

# Zwischen molekularen und polymeren „Metallen“: elektrisch leitfähige, strukturell fixierte Aggregate von Metallomakrocyclen

Von Tobin J. Marks\*

Planung, Synthese, Charakterisierung und Theorie neuer molekularer und makromolekularer Substanzen mit „metallischen“ elektrischen Eigenschaften ist ein aktuelles Forschungsgebiet im Grenzland zwischen Chemie, Physik und Materialwissenschaften. Ein wichtiges, langfristiges Ziel in diesem Feld der „maßgeschneiderten Materialien“ ist es, über molekulare Aggregate zu entwickeln, die dank „eingebauter“ Wechselwirkungen zwischen den molekularen Bausteinen bestimmte kollektive Eigenschaften aufweisen. In diesem Aufsatz wird eine solche Klasse von Materialien erörtert, die außerdem noch das Feld der molekularen und der polymeren Leiter verknüpft: elektrisch leitfähige Aggregate von Metallomakrocyclen. Versuche, Materialien mit metallischen Eigenschaften durch Stapelung molekulärer Bausteine rational zu konstruieren, führen logischerweise zu strukturell starren, kovalent verknüpften Makromolekülen. Typische molekulare Bausteine sind robuste, chemisch vielseitige Metallophthalocyanine. Die Untersuchung der elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Metallomakrocyclen und ihrer Aggregate liefert grundlegende Informationen über die Beziehungen zwischen der lokalen atomaren Architektur, der Elektronenstruktur und den makroskopischen kollektiven Eigenschaften des Festkörpers.

## 1. Einleitung

Bis vor ein paar Jahren noch schien der Gedanke sehr weit hergeholt, daß ein organischer oder metallorganischer Feststoff die gleichen elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften haben könnte wie ein Metall. Neben anderen Gesichtspunkten zeigen uns einfache bandtheoretische Überlegungen, daß organischen und metallorganischen Verbindungen die teilweise besetzten, delokalisierten elektronischen Energieniveaus (Bänder) fehlen, die für Metalle charakteristisch sind<sup>[1]</sup>. In molekularen und polymeren Festkörpern werden ausgedehnte Energieniveaus aus Atom- und Molekülorbitalen der Bausteine aufgebaut, und nur eine geringe Energiedifferenz zwischen gefüllten und leeren Energieniveaus kann zu einer Mobilität von Elektronendichte (Ladung) und damit zu metallischen Eigenschaften führen. Die typische Elektronenstruktur, die man in organischen und metallorganischen Festkörpern findet, führt jedoch zu einer großen Aufspaltung zwischen besetzten und leeren Bändern. Solche Materialien, wie festes Benzol, Polyethylen oder Poly(tetrafluoroethylen), sind Isolatoren. Diese Konzepte sind schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

Die letzten Jahre haben zu einem drastischen Überdenken dieses schon fast historischen Bildes geführt. Als eine Folge von Zufallsergebnissen und gezielter chemischer Synthese ist eine ganze Klasse molekulärer und polymerer Materialien mit makroskopischen Eigenschaften entstanden, die in vielerlei Hinsicht an Metalle erinnern<sup>[2]</sup>. Darunter befinden sich molekulare Feststoffe, die bei tiefen Temperaturen supraleitend werden<sup>[2a,3]</sup> und elastische Polymere mit einer elektrischen Leitfähigkeit, die annähernd diejenige von Kupfer erreicht<sup>[4]</sup>. Während jedoch die makroskopischen Eigenschaften denen von Metallen sehr ähnlich sein mögen, sind

die Bausteine, aus welchen sich diese neuen Substanzen zusammensetzen, und die Synthesechemie völlig anders. Tatsächlich sind diese neuen Materialien – man spricht von „synthetischen Metallen“, „molekularen Metallen“ oder „organischen Metallen“ – strukturell unendlich vielfältiger, und sie bieten dem Design ungeahnte Möglichkeiten. Darüber hinaus sind auch völlig neue Konzepte wie die der „Soliton-Leiter“, der „Bipolaronen-Leiter“ oder der „Mott-Hubbard-Isolatoren“ entstanden, die unser Verständnis von kondensierten Phasen wesentlich bereichern. Fruchtbar war die enge Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Physikern, Werkstoffwissenschaftlern und Ingenieuren, die dieses neue interdisziplinäre Gebiet hervorgebracht hat.

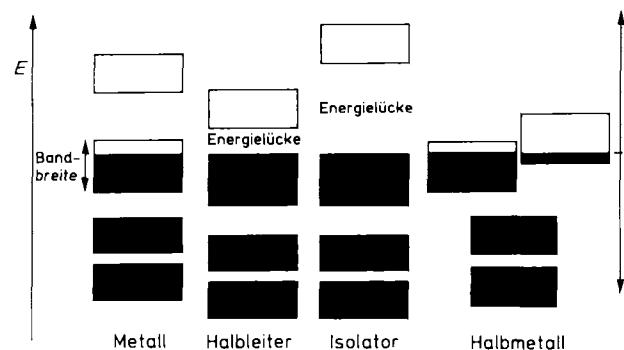


Abb. 1. Schematische Darstellung der Elektronenbesetzung der Energiebänder in einem klassischen Metall, einem Halbleiter, einem Isolator und einem Halbmetall. Die Energie des höchsten besetzten Niveaus wird Fermi-Energie genannt. Die unbesetzten Energieniveaus sind weiß, die besetzten grau dargestellt.

Über die Bedeutung für die Grundlagenforschung hinaus eröffnen leitfähige, verarbeitbare, funktionalisierbare und leichte organische Materialien Möglichkeiten für neue Technologien<sup>[2a,4a]</sup>. Weitgefächert ist das Anwendungspotential: Energiespeicher<sup>[5]</sup>, Sensoren<sup>[5]</sup>, Schaltelemente<sup>[7,8]</sup>, chemo-selektive Elektroden<sup>[8,9]</sup>, Materialien, die statische Ladung ableiten oder elektromagnetische Felder abschirmen können<sup>[10]</sup>, nichtlineare optische Materialien<sup>[11]</sup>, transparente Mikrofone<sup>[12]</sup>, lichtsensitive Glasbeschichtungen („smart

[\*] Prof. T. J. Marks  
Department of Chemistry  
Department of Materials Science and Engineering and  
the Materials Research Center  
Northwestern University  
Evanston, IL 60208 (USA)

windows“<sup>[12]</sup>, Materialien zur Nutzung der Sonnenenergie<sup>[7]</sup> und für elektrochrome Bauteile<sup>[13,14]</sup>. Viele dieser Materialien sind in unterschiedlichen Stadien der Entwicklung und, in einigen Fällen, Vermarktung.

Trotz der großen Fortschritte auf dem Gebiet der elektrisch leitfähigen molekularen und polymeren Substanzen ist unser Wissen über ihre kontrollierte chemische Synthese und ihre Verarbeitbarkeit noch sehr gering und auch unser physikalisches Verständnis ist letztlich noch immer auf einem sehr elementaren Stand. Angesichts der ausgefeilten Kunst, mit der Moleküle heute synthetisiert werden können, ist die „Technologie“ zur Konstruktion von Gittern von Molekülen unter präziser Kontrolle der Molekülpackung und der intermolekularen Wechselwirkungen peinlich primitiv. Dieses Problem betrifft nicht nur die molekularen Metalle, sondern auch viele Gebiete der Molekülchemie in kondensierten Phasen (z. B. Materialien für die nichtlineare Optik, molekulare Ferromagnete). Die Entwicklung von Methoden zur Verarbeitung der neuesten Generationen leitfähiger organischer Substanzen in nutzbare Fasern, Filme oder Kristalle steht gleichfalls erst am Anfang. Die gegenwärtig erzielten mechanischen und elektrischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren sind noch weit unter dem durch optimale Verarbeitung theoretisch erreichbaren Maximum. Schließlich ist unser grundsätzliches Verständnis dessen, wie die makroskopischen physikalischen Eigenschaften sich aus den mikroskopischen Einzelheiten der Molekülstruktur, der Kristallpackung, der Wechselwirkungen mit den Gegenionen, dem Grad der Bandbesetzung, der Fehlordnungen, der Wechselwirkungen von Ketten untereinander oder Defekten ableiten, weit entfernt von dem Punkt, ab dem zuverlässig ein „ab-initio-Design“ neuer Substanzen verfolgt werden kann.

