

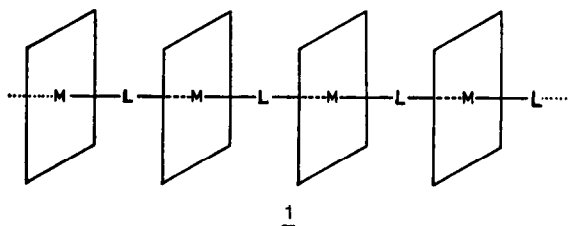


LEITFÄHIGKEIT DOTIERTER
 (μ-1,4-DIISOCYANOBENZOL)PHTHALOCYANINATOEISEN(II)-VERBINDUNGEN

Uwe Keppeler, Otto Schneider, Werner Stöffler und Michael Hanack*
 Institut für Organische Chemie
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen / West-Germany

Abstract: Conductivity of doped (μ-1,4-diisocyanobenzene)phthalocyaninatoiron(II)-compounds. - The (μ-1,4-diisocyanobenzene)-phthalocyaninatoiron(II)-compounds 2a, 3a, 5a and 6a are doped with iodine leading to air stable powders which are stable up to 100°C. They were characterized by elemental analyses, TGA/DTA, IR-, resonance Raman- and ⁵⁷Fe-Mössbauer spectroscopy. Increasing dopant levels result in higher electronic conductivities up to 10⁻² S/cm and in decreasing activation energies.

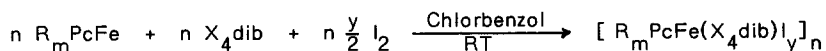
Polymere verbrückte, macrocyclische Metallkomplexe 1  = Phthalocyaninato (Pc²⁻), Tetra-
 benzporphinato, Tetraphenylporphinato, Tetraaza[14]annulenato, M = Fe, Ru, Co, Cr, Mn und L =
 z.B. Pyrazin (pyz), 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol (dib), Cyanid, Rhodanid stellen eine neue
 Klasse von Verbindungen dar, die wir systematisch in bezug auf ihre Eignung als organische Leiter
 untersuchen¹⁾. Wir berichten hier über die Dotierung von (μ-1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninato-
 eisen(II)-Verbindungen [R_mPcFeX₄dib]_n 1 ( = R_mPc, m = 8, R = H, Me; m = 16, R = Cl; L =
 X₄dib, X = H, Me, Cl) mit Iod, die Charakterisierung der dotierten Verbindungen und die Messun-
 gen ihrer Leitfähigkeiten.



Analog zur Synthese des 1,4-Diisocyanobenzolpolymers $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ 2a^{1e)} werden die Polymeren $[\text{Me}_8\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ 3a, $[\text{Cl}_{16}\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ 4a, $[\text{PcFe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ 5a und $[\text{PcFe}(\text{Cl}_4\text{dib})]_n$ 6a durch Umsetzung von peripher substituierten Phthalocyaninatoeisen(II) R_mPcFe ($m = 8, \text{R} = \text{Me}; m = 16, \text{R} = \text{Cl}$) bzw. PcFe mit dib bzw. dem entsprechenden substituierten Brückenliganden X_4dib ($\text{X} = \text{Me}; \text{Cl}$) hergestellt. 3a - 6a werden durch TG/DTA, Elementaranalyse, IR-, FIR-, UV/VIS- und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert²⁾.

Die Polymeren 2a, 3a, 5a und 6a lassen sich in einfacher Weise mit Iod dotieren, wobei stabile Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{R}_m\text{PcFe}(\text{X}_4\text{dib})\text{I}_y]_n$ mit einem je nach eingesetztem Polymeren verschiedenen maximalem Iodgehalt entstehen. Eine Iodaufnahme über die angegebene maximale Stöchiometrie führt nicht zu stabilen Verbindungen (Tabelle 1). Das perchlorierte Polymer 4a läßt sich nicht dotieren.

