

# Polymere organische Metallkomplexe als organische Leiter\*

Michael Hanack

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen.  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen / West-Germany

## Abstract

After a short introduction into the field of organic conductors giving as examples stacked charge-transfer complexes and doped polyenes, polymeric macrocyclic metal complexes as organic conductors are discussed in more detail: Beside iodine doped phthalocyaninato-IVB-metalloxanes  $[R_4PcMO]_n$  ( $R = H, tBu$ ) which show conductivities up to  $1.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , the synthesis and characterization of polymeric macrocyclic transition metal complexes shown in fig. 4 with  $M = Fe, Co$  and  $Ru$  are described. The stacked arrangement of such polymers is achieved by bridging ligands  $L$  which can be linked to the central transition metal atom e.g. by two coordinative bonds (type b-polymer) or by one coordinative and one  $\sigma$ -bond (type c-polymer).

Numerous examples are described for the type b-polymers e.g.  $[PcML]_n$ ,  $M = Fe, Co, Ru$ ;  $L = pyz, dib$  (fig. 6), which show conductivities up to  $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  after doping with iodine.

Type c-polymers are synthesized using the cyano group as the bridging ligand: The preparation and characterization of ( $\mu$ -cyano)-phthalocyaninatometal(III),  $[PcMCN]_n$  is reported (fig. 7). With  $M = Co^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  conductivities up to  $10^{-2}$  were found without doping.

Chemiker und Physiker beschäftigen sich neuerdings zunehmend auch mit einer physikalischen Eigenschaft organischer Verbindungen, die lange Zeit vernachlässigt wurde: der elektrischen Leitfähigkeit. Während die meisten organischen Materialien nur sehr geringe spezifische elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma$  aufweisen, sie liegen bei Zimmertemperatur vorwiegend unterhalb  $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ \*\*, ist es in den letzten Jahren gelungen, organische Verbindungen zu synthetisieren, die auch höhere, in manchen Fällen sogar metallische Leitfähigkeit zeigen.

Schicken wir voraus: Die meisten organischen Leiter haben anisotrope Eigenschaften. Während in Metallen die für den elektrischen Ladungstransport verantwortlichen Elektronen in allen Raumrichtungen frei beweglich sind (Metallkristalle besitzen einen isotropen Aufbau), finden die Elektronen in organischen Molekülkristallen in den drei Raumrichtungen unterschiedlich strukturierte molekulare Bausteine vor. Die freien Elektronen in organischen Verbindungen, die meist durch chemische Methoden erzeugt werden müssen, wandern damit bevorzugt in einer Raumrichtung. Der oft für diese Verbindungsklasse verwendete Begriff «eindimensionale Leiter» trägt sowohl der Tatsache Rechnung, dass die organischen Leiter aus parallelen Ketten oder stapelförmig angeordneten Molekülen bestehen, als auch, dass der Ladungstrans-

port in einer Vorzugsrichtung um den Faktor  $10^2$  bis  $10^5$  besser ist, als in den anderen beiden Raumrichtungen.

Ob ein Verbindungstyp den elektrischen Strom leitet, wird nicht nur von seiner chemischen Konstitution, sondern auch von seinen makroskopischen und morphologischen Eigenschaften bestimmt werden. Ladungsträger in organischen Leitern haben im allgemeinen eine weniger hohe Beweglichkeit als in Metallen, da die Einzelmoleküle im Kristallverband nur durch relativ schwache van der Waals-Bindungskräfte untereinander verbunden sind.

Es gibt eine Reihe relevanter Gründe, warum dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet von vielen Chemikern und Physikern mit grosser Intensität bearbeitet wird. Dazu einige Beispiele: Leitende plastische Polymere, besonders solche hoher thermischer Stabilität, wären von grossem wirtschaftlichem und technischem Interesse. Schon geringe Leitfähigkeiten bei Kunststoffen könnten die dringend benötigten antistatischen Eigenschaften bei Textilien, Bodenbelägen und vergleichbaren Materialien hervorrufen. Derartige Kunststoffe könnten auch für eine elektromagnetische Abschirmung von Computeranlagen verwendet werden. Polymere organische Schichten werden bereits für integrierte Schaltungen, Mikroschaltungen und nichtkorrodierende Elektroden verwendet. Erwähnt seien die photoleitfähigen organischen Verbindungen, die in der Reproduktionstechnik eine zunehmende Bedeutung erlangen, sowie die potentiellen Einsatzgebiete von organischen Leitern bei photovoltaischen Elementen und in Brennstoffzellen. Organische Leiter könnten überall dort eingesetzt werden, wo das hohe Gewicht von Metallen ihren Ersatz durch organische Leiter attraktiv erscheinen lässt: So konnten z.B. in neuerer Zeit Batterien mit organischen Leitern als Elektroden entwickelt werden [1].