Der Zweck dieses Aufsatzes ist es, die Ergebnisse eines Forschungsgebiets zusammenzufassen und zu analysieren, das sich in vielerlei Hinsicht an einem Kreuzungspunkt der Forschung über molekulare Metalle und der über leitfähige Polymere befindet: elektrisch leitfähige Aggregate von molekularen Metallomakrocyclen. Das langfristige Ziel dieser Bemühungen war, effiziente und vielseitige Synthesemethoden für niederdimensionale Leiter auf molekularer Basis zu entwickeln und über physikalische und theoretische Untersuchungen ihre Eigenschaften besser zu verstehen. Die Strategien, die hier erörtert werden, sind das Resultat einer Forschung, die logisch von einfachen Systemen – einfache Aggregate von Einzelmolekülen – zu ausgefeilten, strukturell

fixierten polymeren Aggregaten überging. Bei der Diskussion des Designs, der Synthese und der Eigenschaften dieser Aggregate sind Probleme anzusprechen, die auch bei molekularen und makromolekularen Leitern auftreten. Nur dort, wo diese Gebiete überlappen, wird es möglich sein, Publikationen anderer Arbeitsgruppen zu erwähnen.

## 2. Überlegungen zum Design molekularer Metalle

In Abbildung 2 sind einige der bekanntesten Bausteine molekularer Leiter dargestellt. Es ist allgemein akzeptiert, daß zwei Punkte für die Umwandlung einer unorganisierten Ansammlung organischer oder metallorganischer Moleküle

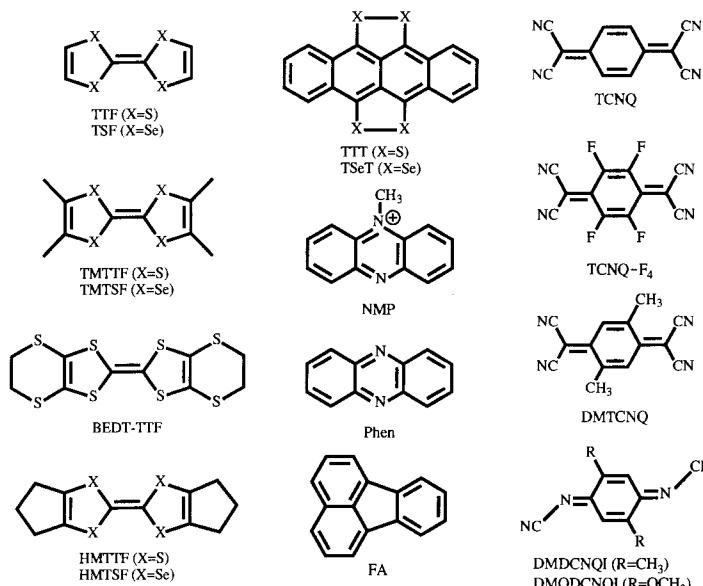
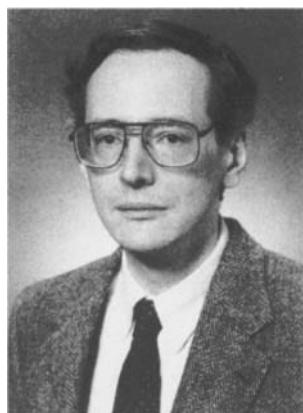


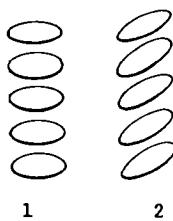
Abb. 2. Gebräuchliche Bausteine von molekularen Leitern, die keine Metallomakrocyclen sind. Die beiden linken Spalten enthalten Elektronen-Donatoren, die rechte Spalte enthält Elektronen-Acceptoren. TTF = Tetrathiafulvalen, TSF = Tetraselenafulvalen, TMTTF = Tetramethyltetrathiafulvalen, TMTSF = Tetramethyltetraselenafulvalen, BEDT-TTF = Bisethylenedithio-tetrathiafulvalen, HMTTF = Hexamethylenetetrathiafulvalen, HMTSF = Hexamethylenetetraselenafulvalen, TTT = Tetrathiatetrazen, TSeT = Tetrathiatetrazen, NMP = *N*-Methylphenazinium, Phen = Phenazin, FA = Fluoranthen, TCNQ = Tetracyanochinodimethan, TCNQ-F<sub>4</sub> = Tetrafluortetracyanochinodimethan, DMTCNQ = Dimethyltetracyanochinodimethan, DMTCNQ = Dimethyltetracyanochinodimethan, DMDCNQI = Dimethyl-*N,N*'-dicyanochinonimmin, DMODCNQI = Dimethoxydicyanochinonimmin.



Tobin J. Marks wurde 1944 in Washington, D.C., geboren. Er erhielt seinen B.S.-Abschluß im Jahr 1966 von der University of Maryland und promovierte unter F. A. Cotton am Massachusetts Institute of Technology im Jahr 1970. Im gleichen Jahr begann er seine Hochschulkarriere als Assistant Professor an der Northwestern University in Evanston, Illinois, wo er gegenwärtig Charles E. und Emma H. Morrison Professor of Chemistry und Professor of Materials Science and Engineering ist. Er ist Mitglied mehrerer Beratergremien und der Editorial Boards mehrerer Zeitschriften; derzeit ist er Associate Editor von *Organometallics*. Tobin J. Marks hat mehrere Preise gewonnen, darunter den Preis für Metallorganische Chemie der American Chemical Society. Seine gegenwärtigen Forschungsinteressen umfassen Polymer- und Festkörperchemie, Metallorganische Chemie der *f*-Elemente, homogene und heterogene Katalyse, Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, „Chemical-Vapor-Deposition“ von metallorganischen Verbindungen (MOCVD) und Metallkomplexe mit krebshemmenden Eigenschaften.

in eine elektrisch leitfähige, multimolekulare Anordnung entscheidend sind:

1. Die Moleküle müssen räumlich nahe benachbart sein und sich in ähnlichen kristallographischen und elektronisch/elektrostatischen Umgebungen befinden, so daß ein energetisch gleichmäßiger (d. h. frei von Energiebergen und -tälern, in denen Ladungsträger lokalisiert werden könnten), ausgedehnter Pfad zur Ladungsdiffusion vorhanden ist. Dies ist gleichbedeutend damit, daß eine Bandstruktur mit ansehnlicher Bandbreite ( $> 0.5$  eV) existieren muß. Solch eine Situation ist im allgemeinen dann verwirklicht, wenn flache Moleküle mit einem konjugierten Elektronensystem in Stapelform kristallisieren, so daß eine weitreichende Überlappung von  $\pi$ -Elektronensystemen – wie in 1 oder 2 – möglich ist.