Die Dotierung kann durch Verreiben des Polymers mit einer abgewogenen Menge Iod unter Benzolzusatz durchgeführt werden. Anschließend wird das Produkt im N_2 -Strom bei $70 - 80^\circ\text{C}$ getrocknet (Methode 1). Die Dotierung kann auch simultan zur Polymerisation erfolgen. Dazu wird der Metallmacrocyclus R_mPcFe mit dem Brückenliganden X_4dib in Gegenwart von Iod in Chlorbenzol bei Raumtemperatur zum dotierten Polymer umgesetzt (Methode 2):



Es werden jeweils blauschwarze bis schwarze Pulver erhalten. Der Dotierungsgrad y wird zusätzlich elementaranalytisch bestimmt.

TG-Messungen ergeben, daß die maximal dotierten Polymeren 2c, 3c, 5c und 6c bis 100°C stabil sind; oberhalb dieser Temperatur wird das Iod thermisch abgespalten. Der Dotierungsprozeß ist reversibel, durch Extraktion mit Benzol läßt sich das Iod vollständig entfernen. Dabei werden, wie die IR-Spektren zeigen, die ursprünglichen Polymeren zurückerhalten.

Die Resonanz-Ramanspektren von $[\text{PcFe}(\text{dib})\text{I}_y]_n$ und $[\text{Me}_8\text{Pc}(\text{dib})\text{I}_y]_n$ ³⁾ zeigen für y zwischen 0.4 und 0.9 Banden bei ~ 113 und $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$, die für I_3^- und I_5^- charakteristisch sind⁵⁾.

Die Dotierung der Polymeren 2a, 3a, 5a und 6a durch Iod besteht bevorzugt in einem Oxidationsprozeß des Macrocyclus. Darauf deuten folgende zusätzliche Daten:

Die IR-Spektren aller dotierten Polymeren 2b,c, 3b,c, 5b,c, 6b,c zeigen mit steigendem Iodgehalt Bandenverbreiterung, überlagert von einer elektronischen Absorption an.

Die Oxidation des Macrocyclus in den Polymeren 2c, 3c, 5c, 6c mit maximalem Iodgehalt resultiert in einer charakteristischen Verschiebung der NC-Valenzschwingung bis zu 28 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen (Tab. 1) im Vergleich zu den nichtdotierten Verbindungen 2a, 3a, 5a, 6a. Elektronenanziehende Substituenten im Macrocyclus, wie z.B. in 4a, zeigen im Vergleich mit 2a bereits im undotierten Polymer einen ähnlichen Effekt (Tab. 1).

Tabelle 1. Elektrische Leitfähigkeiten σ , Aktivierungsenergien und NC-Valenzschwingungen der (μ -1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen 2a - 6a und der nach Methode 1 dotierten Verbindungen 2b,c - 6b,c.

		σ_{RT} [a] [S/cm]	E_a [b] [eV]	$\nu_{N\equiv C}$ [cm ⁻¹]
<u>2a</u>	[PcFe(dib)] _n	2·10 ⁻⁵	0.25 ^c	2102
<u>2b</u>	[PcFe(dib)I _{1.4}] _n	7·10 ⁻³	0.14	2110
<u>2c</u>	[PcFe(dib)I _{3.0}] _n	3·10 ⁻²	0.10	2124
<u>3a</u>	[Me ₈ PcFe(dib)] _n	4·10 ⁻⁴	0.22	2098
<u>3b</u>	[Me ₈ PcFe(dib)I _{2.7}] _n	1·10 ⁻²	0.12	2098 2122sh
<u>3c</u>	[Me ₈ PcFe(dib)I _{3.6}] _n	3·10 ⁻²	0.11	2098 2126sh
<u>4a</u>	[Cl ₁₆ PcFe(dib)] _n	3·10 ⁻¹¹	-	2122
<u>5a</u>	[PcFe(Me ₄ dib)] _n	1·10 ⁻⁷	-	2092
<u>5b</u>	[PcFe(Me ₄ dib)I _{1.5}] _n	1·10 ⁻³	0.17	2100
<u>5c</u>	[PcFe(Me ₄ dib)I _{3.0}] _n	2·10 ⁻²	0.14	2112
<u>6a</u>	[PcFe(Cl ₄ dib)] _n	4·10 ⁻⁶	-	2058
<u>6b</u>	[PcFe(Cl ₄ dib)I _{0.5}] _n	6·10 ⁻⁴	0.21	2067
<u>6c</u>	[PcFe(Cl ₄ dib)I _{2.6}] _n	6·10 ⁻²	0.13	2073