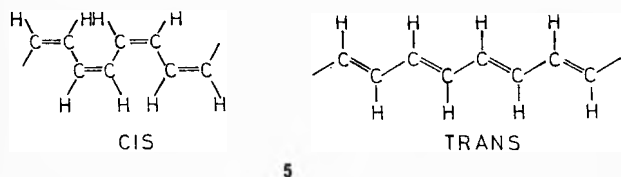
Die in den letzten Jahren sehr verstärkte Forschungstätigkeit über organische Leiter wurde nicht zuletzt durch ein anderes, attraktives Ziel angeregt, nämlich durch das von *W.A. Little* vorgeschlagene strukturelle Konzept eines organischen Supraleiters. Little nahm an, dass bestimmte organische Strukturen nicht nur metallische Leitfähigkeit, sondern Supraleitfähigkeit bei höheren Temperaturen, vielleicht sogar bei Zimmertemperatur, als die bisher bekannten anorganischen Supraleiter zeigen könnten [2]. Die Littlesche Modellverbindung in ihrer ursprünglichen Form gilt heute als nicht realisierbar. Jedoch ist es gelungen, organische Charge-Transfer-Komplexe zu synthetisieren, die zwischen 1 und 3 K Supraleitfähigkeit zeigen.

\* Nach einem Vortrag, gehalten am 8. März 1983 vor der Chemischen Gesellschaft in Fribourg (CH). Eingang des Manuskriptes: 24. April 1983.

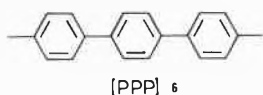
\*\*  $S$  (Siemens) =  $\Omega^{-1}$



(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> zeigt bei 12 kbar Druck keinen Isolatorübergang und wird bei 1.4 K supraleitend, (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> zeigt sogar ohne Druck unterhalb 1.5 K Supraleitfähigkeit [7].

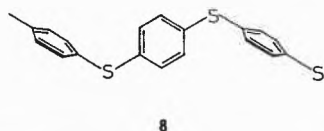
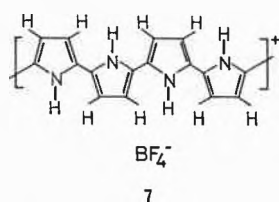


Der wichtigste Vertreter leitfähiger konjugierter Polymere ist das Polyacetylen (PA) (5), das nach *H. Shirakawa* teilkristallin durch *Ziegler-Natta*-Polymerisation aus gasförmigem Acetylen hergestellt wird [8]. Es bildet silbrige dehnbare Folien. PA kommt in der cis- und der trans-Konfiguration vor, wobei sich die cis-Form durch Tempern in die trans-Form umlagern lässt. Cis-PA zeigt eine Leitfähigkeit von  $10^{-9}$  S·cm<sup>-1</sup> bei Zimmertemperatur, während für trans-PA bis zu  $4.5 \cdot 10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup> gemessen wurde. Polyacetylen lässt sich mit Halogeniden der fünften Hauptgruppe, z.B. AsF<sub>5</sub> oder mit Halogenen dotieren, wobei die Raumtemperaturleitfähigkeit bis auf etwa  $10^3$  S·cm<sup>-1</sup> ansteigt [9]. Die schwarz-metallisch glänzenden Polymeren sind jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich und geben das Dotierungsmittel unter Verringerung der Leitfähigkeit wieder ab.



Weiterhin seien das Poly-p-phenylen (PPP) (6) sowie das Polypyrrol (PP) (7) genannt. 6 zeigt nach der Dotierung mit Arsenpentafluorid metallische Leitfähigkeit ( $\sigma_{RT} = 150$  S·cm<sup>-1</sup>) [10]. PP (7), ein thermisch stabiles Polymer, entsteht durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrol mit BF<sub>4</sub><sup>-</sup> als Gegenion. Es zeigt Leitfähigkeiten bis zu 100 S·cm<sup>-1</sup> [11].

Auch nichtkonjugierte Polymere können nach Dotierung elektrische Leitfähigkeiten zeigen. Hier sei als

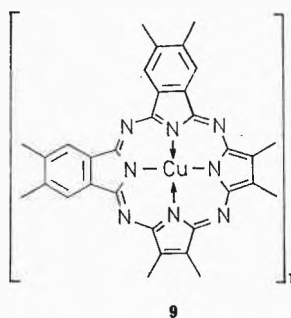


Beispiel das Poly-p-phenylensulfid (PPS) (8) herausgegriffen, das mit  $\sigma_{RT} = 10^{-16}$  S·cm<sup>-1</sup> ein Isolator ist. Nach Dotierung mit Arsenpentafluorid steigt die Leitfähigkeit von 8 um 16 Zehnerpotenzen auf 1 S·cm<sup>-1</sup> [12].

### Polymere makrocyclische Metallkomplexe

Organische Leiter auf der Basis von metallorganischen Verbindungen gewinnen in letzter Zeit mehr an Bedeutung.

Metallkomplexe können z.B. flächenvernetzte Polymere oder Polymere mit Stapelanordnung bilden. Von den flächenvernetzten Polymeren sei hier nur das Polyphthalocyaninatokupfer (9) genannt, das gegenüber dem monomeren Phthalocyaninatokupfer eine Leitfähigkeitssteigerung von 10 Größenordnungen zeigt.



Besonderes Interesse haben in jüngster Zeit polymere makrocyclische Metallkomplexe mit stapelförmigem Aufbau erlangt.