Der Weg, wie durch Stapelung von Molekülen eine Bandstruktur aus den höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs) aufgebaut wird, ist in Abbildung 3 dargestellt. In der einfachen, an den Hückel-Formalismus angelehnten „tight-binding“ – Bandstruktur-Beschreibung<sup>[1a,b]</sup> wird das Ausmaß, in dem benachbarte HOMOs miteinander wechselwirken, durch das Transferintegral  $t$  gegeben, das dem Hückel-Resonanzintegral  $\beta$  direkt entspricht. In einem ausgedehnten Stapel, der aus einer sehr großen Zahl molekularen Bausteine besteht, beträgt die Bandbreite  $4t$  ( $4\beta$ ). Dieser wichtige Parameter für kondensierte Phasen lässt sich direkt mit molekularen Eigenschaften in Verbindung bringen und ist daher eine bedeutende Größe, die genau gemessen und verstanden werden muß.

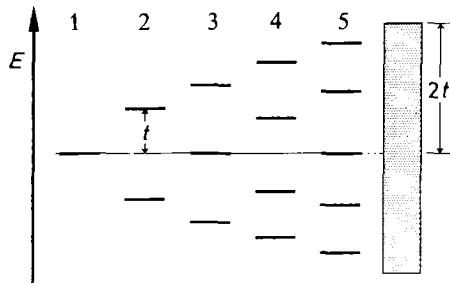
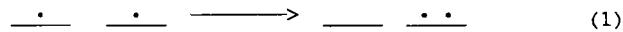


Abb. 3. Schematische Darstellung des Aufbaus einer Bandstruktur durch die Wechselwirkung einer steigenden Zahl (1–5) von HOMOs in einem Molekülstapel. Der Parameter  $t$  ist das „tight-binding“-Transferintegral, das dem Hückel-Integral  $\beta$  entspricht. Die „tight-binding“-Bandbreite eines Stapels mit unendlich vielen Untereinheiten beträgt  $4t$ .

2. Die Molekülstapel müssen eine unvollständige Besetzung des Bandes höchster Energie aufweisen. Dieses Merkmal wurde schon bei Abbildung 1 für klassische Metalle erörtert, aber bei molekularen Systemen müssen einige Einschränkungen gemacht werden. In allen molekularen Metallen, die bis heute dargestellt wurden, sind die Substanzen

tatsächlich Salze und die molekularen Untereinheiten liegen in *gebrochenen* formalen Oxidationsstufen vor (partielle Oxidation oder Reduktion, unvollständiger Ladungstransfer und „gemischtvalente“ Spezies sind die Begriffe, die in diesem Zusammenhang auftauchen). Das heißt, die molekularen Bausteine haben Valenzschalen, die (formal) unvollständig besetzt sind wie in  $(\text{TMTSF}^{0.5\oplus})_2\text{X}^\ominus$ ,  $\text{TTF}^{0.59\oplus}\text{TCNQ}^{0.59\ominus}$  und  $[\text{H}_2\text{(Pc)}^{0.33\oplus}](\text{I}_3^\ominus)_{0.33}$ , wobei das Symbol  $q$  normalerweise gebraucht wird, um die Oxidationsstufe des Bausteins zu bezeichnen. Da jedes der einfachen Bänder, wie sie in Abbildung 1 und 3 gezeigt sind, ein Elektronenpaar pro molekulare Untereinheit aufnehmen kann (der Besetzungsgrad des HOMOs), geben die Größen  $(2-q)/2$  und  $|q|/2$  den Besetzungsgrad des Bandes (d. h. zu  $2/3$  gefüllt, zu  $1/3$  gefüllt) für  $q > 0$  bzw.  $q < 0$  an. Ebenso wichtig ist die Beobachtung, daß Materialien mit  $q = 1$  (halbgefülltes Band für klassische Metalle; „ganze“ Oxidationsstufe bei organischen Materialien) nie molekulare Metalle, sondern gewöhnlich Isolatoren sind.

Diese Einschränkungen sind eine Folge mehrerer Faktoren. Wie zuerst von *Mott* für eine Reihe von Übergangsmetalloxiden erkannt wurde, können Situationen auftreten, in denen die elektrostatische Abstoßung  $U$  zwischen zwei Ladungsträgern auf derselben Untereinheit – vergleichbar oder größer als die Bandbreite ist [Gl. (1)]. Im Grenzfall, in dem



$U \gg 4t$  ist, kann ein Stoff mit einem halbgefüllten Band tatsächlich ein Isolator sein<sup>[1,2]</sup>. Das bedeutet, daß alle Ladungsträger in ihrer Untereinheit lokalisiert sind. Ein schematisches „Valence-Bond“-Bild, das zeigt, wie durch gemischte Valenzen die Beweglichkeit von Ladungsträgern in einem molekularen Leiter beeinflußt wird, ist in Abbildung 4 dargestellt. Das Ausmaß, in dem  $U$  durch Änderungen der

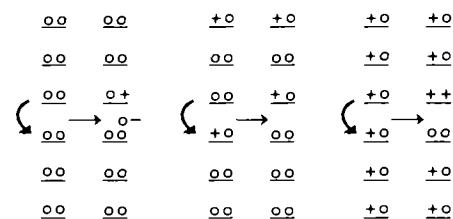


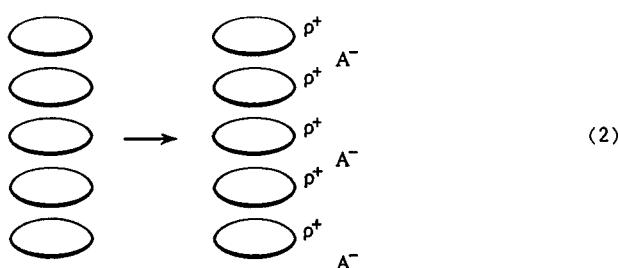
Abb. 4. Schematische Darstellung, wie der Oxidationsgrad die Ladungsträgermobilität in einem Molekülstapel beeinflußt. Links: keine Oxidation, Mitte: partielle Oxidation, rechts: vollständige Oxidation (ein Elektron pro Untereinheit).

molekularen Architektur, der Kristallpackung, der Gegenionen und der Bandbesetzung verändert werden kann, gab und gibt Anlaß zu vielerlei Spekulationen. Die Zusammenhänge sind aber noch immer undurchsichtig, auch andere strukturelle Eigenschaften könnten  $U$  stark beeinflussen, und genaue Messungen von  $U$  sind nicht immer eindeutig. Es herrscht aber Übereinstimmung darüber, daß eine Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität in den meisten molekularen Leitern ein Anzeichen für große  $U$ -Effekte (elektrostatisch induzierte Steigerung der magnetischen Suszeptibilität: Coulomb Enhancement = „Coulomb-Verstärkung“) ist; das

Gleiche gilt auch für verschiedene Strukturverzerrungen, die vom Grad der Bandbesetzung abhängen ( $4k_F$ -Instabilität, wobei  $k_F$  sich auf den elektronischen Wellenvektor am Fermi-Niveau bezieht)<sup>[1b, 15]</sup>.

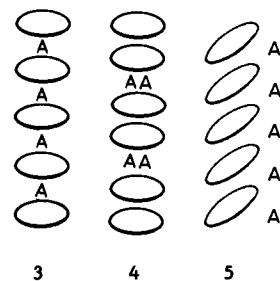
Außer von elektrostatischen Effekten können die Eigenschaften molekularer Metalle von der Kopplung der Elektronenstruktur mit bestimmten Phononen (Gitterschwingungen) abhängig sein. Solch eine Instabilität ist einer Jahn-Teller-Verzerrung ähnlich und wird theoretisch für niederdimensionale Metalle vorhergesagt. Die Folge kann eine periodische Strukturverzerrung und eine Ladungskalisierung im Molekülstapel (Ladungsdichtewelle, Peierls-Verzerrung,  $2k_F$ -Instabilität) sein, deren Periodizität den Besetzungsgrad des höchsten gefüllten Bandes widerspiegelt<sup>[1a-c, 15]</sup>. Im Extremfall (besonders für halbgefüllte Bänder oder bei tiefen Temperaturen) „erstarrt“ die Verzerrung, und die Öffnung einer Lücke im Leitungsband kann einen Übergang vom Metall zum Isolator verursachen. Da auch andere Effekte wie Wechselwirkungen mit den Gegenionen im Kristallgitter periodische Strukturverzerrungen in den Stapeln verursachen können, ist die Identifizierung der Ursachen von Ladungsdichtewellen-Phänomenen nicht immer eindeutig. Solche Phänomene werden weniger wichtig, je stärker die Wechselwirkung zwischen Ketten, d. h. je geringer die Eindimensionalität wird. Es ist wahrscheinlich, daß Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für viele Ladungstransport-Mechanismen spielen, auch bei der Supraleitung in organischen Materialien<sup>[2c, 3, 16]</sup> und beim Proportionalitätsverhalten zwischen  $\sigma$  und  $T^{-2}$ , das man allgemein in molekularen Metallen beobachtet<sup>[17]</sup>.

