonitril, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und 1,1,2-Trichlorethan wurden nach üblichen Methoden vorbereitet [18].

Cyclovoltammetrie

Als Arbeits- und Gegenelektrode dienten ein Pt-Draht (∅ 0,1 mm, Länge 4 mm) und ein Pt-Drahtnetz, das die Arbeitselektrode in 5 mm Abstand zylindrisch umgab.

Als Referenzelektrode diente eine gesättigte, wäßrige Kalomelelektrode (SCE), die durch ein mit Elektrolytlösung gefülltes Zwischenstück vom Arbeitselektrodenraum abgetrennt war. Das Leitsalz wurde jeweils in einer Konzentration von 0,1 mol/l, ET in einer Konzentration von 10^{-3} mol/l eingesetzt.

Alle Versuche wurden unter Schutzgas (Ar) durchgeführt.

[1] E. B. Yagubskij, I. F. Schegolev, V. N. Laukhin, P. A. Konovich, M. V. Kartsovnik, A. V. Zvarykina und L. J. Buravov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., Pis'ma Red. **39,** 15 (1984).

[2] a) J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Cobbs, L. N. Hall, K. D. Carlson und G. W. Crabtree, Inorg. Chem. **23,** 2558 (1984); b) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita und W. Saski, Chem. Lett. **1987,** 507.

[3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto und J. Tanaka, Chem. Lett. **1988,** 55.

[4] H. Endres, M. Hiller, H. J. Keller, K. Bender, E. Gogu, I. Heinen und D. Schweitzer, Z. Naturforsch. **40b,** 102 (1985).

[5] S. Sakura, H. Imai, H. Anzai und T. Moriya, Bull. Chem. Soc. Jpn. **61,** 3181 (1988).

[6] V. Gutmann, The Donor-Acceptor-Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, New York (1978).

[7] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garett und N. D. Canfield, J. Am. Chem. Soc. **93,** 2258 (1971).

[8] D. S. Polcyn und I. Shain, Anal. Chem. **38,** 370 (1966).

[9] S. Hünig, H. Schlaf, G. Kisslich und D. Scheutzow, Tetrahedron Lett. **1969,** 2271.

[10] F. Wudl, G. H. Smith und E. J. Hufnagel, Chem. Commun. **1971,** 1453.

[11] M. Lamache und R. Najeans, Electrochim. Acta **29,** 273 (1984).

[12] R. S. Nicholson und I. Shain, Anal. Chem. **36,** 706 (1964).

[13] R. S. Nicholson, Anal. Chem. **38,** 1406 (1966).

[14] H. P. Fritz, H. Gebauer, P. Friedrich, P. Ecker, R. Artes und U. Schubert, Z. Naturforsch. **33b,** 498 (1978).

[15] Elektrokristallisationsversuche wurden in allen untersuchten Lösungsmitteln durchgeführt (ET: 1 mmol/l; TBA-PF_6: 10 mmol/l; I = 1,5–5 μA/cm^2); allerdings konnten nur in THF und TCE kristalline Produkte der Stöchiometrie $(ET)_2PF_6$ erhalten werden.

[16] Diplomarbeit H. Müller, TU München (1987).

[17] M. Mizuno, A. Garito und M. P. Cava, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1978,** 18.

[18] C. K. Mann, in A. Bard (Herausg.): Electroanalytical Chemistry, Bd. III, S. 57ff., Marcel Dekker, New York (1969).