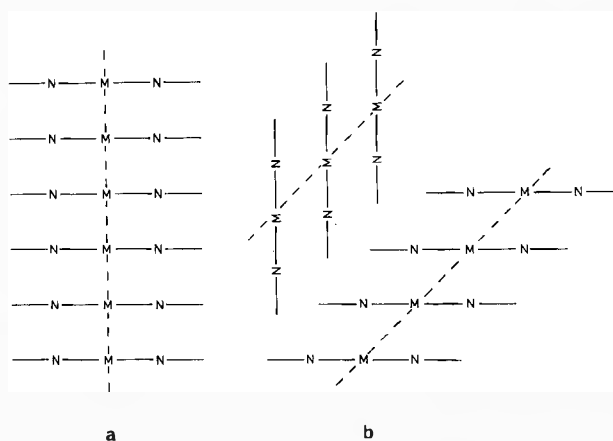


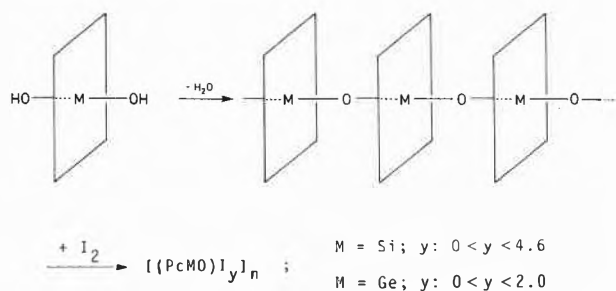
Abb. 2: Stapelanordnungen planarer Metallmakrocyclen.

Bekannt sind Metallmakrocyclen, die in einer stapelförmigen Anordnung mit Metall-Metall-Kontakt kristallisieren. Metallmakrocyclen, z.B. Phthalocyaninatometalle kristallisieren jedoch nur selten in der in Abb. 2a gezeigten Stapelanordnung. Meist wird die in Abb. 2b dargestellte Packung beobachtet (sie entspricht schematisch der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Modifikation), die für eine Überlappung der Orbitale und damit für die

Ausbildung eines Leitungsbandes durch  $\pi$ - $\pi$ -Überlappung weniger günstig ist. Für die in Abb. 2a gezeigte stapelförmige Anordnung der Metallmakrocyclen im Kristallverband gibt es nur wenige Beispiele. Ein Vertreter wäre das Phthalocyaninatoblei(II) in seiner monoklinen Modifikation [13], das bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von  $10^{-4}$  S.cm $^{-1}$  parallel zur Stapelachse zeigt [14]. Phthalocyaninatonicke(II), Tetrabenzporphyrinatonicke(II) und Dihydrodibenzotetraazacyclotetradecinatonicke(II) kristallisieren nicht dotiert in der in Abb. 2b dargestellten Form und sind Isolatoren. Die entsprechenden dotierten Verbindungen hingegen bilden 2a analoge Stapelstrukturen und zeigen deutlich höhere Leitfähigkeiten ( $10^2$ - $10^3$  S.cm $^{-1}$ ) [15].

Während die Bildung dieser Kolumnarstruktur keiner synthetischen Kontrolle unterliegt, können stapelförmige, quasi-eindimensionale Anordnungen der Metallmakrocyclen gezielt durch Verknüpfung der zentralen Metallatome über Brückenliganden erreicht werden. Die schon von Kenney erhaltenen Phthalocyaninato-IVB-metalloxane zeigen undotiert Pulverleitfähigkeiten von  $3 \cdot 10^{-7}$  S.cm $^{-1}$  (M = Si) und  $10^{-9}$  S.cm $^{-1}$  (M = Ge) [16]. Wie T.J. Marks zum ersten Mal gezeigt hat, werden nach Dotierung mit Iod bei Raumtemperatur stabile mikrokristalline Pulver der Zusammensetzung  $[(PcMO)I_y]_n$  erhalten, die, in Abhängigkeit vom Iodgehalt, Leitfähigkeiten bis 1.4 S.cm $^{-1}$  (für M = Si) und 0.1 S.cm $^{-1}$  (für M = Ge) aufweisen [17] (Schema 1). Bei der Dotierung entstehen als Gegenionen  $I_3^-$  und  $I_5^-$ .

Schema 1



Axial zu Polymeren verbrückte Metallphthalocyanine  $[PcMX]_n$  wurden auch für M = Al, Ga, Cr und für X = F beschrieben. Nach Dotierung mit Iod steigt auch bei diesen Systemen die Leitfähigkeit um 5-8 Grössenordnungen auf etwa 1 S.cm $^{-1}$  an [18]. Sowohl die sauerstoff- als auch die fluorüberbrückten Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Wie wir gezeigt haben, können durch Einführung geeigneter Substituenten R (R = C(CH $_3$ ) $_3$ , Si(CH $_3$ ) $_3$ ) in die Peripherie des Phthalocyaninringes die entsprechenden sauerstoffverbrückten Polymeren in organischen Lösungsmitteln löslich gemacht werden. Die polymeren  $\mu$ -oxo-Tetra-t-butylphthalocyaninato-

metall(IVB)-derivate **10** und **11** lassen sich durch thermische Kondensation der entsprechenden tetrasubstituierten monomeren Dihydroxophthalocyaninatometall(IVB)verbindungen gewinnen. Die gute Löslichkeit dieser Metalloxane erlaubt eine homogene Reaktion mit dem Dotierungsmittel ( $I_2$ ). Tabelle 1 zeigt die elektrischen Leitfähigkeiten der undotierten und dotierten Metalloxane [19].