Aus dem Blickwinkel des präparativ arbeitenden Chemikers ist der naheliegendste Weg, viele der obigen Phänomene zu klären, molekulare Leiter herzustellen und zu studieren, in denen ein entscheidender Parameter (z. B. Molekül-Molekül-Interplanarabstand, die Art der nicht am Leitungsprozess beteiligten Gegenionen, Bandbesetzungsgrad) schrittweise verändert wird, während alle anderen gleich bleiben. Unglücklicherweise sind die gegenwärtig verfügbaren Methoden zur Herstellung molekularer Metalle nicht in einem derartig hohen Maß kontrollierbar. Der entscheidende Schritt ist konventionellerweise eine Kristallisation in Verbindung mit chemischen oder elektrochemischen Oxidationen oder Reduktionen wie in Gleichung (2) skizziert. Der

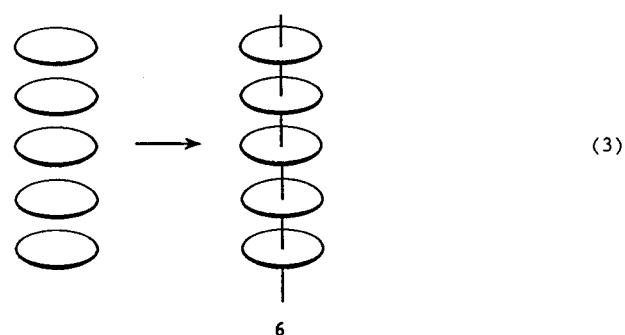


Erfolg eines solchen Selbstordnungsprozesses zur Bildung abgegrenzter Stapel eng benachbarter Radikalkationen (oder -anionen) und gleichmäßig nicht auf der Achse der Molekülstapel angeordneter Gegenionen ist keineswegs garantiert. Das Ergebnis hängt in komplizierter und größtenteils unkontrollierbarer Weise von vielen Faktoren ab: Madelung-, Austausch-, Polarisations-, Bandbreiten-, van-der-

Waals-, Kernabstoßungs-, Kristallwachstumskinetik- und Ionisationspotential- oder Elektronenaffinitäts-Parameter bestimmen in kaum verstandener Art und Weise den Grad der partiellen Oxidation ( $\varrho$ ) und die Kristallstruktur. Daher kann es durchaus sein, daß ein Ladungstransfer entweder gar nicht stattfindet, oder, falls doch, daß viele andere Packungsarten möglich sind (wie in 3–5).



Viele Materialien, die Strukturen haben, wie sie 3 und 4 repräsentieren, sind hergestellt worden; sie haben keine Leitungsbandstruktur und sind (bis jetzt) immer Isolatoren<sup>[2, 3]</sup>. Außerdem verursachen kleine Veränderungen des molekularen Bausteins selbst oder der Gegenionen häufig größere Veränderungen der Stapelarchitektur und damit einer Vielzahl der davon abhängigen physikalischen Eigenschaften. Es ist daher klar, daß jede Synthesestrategie zur Entwirrung der zahlreichen Variablen der molekularen Architektur und der Elektronenstruktur über ein Mittel verfügen muß, die Stapelung der Untereinheiten genau zu steuern, ohne sich auf die Launen der Packungskräfte verlassen zu müssen. Im Zentrum dieses Aufsatzes stehen daher die chemischen und physikalischen Konsequenzen, die eine Verknüpfung der molekularen Bausteine [Gl. (3)] durch starke kovalente Bindungen zur Folge hat<sup>[18]</sup>.



Es ist zu beachten, daß es sich bei 6 um ein Makromolekül handelt. Das Feld der elektrisch leitfähigen Polymere hat sich parallel zu dem der molekularen Metalle entwickelt; repräsentative Verbindungen sind in Abbildung 5 dargestellt<sup>[4]</sup>. Wie bei gestapelten molekularen Systemen ist eine Oxidation oder Reduktion (gebräuchlicherweise wie bei konventionellen anorganischen Halbleitern „Dotierung“ genannt) nötig, um Ladungsträger zu mobilisieren. Allerdings ist die Bandbreite der meisten sehr gut leitfähigen Polymere größer, und die Mechanismen des Ladungstransports können unterschiedlich sein. Darüber hinaus sind die Strukturen nicht so regelmäßig wie in molekularen Leitern, und eine

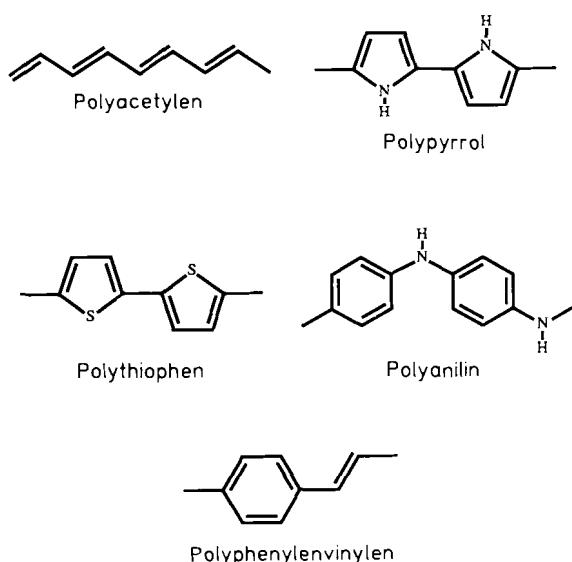
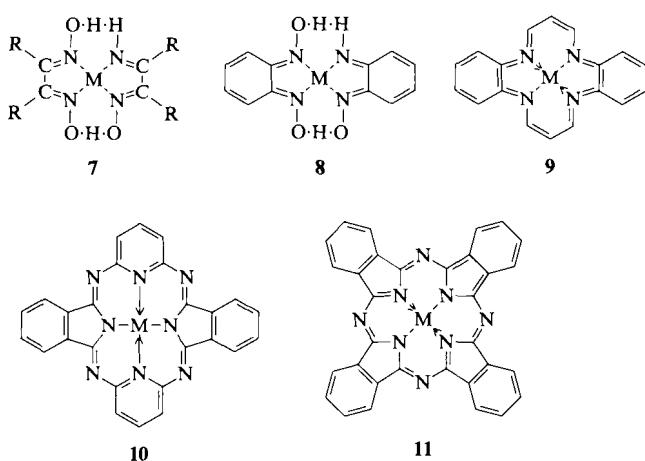


Abb. 5. Baueinheiten der bekanntesten elektrisch leitfähigen Polymere.

große Zahl leitfähiger Polymere haben einen geringen Kri-  
stallinitätsgrad oder sind nur amorph. Dieser Faktor und die  
daraus resultierenden Unsicherheiten bezüglich der Struktu-  
ren erschweren die Interpretation chemischer und physikali-  
scher Daten.