[a] Die Messung der spezifischen elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeit erfolgte an Pulverpreßlingen nach der 4-Kontakt-Methode (van der Pauw-Technik) bei einem Druck von 10⁸ Pa bei Raumtemperatur.

[b] Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurden zwischen 80 - 300°K durchgeführt. Die scheinbare Aktivierungsenergie E_a wurde zwischen 250 - 330°K nach $\sigma_T = \sigma_0 \cdot e^{-(E_a/kT)}$ bestimmt.

[c] Die durchschnittliche E_a im Temperaturbereich 150 - 250°K beträgt 0.17 eV.

Die Messungen der Mößbauer-Spektren bei Raumtemperatur an [PcFe(Me₄dib)I_y]_n verschiedenen Dotierungsgrades ergaben für das dotierte wie das undotierte Polymer die gleiche Isomeriever-schiebung und eine durch Iodeinlagerung wenig unterschiedliche Quadrupolaufspaltung. Damit wird die Hexakoordination des Eisens bestätigt und zusätzlich gezeigt, daß die Polymerstruktur auch in der dotierten Form erhalten bleibt.

Wie Tabelle 1 zeigt, bewirkt die Dotierung in Abhängigkeit vom Iodgehalt einen Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen im Vergleich zu den entsprechenden nichtdotierten Polymeren. Die Leitfähigkeiten der nach Methode 1 und Methode 2 dotierten Produkte unterscheiden sich hierbei nicht merklich. Bei maximaler Iodaufnahme werden etwa einheitlich Leitfähigkeiten um $\sigma_{RT} = 2-6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ gefunden. Signifikante Substituenteneinflüsse im Macrocyclus oder im Brückenliganden auf die maximal erreichbaren Leitfähigkeiten werden nicht beobachtet. Diese, sowie die experimentell bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien E_a (Tab. 1) liegen damit trotz des vergleichsweise großen Abstandes der Macrocyclen in den hier beschriebenen 1,4-Diisocyanobenzolpolymeren ($\sim 1190 \text{ pm}$) in der gleichen Größe wie die von dotierten $[\text{PcMO}]_n$ -Verbindungen ($M = \text{Si, Ge}$) mit Interringabständen von $\sim 330 \text{ pm}^4$). Anders als bei $[\text{PcMO}]_n$ scheint damit bei den hier beschriebenen Verbindungen 2a - 6a, wie auch beim $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n^5$, der Interringabstand nicht der entscheidende Faktor für die nach Dotierung erreichbare maximale Leitfähigkeit zu sein.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unterstützt.

Literatur und Anmerkungen

- 1) a) M. Hanack, W. Kobel, J. Koch, J. Metz, O. Schneider, H.-J. Schulze, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 96, (1983) 263;
 b) M. Hanack, Chimia 37, (1983) 238;
 c) J. Metz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc. 105, (1983) 828;
 d) O. Schneider, M. Hanack, Z. Naturforsch. 39b, (1984) 265;
 e) O. Schneider, M. Hanack, Chem. Ber. 116, (1983) 2088.
- 2) U. Keppeler, O. Schneider, M. Hanack, Manuskript in Vorbereitung.
- 3) Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. T.J. Marks, Northwestern University, Evanston, USA, durchgeführt.
- 4) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch (Jr.), C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 105, (1983) 1551.
- 5) B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, L.H. Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 106, (1984) 000.

(Received in Germany 4 May 1984)