Tabelle 1: Raumtemperaturdunkelleitfähigkeiten  $\sigma_{RT}$  der peripher substituiereten Phthalocyaninatometalloxane  $[R_4PcMO]_n$  vor und nach Dotierung mit Iod.

nicht dotiert	$\sigma_{RT}$ [S.cm $^{-1}$ ]* (2 kbar)	dotiert	$\sigma_{RT}$ [S.cm $^{-1}$ ]** (1 kbar)
$[(t-Bu)_4PcSiO]_n$ <b>10</b>	$2 \times 10^{-7}$	$\{[(t-Bu)_4PcSiO]I_2\}$	$2 \times 10^{-3}$
$[(t-Bu)_4PcGeO]_n$ <b>11</b>	$3 \times 10^{-11}$	$\{[(t-Bu)_4PcGeO]I_2\}$	$2 \times 10^{-4}$
$[(tms)_4PcGeO]_n$	$6 \times 10^{-11}$	$\{[(tms)_4PcGeO]I_2\}$	$2 \times 10^{-4}$

\* 2-Kontakt-Methode

\*\* 4-Kontakt-Methode

In den genannten polymeren Phthalocyaninatometalloxanen werden die Makrocyclen durch die oxidative Dotierung in die entsprechenden Radikalkationen überführt: die Elektronenleitung erfolgt durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung über die parallel angeordneten Makrocyclen. Die Brückenliganden O oder F sind an dem Leitungsvorgang nicht beteiligt, sie dienen nur zur Fixierung der eindimensional stapelförmigen Anordnung [20].

Neben Sauerstoff kann auch Schwefel als Brückenligand zum Aufbau von Phthalocyaninatometallpolymeren verwendet werden. Phthalocyaninato( $\mu$ -thio)germanium  $[PcGeS]_n$  lässt sich aus  $PcGe(OH)_2$  durch Umsetzung mit  $H_2S$  unter Druck gewinnen. Durch Dotierung mit Iod werden jedoch die Ge-S-Bindungen gespalten und damit die polymere Struktur zerstört [21].

Anstelle der IVB-Elemente Si und Ge haben wir zum ersten Mal Übergangsmetalle als zentrale Metallatome des Makrocyclen verwendet. Zum Aufbau der Polymerstruktur wurden lineare Brückenliganden eingesetzt, welche delokaliserbare  $\pi$ -Elektronen enthalten. Durch die Kombination eines Übergangsmetallmakrocyclen mit diesen Brückenliganden sollte erreicht werden, dass der Leitungsweg der Elektronen entlang der zentralen Achse des Polymeren erfolgen kann.

Für den Aufbau dieser Polymeren besteht eine grosse Variationsbreite. Variiert wurde zunächst der Makrocyclen: Neben dem Phthalocyanin ( $PcH_2$ ), dem Tetrabenzporphyrin ( $TBP_H_2$ ) und dem Dihydrodibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulen ( $H_2taa$ ) sind das Tetraphenylporphyrin ( $TPPH_2$ ) und das Hemiporphyrin ( $HpH_2$ ) verwendet worden (Abb. 3).

In diese Makrocyclen wurden als zentrale Metallatome solche Übergangsmetalle eingeführt, die eine Hexakoordination bei oktaedrischer Anordnung bevor-

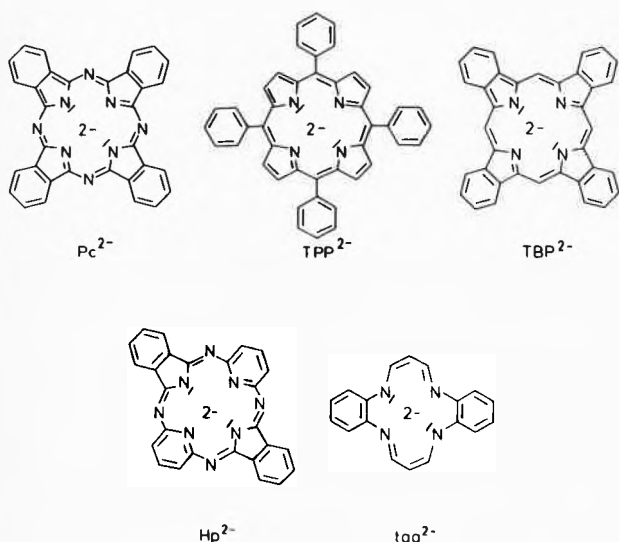


Abb. 3: Strukturen der Dianionen planarer, macrocyclischer Systeme.

zugen, z.B. Fe, Ru, Co, Mn und Cr. Der Brückenligand L kann auf verschiedene Weise an das zentrale Metallatom des Makrocyclus gebunden sein (vgl. Abb. 4):

a: durch zwei  $\sigma$ -Bindungen

b: durch zwei koordinative Bindungen

c: durch eine  $\sigma$ - und eine koordinative Bindung.

Bei der Besprechung der Polymeren des Typs a - c in Abb. 4 beschränken wir uns hier auf solche, die  $Pc^{2-}$  und  $taa^{2-}$  als Makrocyclus enthalten.

a: Polymere mit zwei  $\sigma$ -Bindungen vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus (Abb. 4a).

Als Brückenligand bietet sich hier das Acetylididion ( $C\equiv C^{2-}$ ) an. Nach EHMO-Berechnungen ist für die Modellverbindung mit dem Tetraazaporphinato-system ( $TAP^{2-}$ ) als Makrocyclus,  $Fe^{2+}$  als Zentralatom und dem Acetylididion  $C^{2-}$  als Brückenliganden aufgrund eines nur teilweise besetzten Leitfähigkeitsbandes bereits ohne Dotierung metallische Leitfähigkeit zu erwarten [22].