### 3. Bausteine und Modellsubstanzen

Die Zielstruktur **6** deutet an, daß die molekularen Vorläu-  
fer eine chemische Funktionalität senkrecht zur Molekülebe-  
ne aufweisen müssen. Ideal für eine derartige Strategie ist ein  
Metallomakrocyclus, in dem das zentrale Metallatom noch  
Bindungen senkrecht zur quadratisch-planaren Koordina-  
tionsebene knüpfen kann. Frühe Arbeiten in unserem Labo-  
ratorium bewiesen, daß Teiloxydationen von Glyoximaten **7**,  
**8**<sup>[19]</sup>, Dibenzotetraazaannulen **9**<sup>[20]</sup>, Hemiporphyrizinen  
**10**<sup>[21]</sup> und Phthalocyaninen **11**<sup>[22]</sup> mit Halogenen neue nie-



derdimensionale molekulare Leiter erzeugen. In allen Fällen  
zeigte die spektroskopische Analyse der im Kristallgitter  
vorliegenden Halogenid-Ionen eindeutig, daß die metallo-

makrocyclischen Untereinheiten in formal gebrochenen Oxida-  
tionsstufen vorlagen<sup>[18b, 23]</sup>.

Metallophthalocyanine **M(Pc)** sind stabile, vielseitig funk-  
tionalisierbare Chemikalien, die als Pigmente und Oxida-  
tions-Katalysatoren Verwendung finden<sup>[24]</sup>. Wichtiger für uns ist, daß sie Ausgangsmaterialien für eine Klasse moleku-  
lärer Metalle sind, die nach der Taktik von Gleichung (2) auf-  
gebaut werden können. Ein besonders informatives Bei-  
spiel ist  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ <sup>[25]</sup> (**11**,  $M =$  zwei Wasserstoffatome), das viele physikalische Eigenschaften zeigt, die typisch für  
ein molekulares Metall sind. Die tetragonale Kristallstruk-  
tur (Abb. 6) besteht aus  $H_2(Pc)^{0.33\oplus}$ -Kationen, die in

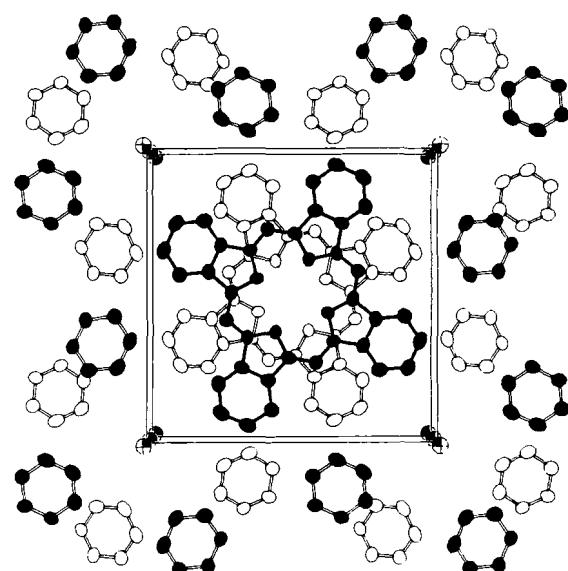


Abb. 6. Kristallstruktur des makrocyclischen molekularen Metalls  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  (Projektion in Richtung des molekularen Stapels, d. h. der kri-  
stallographischen  $c$ -Achse).

3.251(4) Å-Intervallen angeordnet sind, wobei benachbarte  
Untereinheiten gegeneinander um 40° gedreht sind. Ketten von fehlgeordneten  $I_3^{\oplus}$ -Gegenionen erstrecken sich parallel  
zur Stapelrichtung. Dieses spezielle Strukturmuster ist in allen „Phthalocyanin-Metallen“ zu finden. Die elektrische  
Leitfähigkeit dieser äußerst dünnen Kristalle ( $0.07 \times 0.07 \times$   
 $0.65 \text{ mm}^3$ ) beträgt in Stapelrichtung ( $\sigma_{||}$ ) ca.  $700 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$   
bei Raumtemperatur. Wird dieser Wert auf den großen  
Querschnitt von  $H_2(Pc)$  normalisiert, ist diese Leitfähigkeit  
bei Raumtemperatur eine der höchsten für molekulare Me-  
talle. Die ausgeprägte Eindimensionalität des Ladungs-  
transports zeigt das Ergebnis von  $\sigma_{||}/\sigma_{\perp} \geq 500$ . Wenn die  
 $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ -Kristalle langsam abgekühlt werden, erreicht  
die Leitfähigkeit in Stapelrichtung Werte, die für Metalle  
charakteristisch sind (Abb. 7 oben,  $d\sigma/dT < 0$ ), durchläuft  
ein Maximum bei ca. 15 K und übersteigt sogar bei 1.5 K  
noch  $3500 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 7 oben zeigt auch die in der  
Stapelrichtung gemessene thermoelektrische Kraft  $S$  eines  
Kristalls von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ . Das positive Vorzeichen des  
Seebeck-Koeffizienten beweist, daß dieses Material ein Radi-  
kalkationen-Leiter ist (die Leitung erfolgt vorwiegend durch  
die  $[H_2(Pc)^{0.33\oplus}]_{\infty}$ -Kette), während der relativ kleine Wert  
und die lineare Temperaturabhängigkeit klassische Zeichen  
metallischen Verhaltens sind<sup>[26 – 28]</sup>. Bemerkenswert ist der  
Wechsel der thermoelektrischen Kraft  $S$  bei ca. 15 K zu ei-

inem Verhalten, das für Halbleiter typisch ist; bei dieser Temperatur durchläuft  $\sigma_{\parallel}(T)$  ein Maximum. Gemäß dem eindimensionalen „tight-binding“-Modell kann die Temperaturabhängigkeit von  $S$  über Gleichung (4)<sup>[26-29]</sup> mit der Bandbreite (4t, Abb. 3) in Beziehung gesetzt werden.

$$S = \frac{2\pi^2 k_B^2 T \cos(\pi\varrho/2)}{3e(4t) \sin^2(\pi\varrho/2)} \quad (4)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Die Analyse der  $S(T)$ -Daten für  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  ergibt eine „tight-binding“-Bandbreite von  $1.0(1)$  eV. In Übereinstimmung mit der Vorstellung eines Ladungstransports, der auf Liganden-Radikalkationen basiert, beweisen Festkörper-CPMAS<sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>[30]</sup> große, lokal-aufgelöste Knight-Verschiebungen (aufgrund von Wechselwirkungen der Kerne mit den Leitungselektronen), die im Einklang mit einem Phthalocyanin-Radikalkationen-Leiters, wobei die geringen Linienbreiten – in Übereinstimmung mit den Befunden aus Ladungstransport- und optischen Messungen – einen hohen Grad von Eindimensionalität und nur geringe Wechselwirkungen der Spins der Ladungsträger mit den  $I_3^{\ominus}$ -Gegenionen zeigen, d. h. es gibt nur geringe Beiträge der Elektronenspin-Relaxation durch Phononen-modulierte Spin-Bahn-Kopplung<sup>[31, 32]</sup>.

