

- [12] F. Beck, *Pure Appl. Chem.* 5 (1974) 111.  
 [13] G. Mengoli, M. M. Musiani, M. Fleischmann, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 285.  
 [14] S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Chem. Lett.* 1985, 531.  
 [15] P. Audebert, G. Bidan, *Synth. Met.* 15 (1986) 9.  
 [16] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, J. I. Castillo, J. A. Logan in R. B. Seymour (Hrsg.): *Conductive Polymers*, Plenum Press, New York 1981, S. 149.

## Abbildung von Sauerstoff-Leerstellen in supraleitendem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ durch hochauflösende Elektronenmikroskopie\*\*

Von Dong Tang, Wuzong Zhou und John M. Thomas\*

Neueste Untersuchungen durch hochauflösende Pulverdiffraktometrie<sup>[1,2]</sup> geben Hinweise darauf, daß beim Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , dessen Kristallstruktur mit der Perowskitstruktur eng verwandt ist, die Sauerstoff-Leerstellen das Bestreben haben, sich in einer Vorzugsrichtung zu orientieren. Man nimmt an, daß die Anordnung der Leerstellen in der *ab*-Ebene so ist, daß ebene  $\text{CuO}_4$ -Gruppen eindimensionale Ketten bilden, die parallel zur *b*-Achse laufen (Abb. 1). Auch die hochauflösende Elektronenmikroskopie wurde herangezogen, um die Fragen bezüglich der Ordnung der Sauerstoff-Leerstellen zu klären<sup>[3,4]</sup>, jedoch konnte wegen der mit dieser Methode verbundenen Besonderheiten (siehe unten) keine endgültige Klarheit darüber gewonnen werden, welcher Art diese Leerstellen vorzugsweise sind. Hier werden Ergebnisse umfangreicher Berechnungen, bei denen die „Multislice-Methode“ benutzt wurde, um die Mehrfachstreuung der Elektronen zu berücksichtigen, und dazugehörige Abbildungen mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie vorgestellt, die stark das Strukturmodell stützen, das erst kürzlich vorgeschlagen wurde<sup>[2]</sup>. Insbesondere konnten wir zeigen, daß unter bestimmten, gut definierten Abbildungsbedingungen, Probendicke 60 bis 80 Å, Defokuseinstellung zwischen +600 und –1800 Å und einer Auflösung, die nahe bei 2.0 Å liegt, die Ordnung der Sauerstoff-Leerstellen experimentell ermittelt werden kann. Abbildungen, bei denen man entweder längs der Zonenachse [010] oder [100] blickt, zeigen direkte Hinweise auf die Ausrichtung der

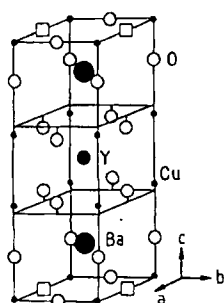


Abb. 1. Darstellung der idealisierten Struktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ; die Sauerstoff-Leerstellen sind durch □ gekennzeichnet.

[\*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. Dong Tang [\*], Dr. Wuzong Zhou [\*]  
 Davy Faraday Research Laboratory,  
 The Royal Institution of Great Britain  
 21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)

[\*] Zweite Adresse:  
 Department of Physical Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken der Royal Society für ein Elizabeth Scholarship, das es einem von uns (D. T.) ermöglichte, vom Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, nach London und Cambridge zu kommen. Die Arbeit wurde ferner von den Universitäten Fudan und Cambridge (Unterstützung für W. Z.) und dem SERC gefördert.

Leerstellen; Abbildungen längs [001] und [110] lassen diese nicht erkennen. Solche Leerstellen sind entscheidend wichtig im Zusammenhang mit vorgeschlagenen<sup>[2,5]</sup> Erklärungen der Supraleitung dieser Mischoxide.

Die Strukturbestimmungen für den Hochtemperatursupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  durch Röntgenstrahl- und Neutronenbeugung oder durch hochauflösende Elektronenmikroskopie lassen wenig Unsicherheit bezüglich der Lage der Kationen in der Elementarzelle (Abb. 1). Die Anordnung der Anionen-Leerstellen im Sauerstoff-Teilgitter ist jedoch schwieriger zu bestimmen. Obwohl es Umstände geben kann, unter denen das Vorhandensein oder die Abwesenheit leichter Atome unzweideutig festgestellt werden kann, entweder aus Überstrukturen<sup>[6,7]</sup> der Elektronenbeugungsmuster oder durch spezielle Bedingungen bei der hochauflösenden Abbildung<sup>[8]</sup>, ist es doch keine leichte Aufgabe, die Art und Weise der Anordnung von leichten Atomen oder Leerstellen elektronenmikroskopisch eindeutig herauszufinden. Wir haben das gegenwärtig als gültig angenommene Strukturmodell geprüft, indem wir die von uns beobachteten Bilder (Abbildungsbedingungen siehe <sup>[9]</sup>) mit den Ergebnissen aus einigen hundert Bildsimulationsrechnungen verglichen haben, die einen weiten Bereich der Beobachtungsbedingungen berücksichtigen.