Phthalocyaninato-IVB-Polymere des Typs  $[PcMC\equiv C]_n$  für  $M = Si, Ge$  und die entsprechenden löslichen, peripher substituierten Derivate  $[R_4PcMC\equiv C]_n$  konnten für  $R = t-Bu; M = Ge, Sn$  und für  $R = Si(CH_3)_3; M = Ge$  als stabile Verbindungen synthetisiert werden [19a, 23a]. Sie zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren  $R_4PcM(C\equiv CR)_2$  keine signifikante Steigerung der Leitfähigkeit.

Die Darstellung von Phthalocyaninatoübergangsmetallpolymeren mit  $C^{2-}$  als Brückenliganden stösst auf grosse Schwierigkeiten. Schon die Monomeren  $Li_2[PcFe(C\equiv CR)_2] \times n THF$  ( $R = C_6H_5, t-Bu$ ) sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich [23b]. Das Polymer  $[Li_2(PcFeC\equiv C)]_n$  konnte bisher nicht dargestellt werden.

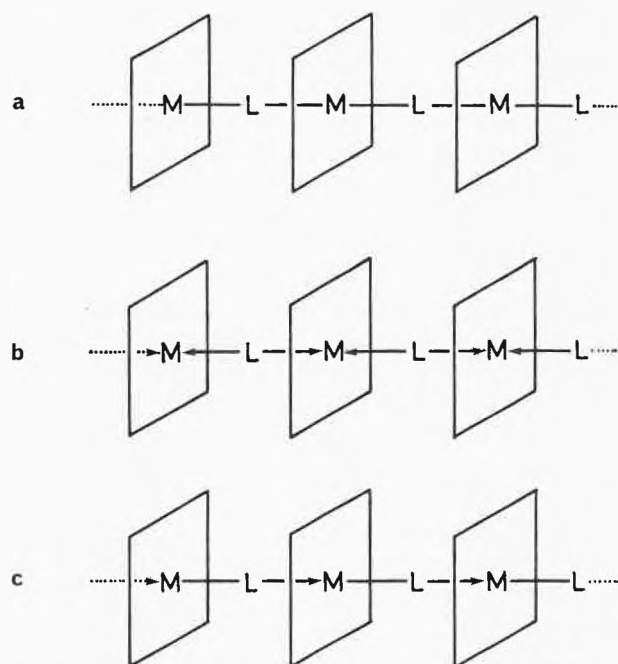


Abb. 4: Bindungsmöglichkeiten zwischen Metall und Brückenligand (s. Text).

b: Polymere mit zwei koordinativen Bindungen vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus (Abb. 4b).

Im Gegensatz zu dem unter a) geschilderten Polymertyp lassen sich Polymere mit zwei koordinativen Bindungen vom Brückenliganden zu benachbarten Übergangsmetallatomen als stabile Verbindungen gewinnen. Als lineare,  $\pi$ -Elektronen enthaltende bidentate Brückenliganden bieten sich das Pyrazin (pyz), das 4,4'-Bipyridin (bpy) und das 1,4-Diisocyanobenzol (dib) an. Mit diesen Brückenliganden wurden Polymere mit  $PcM, Mtaa, TPPM, TBPM$  und  $HpM$  als Makrocyclen und Fe, Ru und Co als zentrale Metallatome hergestellt.

Die Darstellung und Charakterisierung dieser Koordinationspolymeren seien am Phthalocyaninato( $\mu$ -pyrazin)eisen(II) näher erläutert:  $PcFe$  reagiert mit einem Überschuss Pyrazin in der Schmelze zum monomeren bisaxialen  $PcFe(pyrazin)_2$  (Abb. 5).

Durch Umsetzung von  $PcFe$  mit Pyrazin in Chlorbenzol bei  $135^\circ C$ , aber auch durch Abspaltung von einem Molekül Pyrazin aus dem monomeren  $PcFe(pyrazin)_2$

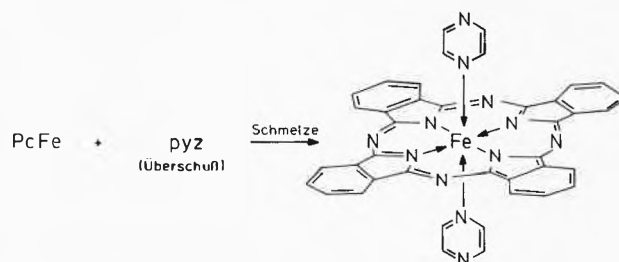


Abb. 5: Darstellung von Phthalocyaninobis(pyrazin)eisen(II).

wird das Koordinationspolymer  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  (**12**) erhalten (Abb. 6). **12** ist bis  $\sim 240^\circ\text{C}$  stabil (TG/DTA-Messungen), seine polymere Struktur wurde durch IR-, UV/VIS- und durch Mössbauer-Spektroskopie sowie durch magnetische Messungen (die Verbindung ist diamagnetisch) bewiesen [24]. Aus IR-Untersuchungen konnte ein Polymerisationsgrad  $n > 20$  abgeleitet werden [25]. **12** zeigt bereits ohne gezielte Dotierung eine Leitfähigkeit von  $\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur mit einer Aktivierungsenergie von 0.40 eV (Pulverpresslinge). Die Leitfähigkeit von **12** ist  $\sim 10^6$ mal höher als die des monomeren  $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ .

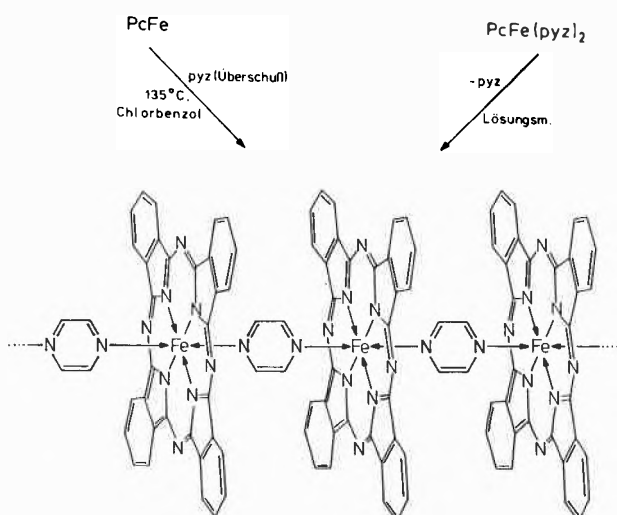


Abb. 6: Synthese des polymeren Phthalocyaninato( $\mu$ -pyrazin)eisen(II) (**12**).

Die Leitfähigkeit ändert sich nicht signifikant, wenn der Phthalocyaninring in den peripheren Positionen durch Alkylgruppen substituiert wird [26].

Durch Umsetzung von  $\text{PcFe}$  mit dib oder bpy wurden die entsprechenden Polymeren  $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$  (**13**) und  $[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$  (**14**) erhalten. Die Leitfähigkeit von **13** liegt mit  $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  im selben Bereich wie die von **12**, obwohl der Abstand der Pc-Ringe in **13**  $\sim 1150 \text{ pm}$  im Vergleich zu  $\sim 700 \text{ pm}$  bei **12** beträgt [27]. In beiden Fällen ist eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der Makrocyclen innerhalb einer Polymerkette auszuschliessen.

Diese Daten werden als Hinweis darauf gewertet, dass in den Polymeren **12** und **13** die Leitfähigkeit entlang der zentralen Achse erfolgt. Dafür sprechen auch die folgenden Ergebnisse:  $\text{PcFe}$  reagiert mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) in der Schmelze unter Bildung des monomeren  $\text{PcFe}(\text{dabco})_2$  oder in einem Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ) unter Bildung des Polymeren  $[\text{PcFe}(\text{dabco})]_n$  (**15**). Im Gegensatz zu **12** und **13** enthält der Brückenligand in **15** keine  $\pi$ -Elektronen. Seine Leitfähigkeit liegt mit  $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  um 3 Größenordnungen niedriger als die von **12** bzw. **13** und unterscheidet sich praktisch nicht von der Leitfähigkeit

des monomeren  $\text{PcFe}(\text{dabco})_2$  ( $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [28].

Ausser Fe wurden auch Co und Ru als zentrale Metallatome verwendet und die entsprechenden Pyrazinpolymeren  $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$  (**16**) und  $[\text{PcRu}(\text{pyz})]_n$  (**17**) hergestellt [29,30].  $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$  (**16**) zeigt mit  $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  eine um 3 Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit als  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  (**12**). Dies wird auf den im Vergleich zu  $\text{Fe-N}_{\text{pyz}}$  grösseren  $\text{Co-N}_{\text{pyz}}$ -Abstand zurückgeführt [31]. Die Raumtemperaturleitfähigkeit von **17** übersteigt die von **12** nicht.

Koordinationspolymere mit Pyrazin als Brückenligand konnten auch mit  $\text{TPPH}_2$ ,  $\text{HpH}_2$  und  $\text{H}_2\text{taa}$  als Macrocyclen erhalten werden. Während die Leitfähigkeiten von  $[\text{TPPFe}(\text{pyz})]_n$  und  $[\text{HpFe}(\text{pyz})]_n$  nur bei  $\sim 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  liegen [32,33], zeigt das leicht zugängliche  $[\text{Fetaa}(\text{pyz})]_n$  (**18**) ohne gezielte Dotierung die gleiche Leitfähigkeit wie die Polymeren **12**, **13** und **17** [34]. Der Phthalocyaninring in den Koordinationspolymeren kann, wie dieses Ergebnis zeigt, durch andere, stabile planare Makrocyclen wie z.B. durch das  $\text{H}_2\text{taa}$  ersetzt werden. Nichtplanare Makrocyclen wie das  $\text{TPPH}_2$  oder das  $\text{HpH}_2$  erscheinen weniger günstig.

Wenn als Brückenligand das s-Tetrazin (tz) verwendet wird, lässt sich die Leitfähigkeit des Phthalocyaninatometall-Koordinationspolymeren deutlich steigern.  $[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$  (**19**), aus  $\text{PcFe}$  durch Reaktion mit Tetrazin in Chlorbenzol zugänglich, zeigt mit  $\sigma_{\text{RT}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  die höchste, bisher gemessene Pulverleitfähigkeit von Koordinationspolymeren des Typs **b** (s. Abb. 4b) [35].

Die bisher besprochenen nichtdotierten Koordinationspolymeren **12**, **13** und **17** lassen sich, wie die weiter oben beschriebenen Polymeren  $[\text{R}_4\text{PcMO}]_n$  bzw.  $[\text{PcMF}]_n$  ebenfalls oxidativ, z.B. mit Iod dotieren, wobei die Leitfähigkeit mit zunehmendem Iodgehalt ansteigt. Dabei entstehen Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{PcMLI}_y]_n$ , die sich gegenüber den nichtdotierten Polymeren durch beträchtliche Leitfähigkeitssteigerungen auszeichnen.