Auch die optischen und magnetischen Eigenschaften von Kristallen von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  geben Hinweise auf metallischen Charakter. In Abbildung 7 Mitte sind die Reflexionspektren (parallel und senkrecht zur Stapelrichtung der Makrocyclen) gezeigt. Die geringe Größe der Kristalle erforderte die Entwicklung spezieller Mikrospektrophotometrie-Techniken<sup>[25]</sup>. Die auffallendste Eigenschaft ist die Kante<sup>[33, 34]</sup>, die bei paralleler Polarisierung bei etwa  $3100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lg v \approx 3.49$ ) zu beobachten ist; sie entspricht der Plasmakante, die bei der Reflexion von Metallen auftritt<sup>[1e]</sup> und mit der Anregung von Ladungsträgern im teilweise besetzten Leitungsband in Verbindung gebracht werden kann. Die ausgeprägte Polarisation zeigt an, daß  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  nur in Stapelrichtung metallisch ist (es gibt eine signifikante Bandbreite). Die Analyse der optischen Daten liefert die Relaxationszeit und Masse der Ladungsträger, die Plasmasfrequenz ( $\omega_p$ ) und über die „tight-binding“-Beziehung der Gleichung (5)<sup>[33, 34]</sup> die Bandbreite.  $N_c$  ist die Dichte der La-

$$4t = \frac{\varrho(\hbar\omega_p)^2}{4N_c e^2 c^2 \sin(\pi\varrho/2)} \quad (5)$$

dungsträger. Die Befunde aus den Reflexionsspektren stimmen hervorragend mit den Daten aus der Messung der thermoelektrischen Kraft überein. Die magnetische Suszeptibilität von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ -Kristallen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 7 unten dargestellt. Falls ein kleiner, dem Curie-Gesetz folgender Anteil, wie er normalerweise durch Defekte und Verunreinigungen<sup>[35, 36]</sup> entsteht, abgezogen wird, zeigt die Rest-Suszeptibilität nur schwachen Paramagnetismus und ist praktisch von der Temperatur unabhängig. Dieses Verhalten erinnert an das Pauli-Verhalten der Suszeptibilität von reinen Metallen<sup>[1d, e]</sup>, das eine Folge des teilweise gefüllten Leitungsbandes ist. Wenn man annimmt, daß ein eindimensionales Band, das durch den

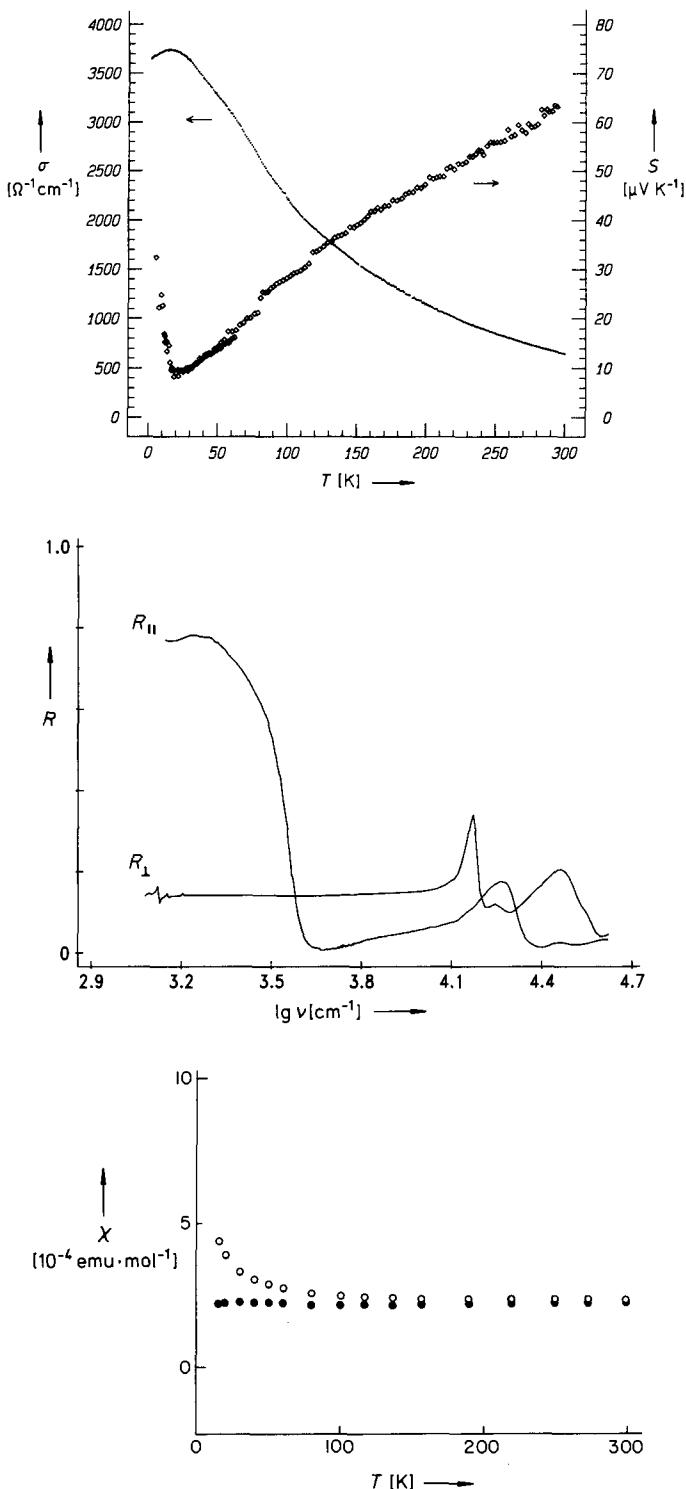


Abb. 7. Physikalische Eigenschaften des molekularen Metalls  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ . Oben: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und thermoelektrische Kraft  $S$  in Abhängigkeit von der Temperatur in Stapelrichtung gemessen. Mitte: Reflexionspektrum eines Einkristalls von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ ;  $R_{\perp}$  und  $R_{\parallel}$  sind die Reflexionen senkrecht bzw. parallel zur Stapelrichtung. Die Reflexionsbanden bei  $14\,800$  und  $29\,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lg v \approx 4.17$  bzw.  $4.46$ ) bei senkrechter Polarisierung röhren von einem  $Pc$ -lokalierten  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang her, während die Bande bei  $18\,200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lg v \approx 4.26$ ) bei paralleler Polarisierung einer Anregung des  $I_3^{\ominus}$ -Ions entspricht. Unten: Magnetische Suszeptibilität  $\chi$  einer polykristallinen  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$ -Probe. Die vollen Kreise stellen die Pauli-Komponente, die offenen die paramagnetische Curie-Komponente dar.

„tight-binding“-Formalismus beschrieben wird, und Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken ( $U = 0$ ), vorliegen, dann kann die „tight-binding“-Bandbreite aus Glei-

chung (6) abgeleitet werden<sup>[37]</sup>. Das Ergebnis beträgt im Fall von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$   $4t = 0.37(3)$  eV und steht im klaren

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{N \mu_B^2}{t \pi \sin(\pi \varrho/2)} \quad (6)$$

Gegensatz zu den Ergebnissen der optischen Messungen und den Bestimmungen der thermoelektrischen Kraft. Die Schlußfolgerung ist, daß in diesem Material die magnetische Suszeptibilität „verstärkt“ (Coulomb-Verstärkung) ist, d. h. daß  $U$  und daher auch elektrostatische Abstoßungskräfte nicht unbedeutend sind<sup>[38, 39]</sup>.

$H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  weist also viele klassische Charakteristika eines molekularen Metalls auf, auf die wir in der späteren Diskussion zurückkommen werden: 1) metallische Leitfähigkeit in Stapelrichtung; 2) eine thermoelektrische Kraft, die im Betrag klein, deren absoluter Wert aber linear proportional zur Temperatur ist; 3) eine Kante im Reflexionsspektrum, die an die Plasmakante im Reflexionsspektrum von Metallen erinnert; 4) Paramagnetismus mit Pauli-Verhalten. Diese Ergebnisse zeigen auch, daß im Kern eines Makrocyclus nicht unbedingt ein Metall-Ion gebunden sein muß, um metallische Eigenschaften zu erreichen. Wie zuverlässig die Formalismen sind, die es erlauben,  $4t$  aus Messungen der thermoelektrischen Kraft und aus optischen Daten zu ermitteln, ist eine wichtige unbeantwortete Frage, auf die wir in Abschnitt 5 zurückkommen.