Die hochauflösende Elektronenmikroskopie kann zur Zeit eine Punkt-zu-Punkt-Auflösung von besser als 1.6 Å erreichen. Es gibt aber keine Möglichkeit, aus den projizierten Abbildungen der relativ dicht gepackten Strukturen strukturelle Feinheiten unmittelbar abzulesen. Der Grund hierfür wurde ausführlich beschrieben<sup>[10,11]</sup>. Eine der Hauptursachen liegt in der Mehrfachstreuung der Elektronenwellen, so daß sogar mit für Elektronen idealen Linsen die Strukturinformation, die in die Gaußsche Bildebene übertragen wird, eine verwickelte Überlagerungserscheinung ist, die unter den üblichen Umständen noch darüber hinaus durch Linsenfehler und durch Wechselwirkungen beeinflusst wird, die keine Beugung sind, die aber auftreten, wenn monochromatische Elektronenwellen die Probe durchlaufen. Glücklicherweise steht eine gut bewährte Methode – das Multislice-Verfahren – zur Berechnung von Bildern zur Verfügung. Es zeigt sich, daß in Abhängigkeit von dem vermuteten strukturellen Merkmal in der Probe, das man sichtbar machen möchte, eine spezifische Abbildungsbedingung, sozusagen ein geeignetes „Fenster der Abbildungsbedingungen“, mit Hilfe der numerischen Rechnung gefunden werden kann. Auf diese Weise findet man<sup>[12]</sup>, daß eher eine geringere (weniger gebeugte Strahlen) als eine höhere Auflösung günstig ist, wenn man austauschbare Kationen, z. B. in zeolithischen Katalysatoren, lokalisieren möchte.

Die  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben wurden freundlicherweise von Dr. W. Y. Liang vom Cavendish Laboratory der Universität Cambridge zur Verfügung gestellt. Die Art der Präparation, die Zusammensetzung der Probe, die supraleitenden Eigenschaften ( $T_c \approx 93$  K;  $\Delta T_c \approx 1$  K) dieses Materials und unsere elektronenmikroskopischen und rechnerischen Verfahrensweisen sind beschrieben<sup>[9]</sup>. Wir haben die Atomkoordinaten benutzt, die von David et al.<sup>[2]</sup> angegeben wurden, und haben damit die Abbildungen errechnet, wie sie mit Blickrichtung entlang der Hauptsymmetrierichtungen entstehen. Die Probendicke wurde systematisch bis auf 120 Å erhöht, der Linsendefokus reichte von 400 bis –2300 Å und die Bildauflösung wurde von 1.90 bis 2.40 Å variiert. Die Beschleunigungsspannung betrug stets 200 keV.

Es ist nicht überraschend, daß für dünne Proben die berechneten projizierten Bilder der Struktur, die in einer Linie ausgerichtete Leerstellen enthält, für eine Auflösung

von 1.90 Å keine Unterschiede zwischen der Projektion längs [010] und derjenigen längs [100] zeigen. Jedoch bei einer Dicke von 80 Å beginnen signifikante Unterschiede zwischen den [010]- und [100]-Projektionen (siehe Abb. 2) hervorzutreten. Dagegen liefern Abbildungen längs [001] und [110] keine Information über Sauerstoff-Leerstellen. Wenn alle Besetzungsfaktoren für Sauerstoff für die vier Positionen in der *ab*-Ebene gleichermaßen auf 0.5 gesetzt werden, werden die Unterschiede zwischen den Bildern längs der [010]- und [100]-Richtung stark verringert.

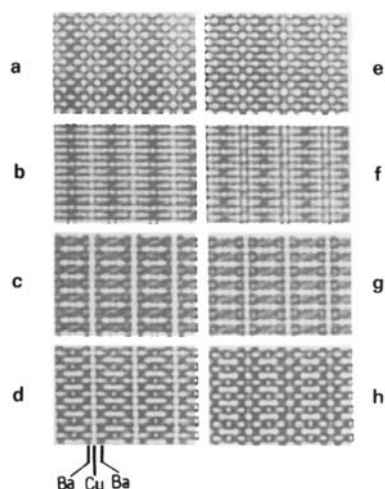


Abb. 2. Berechnete Abbildungen längs den Zonenachsen [010] (a, b, c, d) und [100] (e, f, g, h). Von oben nach unten, Probendicke: 10, 40, 60 und 80 Å; 1.90 Å Auflösung; -600 Å Defokus. Zu beachten ist der Unterschied zwischen d und h. Längs [010] in d ist die Cu-O-,Ebene“ mehr als ununterbrochene Linie abgebildet als in h, wo diskrete helle Punkte sichtbar sind.