Am Beispiel des  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$  (**12**) sei die Dotierung der Koordinationspolymeren erläutert: Die Dotierung von **12** kann heterogen erfolgen, wobei das Polymer **12** direkt mit Iod umgesetzt wird oder homogen, wobei das Monomer  $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$  in Gegenwart von Iod gleichzeitig polymerisiert und dotiert wird.

Nach beiden Verfahren werden Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_y]_n$  erhalten, wobei unabhängig von der Dotierungsmethode der maximal erreichte Iodgehalt bei  $y = 2.6$  liegt. Die höchste gemessene Leitfähigkeit einer homogen dotierten Probe von **12** liegt bei  $\sigma_{\text{RT}} = 0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung ergibt eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als für  $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$ . Die dunkelblauen bis schwarzen mikrokristallinen Pulver sind luftstabil. Die Polymerstruktur wird, wie durch Mössbauer-Spektren festgestellt werden konnte, bei

Dotierung nicht zerstört. Durch Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde  $I_5^-$  als Gegenion nachgewiesen. Nach thermogravimetrischen Untersuchungen ist  $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_y]_n$  bis  $120^\circ$  stabil, zwischen  $120$  und  $200^\circ\text{C}$  wird Iod abgespalten, wobei undotiertes **12** zurückbleibt [36].

*c: Polymere mit einer  $\sigma$ - und einer koordinativen Bindung vom Brückenliganden zum zentralen Metallatom des Makrocyclus.*

Im Gegensatz zu den Typ-a-Polymeren mit zwei  $\sigma$ -Bindungen zum Metallmakrocyclus erwarteten wir von diesem Polymertyp höhere Stabilitäten. Als ein möglicher Brückenligand kam die mit dem Acetylid-dianion  $\text{C}_2^{2-}$  isoelektronische  $\text{CN}^-$ -Gruppe in Frage. Verwendet wurde zunächst das Cobalt als zentrales Metallatom und wiederum  $\text{Pc}^{2-}$  als Makrocyclus. Ein möglicher Syntheseweg für das in Abb. 7 ( $\text{M} = \text{Co}^{3+}$ ) gezeigte Polymer besteht in dem Ersatz eines axialen Anions  $\text{X}^-$  durch  $\text{CN}^-$  in einer Phthalocyaninatocobaltverbindung  $\text{PcCoX}$ , wobei direkt das gewünschte  $[\text{PcCoCN}]_n$  (**20**) entstehen könnte. Dieser Reaktionsweg konnte jedoch nicht realisiert werden. Die in der Literatur beschriebene Synthese von  $\text{PcCoCl}$  ergab die peripher chlorierte Verbindung  $\text{ClPcCo}$  [31].

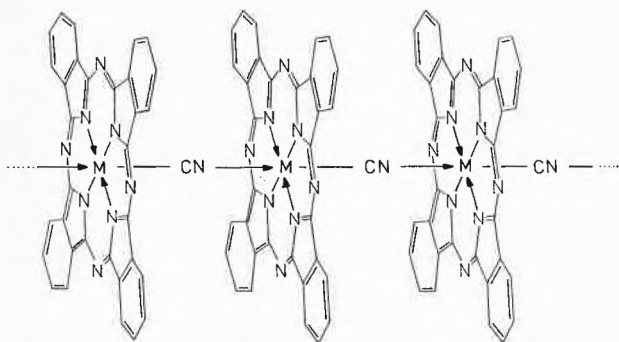


Abb. 7: Polymere cyanidverbrückte Phthalocyaninatometall-Komplexe.

**20:**  $\text{M} = \text{Co}^{3+}$   
**23:**  $\text{M} = \text{Fe}^{3+}$

Ein geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung des polymeren  $\mu$ -Cyano(phthalocyaninato)cobalt(III) (**20**) ist dagegen das Dichloro(phthalocyaninato)cobalt(III),  $\text{PcCoCl}_2$  (**21**), das in Ethanol mit einem Überschuss von Natrium- oder Kaliumcyanid in das lösliche  $\text{M}[\text{PcCo}(\text{CN})_2]$  (**22**) ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) übergeht. **22** kann auch durch Umsetzung von  $\text{PcCo}$  mit Natriumcyanid unter gleichzeitiger Oxidation mit Luftsauerstoff erhalten werden. **22** reagiert in Wasser beim Kochen unter Abspaltung von  $\text{MCN}$  wobei das Polymer  $[\text{PcCoCN}]_n$  (**20**) direkt erhalten wird (Abb. 7).

Die polymere Struktur von **20** wurde durch IR- und FIR-Spektroskopie, magnetische und thermogravimetrische Messungen gesichert [37].  $[\text{PcCoCN}]_n$  (**20**)

zeigt eine hohe Leitfähigkeit; ohne gezielte Dotierung wird bei Zimmertemperatur bereits  $\sigma_{\text{RT}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  gemessen, ein Wert, der mit den dotierten  $\mu$ -Oxo-,  $\mu$ -Fluoropolymeren und den Phthalocyaninato( $\mu$ -pyrazin)-eisen-Verbindungen vergleichbar ist. Bei der Umsetzung von  $[\text{PcCoCN}]_n$  (**20**) mit Basen ( $\text{L}'$ ) wie z.B. Pyridin, Piperidin oder *n*-Butylamin, entstehen monomere Komplexe der Zusammensetzung  $\text{PcCo}(\text{CN})\text{L}'$ , deren Leitfähigkeiten um 6 - 10 Zehnerpotenzen geringer sind als die des Polymeren **20** [37].