Obwohl die Taktik des molekularen Selbstaufbaus nach Gleichung (2) ein nützlicher erster Ansatzpunkt war, haben Folgeuntersuchungen gezeigt, daß sie nur einen begrenzten Anwendungsbereich hat. Mehrere andere Salze wie  $Ni(Pc)(BF_4)_y$ <sup>[40]</sup> und  $Ni(Pc)(ClO_4)_y$ <sup>[41]</sup> wurden von uns durch Hochtemperatur-Elektrokristallisation dargestellt. Die Kristallstruktur des Perchlorats ( $\gamma \approx 0.42$ ) (Abb. 8) ähnelt der von  $H_2(Pc)I$  ebenso wie die von  $Ni(Pc)(I_3)_{0.33}$ <sup>[22c]</sup> und  $Ni(Pc)(BF_4)_{0.33}$ <sup>[40]</sup>.

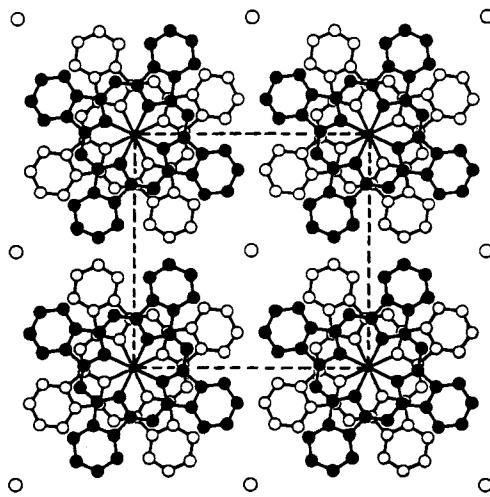


Abb. 8. Kristallstruktur von  $Ni(Pc)(ClO_4)_{0.42}$  (Blick in Stapelrichtung). Die  $ClO_4^-$ -Ionen sind zur Verdeutlichung als offene Kreise gezeichnet.

Elektrische, optische und magnetische Untersuchungen an diesen Materialien ergaben metallischen Charakter in Stapelrichtung der Makrocyclen. Die Anwesenheit des Nickel-Ions hat nur einen relativ geringen Einfluß auf die

Ladungstransporteigenschaften<sup>[40, 42]</sup>. Vergleichende Daten zum Ladungstransport sind in Abbildung 9 dargestellt. Bei  $Ni(Pc)(ClO_4)_y$  variieren die  $\gamma$ -Werte in Abhängigkeit von den Elektrokristallisationsbedingungen zwischen 0.39 und 0.47<sup>[41]</sup>, was wohl einen unterschiedlichen Besetzungsgrad

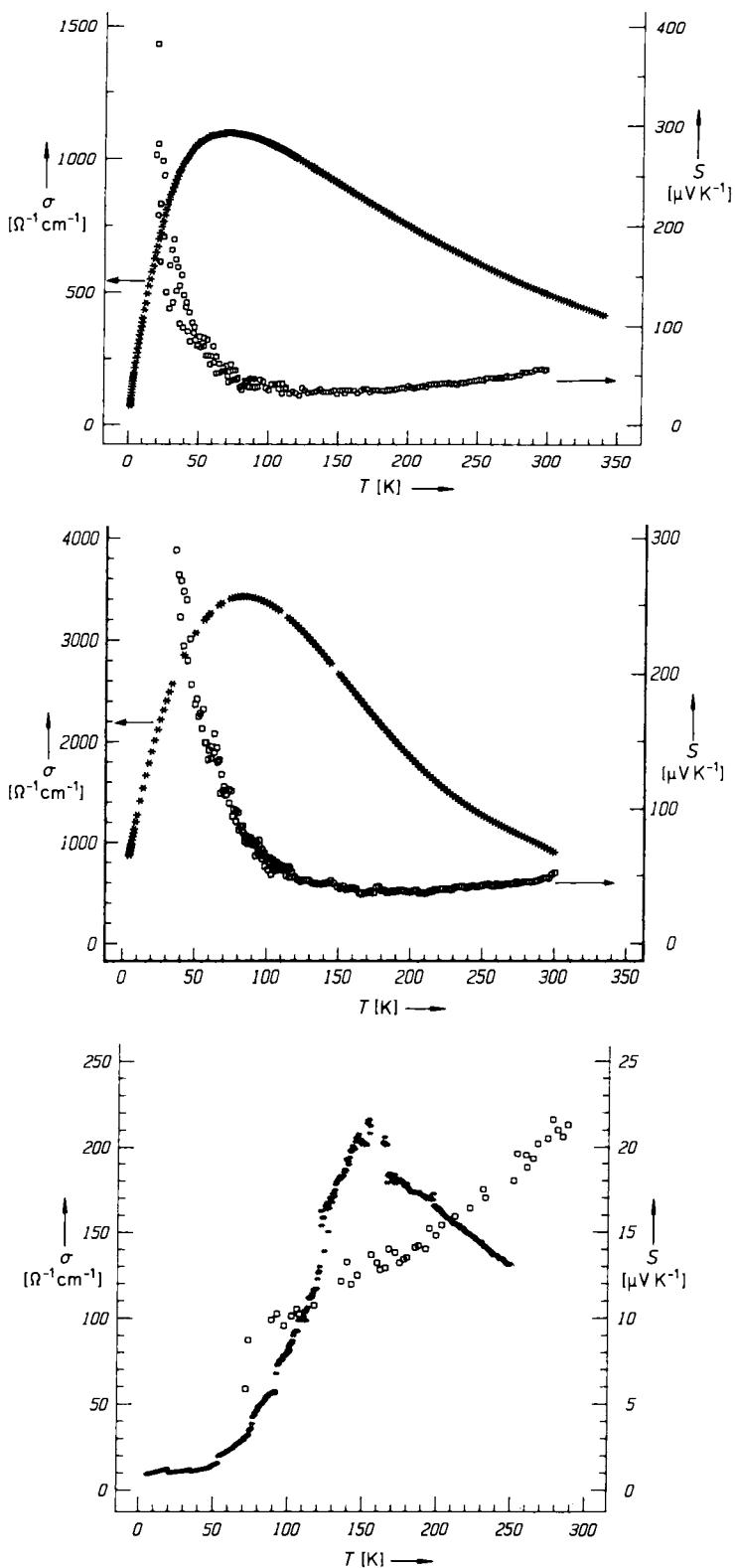


Abb. 9. Leitfähigkeit  $\sigma$  und thermoelektrische Kraft  $S$  in Abhängigkeit von der Temperatur in Stapelrichtung bei Kristallen von  $Ni(Pc)(I_3)_{0.33}$  (oben),  $Ni(Pc)(BF_4)_{0.33}$  (Mitte) und  $Ni(Pc)(ClO_4)_{0.40}$  (unten). Messungen an diesen sehr empfindlichen Kristallen wurden mit einer Abkühlgeschwindigkeit von  $1 \text{ K h}^{-1}$  durchgeführt.

der anionischen Kette widerspiegelt. Solche Variationen in Bandbesetzung und Stöchiometrie sind bei molekularen Metallen zwar ungewöhnlich, aber nicht völlig neu<sup>[43]</sup>. Interessanter ist vielleicht, daß die  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen in diesen Kristallen bei Raumtemperatur rotationsfehlgeordnet sind, bei tiefen Temperaturen aber geordnete Lagen einnehmen<sup>[44]</sup>. Die Auswirkungen dieses Gegenionen-Verhaltens auf die kollektiven Eigenschaften von  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{ClO}_4)$ , sind gering, verglichen etwa mit  $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)$ , wo Anionen-Ordnungsphänomene, die von der Abkühlgeschwindigkeit abhängen, einen drastischen Einfluß auf das Supraleitungsverhalten haben<sup>[4,45]</sup>.