Wenn wir für die berechneten Bilder eine Auflösung wählen, die nahe bei der liegt, die experimentell benutzt wurde (1.98 bis 2.00 Å), finden wir, daß bei den berechne-

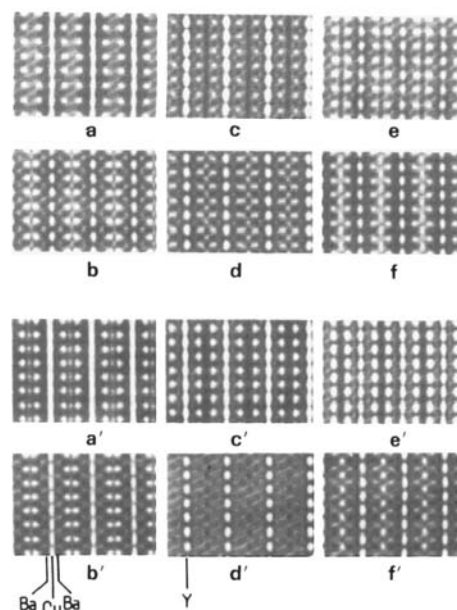


Abb. 3. Berechnete Bilder für Projektionen längs [100] (a bis f) und Projektionen längs [010] (a' bis f'). 1.98 Å Auflösung; -600 Å Defokus (a, b, a', b'); -1200 Å (c, d, c', d') und -1800 Å (e, f, e', f'); Probendicke 60 Å (a, c, e, a', c', e') und 80 Å (b, d, f, b', d', f').

c sind identisch mit den Abbildungen 3c' bzw. d'. Die Abhängigkeit des Kontrasts von der Probendicke, den diese beiden Abbildungen zeigen, stimmt nur mit der überein, die experimentell für Projektionen längs [010] gefunden wurde.

Wir haben hiermit gezeigt, daß es im Prinzip mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie möglich ist, Auswirkungen auf den Kontrast zu beobachten, die von einer vorhandenen, bestimmten Anordnung von Sauerstoff-Leerstellen in der *ab*-Ebene von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  herrühren.

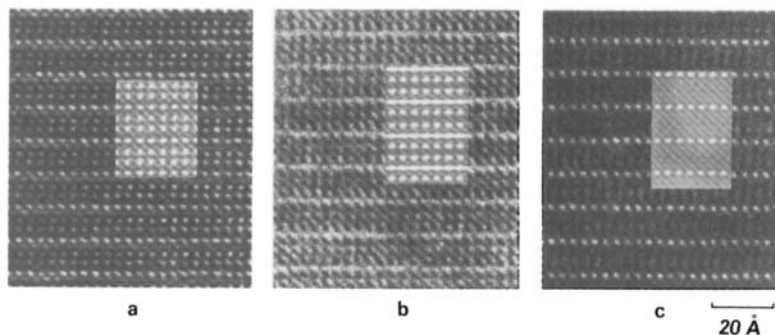


Abb. 4. Experimentelle Abbildungen von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . a) [100]-Projektion; die Rechenparameter für den eingefügten Bildteil: 1.98 Å Auflösung; -1800 Å Defokus und 60 Å Probendicke; b) und c) [010]-Projektion; die Rechenparameter für den eingefügten Bildteil: 1.98 Å Auflösung; -1200 Å Defokus; 60 Å (b) und 80 Å (c) Probendicke.

ten Bildern der Struktur mit in einer Richtung aufgereihten Sauerstoff-Leerstellen nun deutliche Unterschiede zwischen den [100]- und den [010]-Projektionen vorhanden sind (siehe Abb. 3).

Unsere experimentellen Bilder zeigen unterschiedliche Details im Bildkontrast, wobei Abbildung 4a von einem Teilchen stammt und Abbildung 4b, c von anderen Gebieten eines anderen Probenteilchens. Der eingefügte Bildteil der Abbildung 4a ist identisch mit Abbildung 3e. Dagegen stimmt keines derjenigen Bilder, die für die Blickrichtung längs [010] berechnet wurden, mit diesem experimentellen Bild überein. Die Einfügungen in den Abbildungen 4b und

Weitere Untersuchungen in diesem System mit größeren<sup>[13-15]</sup> Werten von  $\delta$  sind im Gange.