Anders als bei  $\text{Co}^{3+}$  ist das Chloro(phthalocyaninato)-eisen(III),  $\text{PcFeCl}$ , bekannt und kann direkt mit KCN in wässriger Lösung zum  $[\text{PcFeCN}]_n$  (**23**) umgesetzt werden [35]. **23** entsteht auch aus  $\text{PcFe}$  mit einem Überschuss von KCN in wässriger Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft, wodurch das Eisen zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert wird. **23** zeigt mit  $\sigma_{\text{RT}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  eine dem  $[\text{PcCoCN}]_n$  vergleichbare Leitfähigkeit.

Die hier geschilderten eigenen Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Für Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes danke ich den Herrn Drs. *J. Metz* und *O. Schneider*.

#### Literatur

- 1 *P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Mol. Cryst. Liq. Cryst. **83**, 1341 (1982).
- 2 *W.A. Little:* Phys. Rev. *A* **134**, 1416 (1964).
- 3 Eine umfassende Zusammenstellung neuester Ergebnisse findet man in Mol. Cryst. Liq. Cryst. **79**, 85, 86 (1982).
- 4 *G.A. Thomas et al.:* Phys. Rev. *B* **13**, 5105 (1976).
- 5 *S. Etemad:* Phys. Rev. *B* **13**, 2254 (1976).
- 6 *D. Jerome et al.:* J. Phys. Lett. **41**, 295 (1980); *D. Jerome, M. Ribault und K. Bechgaard:* New Sci. **1980**, 104.
- 7 *K. Bechgaard et al.:* J. Am. Chem. Soc. **103**, 2240 (1981).
- 8 *H. Shirakawa und S. Ikeda:* Polymer *J.* **2**, 231 (1971).
- 9 *A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Synth. Met. **1**, 101 (1980); *P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid und A.J. Heeger:* Chem. Commun. **1979**, 594; *S.C. Gau et al.:* *ibid.* **1979**, 662.
- 10 *W.L. Shacklette et al.:* Synth. Met. **1**, 307 (1980).
- 11 *K.K. Kanazawa et al.:* Synth. Met. **1**, 329 (1980).
- 12 *J.F. Rabolt et al.:* Chem. Commun. **1980**, 347.
- 13 *K. Ukei:* Acta Cryst. *B* **29**, 2290 (1973).
- 14 *Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto und H. Kuroda:* Acta Cryst. *B* **38**, 766 (1982).
- 15 a) *M. Hunziker, B. Hilti und G. Rihs:* Helv. Chim. Acta **64**, 82 (1981).  
b) *J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen und B.M. Hoffman:* Struct. & Bond. **50**, 1 (1982).  
c) *T.J. Marks und D.W. Kalina* in «Extended Linear Chain Compounds», Hrsg. J.S. Miller, Bd. 1, S. 197, Plenum Press, New York 1982.
- 16 a) *A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny und M.E. Kenney:* Inorg. Chem. **9**, 1445 (1970).  
b) *G. Meyer und D. Wöhrle:* Mater. Sci. *VII*, 265 (1981).
- 17 *K.F. Schoch (Jr.), B.R. Kundalkar und T.J. Marks:* J. Am. Chem. Soc. **101**, 7071 (1979).
- 18 *P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne und M.E. Kenney:* J. Macromol. Sci.-Chem. *A16*, 299 (1981).
- 19 a) *M. Hanack, J. Metz und G. Pawlowski:* Chem. Ber. **115**, 2836 (1982).  
b) *J. Metz, G. Pawlowski und M. Hanack:* Z. Naturforsch. *38b*, 378 (1983).

- c) *M. Hanack, J. Metz und G. Pawlowski*: DE 3119392 A1 15.5.81.
- 20 *T.J. Marks*: Sixth International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Freiburg 1982.
- 21 *K. Fischer und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 1860 (1983).
- 22 *F.F. Seelig*: Z. Naturforsch. 34a, 983 (1979).
- 23 a) *M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski und L.R. Subramanian*: J. Organomet. Chem. 204, 315 (1981).  
b) *H.J. Schulze und M. Hanack*: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 24 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem. 92, 391 (1980); Int. Ed. 19, 392 (1980).
- 25 *J. Metz, O. Schneider und M. Hanack*: Spectrochim. Acta 38A, 1265 (1982).
- 26 *O. Schneider*: Dissertation, Tübingen 1983.
- 27 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem. Suppl. 1982, 41.
- 28 *O. Schneider und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 2088 (1983).
- 29 *J. Metz und M. Hanack*: Nouv. J. Chim. 5, 541 (1981).
- 30 *W. Kobel und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 31 *J. Metz*: Dissertation, Tübingen 1983.
- 32 *M. Mezger und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 33 *A. Datz und M. Hanack*: unveröffentlicht.
- 34 *J. Koch und M. Hanack*: Chem. Ber. 116, 2109 (1983).
- 35 *O. Schneider und M. Hanack*: Angew. Chem., im Druck.
- 36 *B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks und L.H. Schwartz*: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 37 *J. Metz und M. Hanack*: J. Am. Chem. Soc. 105, 828 (1983).