Eingegangen am 23. Juni 1987 [Z 2308]

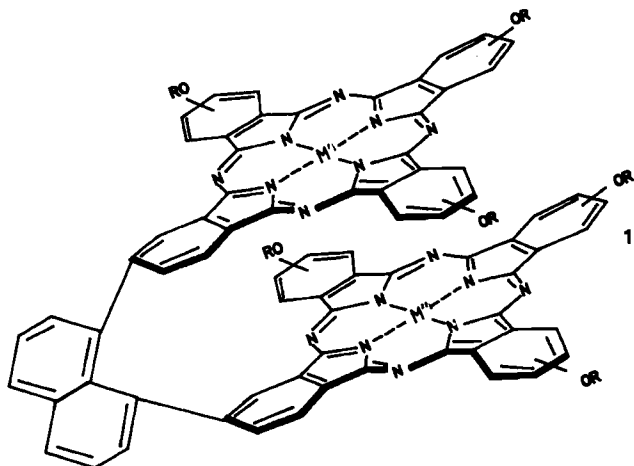
- [1] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, H. K. Mao, C. G. Hadjidakos, P. H. Hor, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7238.
- [2] W. I. F. David, W. T. A. Harrison, J. M. F. Gunn, O. Moze, A. K. Soper, P. Day, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, J. D. Grace, *Nature (London)* 327 (1987) 310.
- [3] A. Ourmazd, J. A. Rentschler, J. C. H. Spence, M. O'Keeffe, R. J. Graham, D. W. Rhodes, W. W. Rhodes, *Nature (London)* 327 (1987) 308.

- [4] E. A. Hewat, M. Dupuy, A. Bourret, J. J. Capponi, M. Marezio, *Nature (London)* 327 (1987) 400.  
 [5] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.  
 [6] J. M. Thomas in M. H. Chisholm (Hrsg.): *Inorganic Chemistry Towards the 21st Century. ACS Monogr.* 211 (1983) 445.  
 [7] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. A* 394 (1984) 223.  
 [8] D. Tang, C. M. Tang, J. Zou, F. H. Li, *Acta Crystallogr. Sect. B* 42 (1986) 340.  
 [9] W. Zhou, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, I. van Damme, K. D. Mackay, T. H. Shen, W. Y. Liang, *J. Phys. F* 17 (1987) L 173.  
 [10] P. Goodman, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 280.  
 [11] R. Gruhn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 531.  
 [12] M. K. Uppal, O. Terasaki, J. M. Thomas, *Zeolites*, im Druck.  
 [13] G. N. Subbanna, P. Gauguly, C. N. R. Rao, *Mod. Phys. Lett. B*, im Druck.  
 [14] D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski, D. P. Goshorn, D. Xie, W. B. Yelon in: *Chemistry of High-Temperature Superconductors (ACS Symp. Ser. 351)* (1987), S. 136.  
 [15] M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenevas, *Mater. Res. Bull.* 12 (1987), im Druck.

### 1,8-Naphthalin-verknüpfte cofaciale dimere Phthalocyanine\*\*

Von Clifford C. Leznoff\*, Herman Lam, W. Andrew Nevin, Nagao Kobayashi, Pavel Janda und A. B. P. Lever

Kürzlich haben wir durch fünf-<sup>[1,2]</sup>, vier-<sup>[3]</sup>, zwei-<sup>[3]</sup>, ein-<sup>[4]</sup> und „-1“-atomige<sup>[5]</sup> Brücken verknüpfte dimere Phthalocyanine beschrieben. Wir berichten nun über die cofacialen zweikernigen Phthalocyanine **1a–1d**, die über eine dreiatomige Brücke – Teil des starren Naphthalingerüsts –



- a: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = M'' = H<sub>2</sub>  
 b: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = M'' = Co<sup>II</sup>  
 c: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = M'' = Cu<sup>I</sup>  
 d: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = M'' = Zn<sup>II</sup>  
 e: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = Co<sup>II</sup>, M'' = Co<sup>II</sup>  
 f: R = CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M' = M'' = Co<sup>II</sup>

[\*] Prof. C. C. Leznoff, H. Lam, Dr. W. A. Nevin, Prof. N. Kobayashi [\*], Dr. P. Janda [\*\*\*], Prof. A. B. P. Lever  
 Department of Chemistry, York University  
 4700 Keele Street, North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

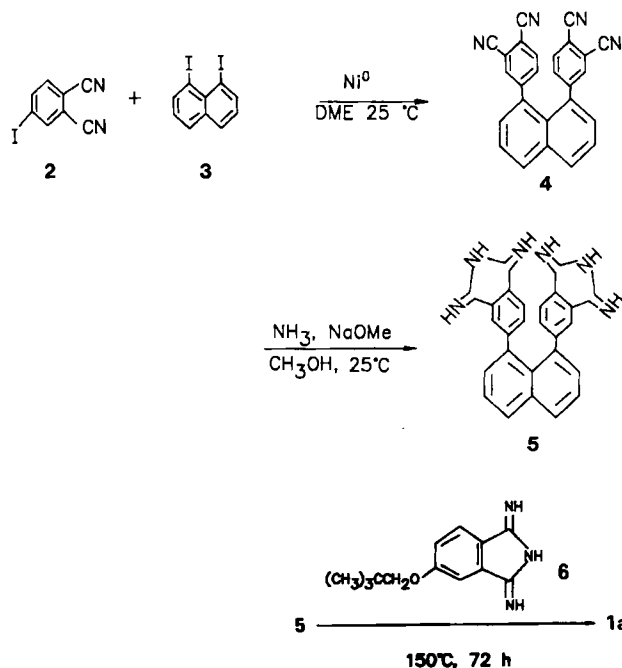
[\*\*] Visiting Professor vom Pharmazeutischen Institut der Tohoku Universität in Japan.

[\*\*\*] Visiting research associate vom Heyrovsky-Institut der Akademie der Wissenschaften der Tschechoslowakei in Prag.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Ottawa) und dem Office of Naval Research (Washington) sowie teilweise vom Midwest Center for Mass Spectroscopy und der National Science Foundation Regional Instrumentation Facility (Grant Nr. CHE 8 211 164) gefördert.

verknüpft sind. Diese Verbindungen komplementieren die 1,8-Anthracen-verbrückten Porphine<sup>[6,7]</sup> und ermöglichen den Zugang zu neuen säulenförmigen Porphyrinen. Sie könnten für die Photo- oder Elektroaktivierung kleiner Moleküle wie Sauerstoff, Kohlen- oder Schwefeldioxid von Nutzen sein.

Die Kupplung von 4-Iodnaphthalonitril **2** (4.0 g, 16 mmol) mit 1,8-Diiodnaphthalin **3** (2.0 g, 5.3 mmol) in Gegenwart von Nickelpulver<sup>[8,9]</sup> ergab 1,8-Bis(3,4-dicyanphenyl)naphthalin **4** (310 mg, 15.5%). **4** entsteht aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der substituierten Phenylringe als *syn/anti*-Isomerengemisch. Die Umwandlung von **4** (380 mg, 1 mmol) in das Dihydroisindol **5** und dessen Umsetzung mit dem aus 4-Neopentylloxyphtalonitril (6.0 g, 28 mmol) hergestellten Dihydroisindol **6** führten unter Standardbedingungen nach chromatographischer Aufarbeitung<sup>[1–5]</sup> zu dem gewünschten 1,8-Bis-2'-(9',16',23'-trineopentylloxyphtalocyaninyl)naphthalin **1a** (15.5%). Die Dicobalt-, Dikupfer- und Dizink-Derivate **1b**, **1c** bzw. **1d** werden durch Erhitzen von **1a** mit CoCl<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub> bzw. Zn(OAc)<sub>2</sub> hergestellt<sup>[1–5]</sup>.



**1a–1d** und **4** wurden vollständig charakterisiert<sup>[10]</sup>. In den Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektren<sup>[11]</sup> von **1a–1d** ergaben die Moleküllonen den Basispeak. Die Massenspektren gaben keinerlei Hinweise auf teil- oder halbmetallierte Derivate von **1b–1d**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** enthält bei hohem Feld Signale der NH-Protonen, die im Spektrum des Zink-Derivats **1d** nicht vorhanden sind.

Elektrochemische und spektroelektrochemische Ergebnisse zeigen, daß die starre Naphthalinbrücke zu deutlichen Veränderungen im cofacialen Dicobaltderivat **1b** im Vergleich zu den einkernigen und zweikernigen „clamshell“-Cobaltphthalocyaninen<sup>[1–4,12]</sup> führt. Die beiden Molekülhälften von **1b** werden nicht bei gleichem Potential oxidiert und reduziert. Cyclovoltammetrische und differentialpulsvoltammetrische Studien an **1b** in *o*-Dichlorbenzol (0.2 M *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) ergaben eine Serie von drei Oxidations- und vier Reduktionsstufen bei *E*<sub>1/2</sub> = +0.53, +0.14, 0.00, –0.90, –1.29, –1.68 und –2.08 V