Versuche, die Abhängigkeit der Phthalocyanin-Bandstruktur von den Gegenionen zu testen, schlugen fehl, da Elektrokristallisationsexperimente mit größeren Anionen (z. B.  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) zu anderen Packungsanordnungen und  $\varrho$ -Werten ( $\varrho$  und  $y$  werden synonym verwendet) führen<sup>[42]</sup>. Genauso versagt auch die Anwendung organischer Oxidationsmittel mit hohem Oxidationspotential, z. B. Chinone wie Tetracyanchinon (TCNQ), für die Darstellung moleku-

larer Metalle, da stattdessen Isolatoren gebildet werden, die vermutlich Stapelanordnungen haben, wie sie in **3** oder **4** skizziert sind<sup>[46]</sup>. Die Kräfte, die die in diesem Abschnitt diskutierten Stapelarchitekturen zusammenhalten, sind offensichtlich sehr schwach und „unzuverlässig“. Physikalische Daten von molekularen Leitern, die auf Phthalocyaninen basieren, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

#### 4. Cofaciale Kondensation als Zugang zu Makromolekülen mit starrer Stapelstruktur

Ein besonders attraktiver Zugang zur Zielstruktur **6** ist die Festkörper-Kondensationspolymerisation von Dihydroxo(phthalocyaninato)-Komplexen von Metallen der 4. Hauptgruppe (Abb. 10)<sup>[18,47–49]</sup>. Diese sehr stabilen, kristallinen „Starre-Stäbchen“-Polymere wurden durch Endgruppenanalyse (radiochemisch, FT-IR-Spektroskopie)<sup>[47a]</sup>, Festkörper-NMR-Spektroskopie<sup>[30]</sup>, Elektronenmikrosko-

Tabelle 1. Strukturparameter, Ladungstransfer  $\varrho$ , Raumtemperaturleitfähigkeit  $\sigma_{300\text{K}}$ , thermoelektrische Kraft  $S$ , Pauli-Anteil der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  und Frequenz der Plasmakante  $\omega_p$  [a].

Verbindung	tetr. Gitter [b] [Å]	$\varrho$	$\sigma_{300\text{K}}$ [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$S_{300\text{K}}$ [ $\mu\text{V K}^{-1}$ ]	$\chi$ [ $10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ]	$\omega_p$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$	$a = 13.97(5)$ $c = 6.60(4)$	0.35	0.60		2.35(10)	4540
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.35}\}_n$	$a = 13.70(7)$ $c = 6.58(4)$	0.35	0.10		2.22(6)	4700
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.50}\}_n$	$a = 13.96(7)$ $c = 6.66(4)$	0.50	0.13	+ 0.3	2.32(6)	5390
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{PF}_6)_{0.35}\}_n$	$a = 13.98(6)$ $c = 6.58(4)$	0.35	0.10		2.49(6)	4600
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{PF}_6)_{0.47}\}_n$	$a = 14.08(7)$ $c = 6.63(4)$	0.47	0.10			
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SbF}_6)_{0.35}\}_n$	$a = 14.31(4)$ $c = 6.58(4)$	0.35	0.10		2.22(3)	4550
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SbF}_6)_{0.41}\}_n$	$a = 14.19(7)$ $c = 6.61(4)$	0.41	0.10			
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{Tos})_{0.67}\}_n$	$a = 14.39(7)$ $c = 6.64(4)$	0.67	0.04	+ 26	3.13(6)	5000
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_{0.095}\}_n$	$a = 13.86(7)$ $c = 6.67(4)$	0.19	0.09	+ 49	1.93(14)	4870
$\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$	$a = 13.96(5)$ $c = 6.96(4)$	0.35	0.10		2.70(10)	4210
$\text{H}_2(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$ [c]	$a = 13.928(5)$ $c = 6.502(3)$	0.33	ca. 700 8.0 [d]	+ 62	2.21(5)	6360
$\text{Ni}(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$ [c]	$a = 13.936(6)$ $c = 6.488(3)$	0.33	ca. 500 7.5 [d]	+ 59	1.90(10)	5630
$\text{Ni}(\text{Pc})(\text{BF}_4)_{0.33}$ [c]	$a = 13.97(2)$ $c = 6.48(1)$	0.33	ca. 1000 6.0 [d]	+ 50	1.30(4)	6020
$\text{Ni}(\text{Pc})(\text{ClO}_4)_{0.42}$ [c]	$a = 13.957(3)$ $c = 6.4672(9)$	0.42	100–1500	+ 25	2.62(8)	7700–9000

[a] Alle Daten sind, wenn nicht anders angegeben, von polykristallinen Proben. [b] tetr. = tetragonal;  $\text{Pc-Pc-Interplanar-Abstand} = c/2$ . [c] Einkristall-Probe. Leitfähigkeit und Thermospannung gemessen in  $\text{Pc-Pc-Stapelrichtung}$ . [d] Vergleichende Messung an einer polykristallinen Probe.

Tabelle 2. Repräsentative Informationen zur Bandbreite von Phthalocyanin-Leitern.

Verbindung	Interplanar-Abstand [Å]	Bandbreite [a] optisch [eV]	Bandbreite [b] TEP [eV]	Bandbreite [c] PES [eV]	Bandbreite [d] magnetisch [eV]	Bandbreite [e] theoretisch [eV]
$\text{H}_2(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$	3.251(2)	1.2(1)	1.0(1)	–	0.37(3)	0.85
$\text{Ni}(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$	3.244(2)	1.00(9)	1.0(1)	–	0.43(3)	0.85
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$	3.30(2)	0.60(6)		0.58(6)	0.32(3)	0.76
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.35}\}_n$	3.29(2)	0.64(6)		0.58(6)	0.37(3)	0.76
$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.50}\}_n$	3.33(2)	0.63(6)	0.70(7)	0.58(6)	0.26(1)	0.76
$\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$	3.48(2)	0.48(5)		0.38(6)	0.28(2)	0.50

[a] Aus Beugungsdaten berechnet nach Gl. (5). [b] Aus der thermoelektrischen Kraft (TEP)  $S$  berechnet nach Gl. (4). [c] Aus Gasphasen-PE-Spektren des Dimers  $\text{ROM}(\text{Pc})\text{OM}(\text{Pc})\text{OR}$ . [d] Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität berechnet nach Gl. (6). [e] Aus DV-Xα-Rechnungen am cofacialen Dimer.

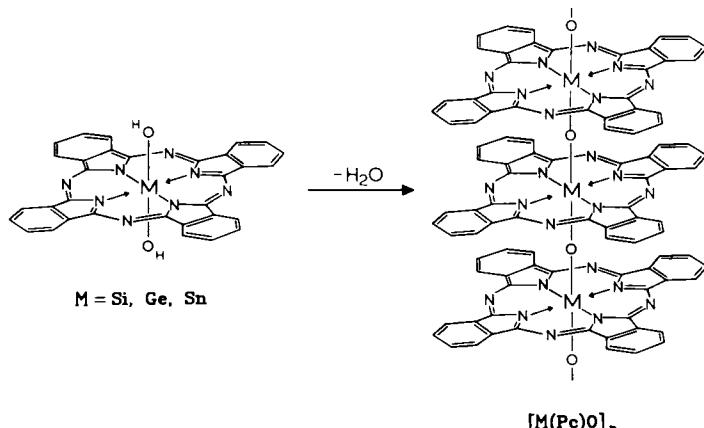
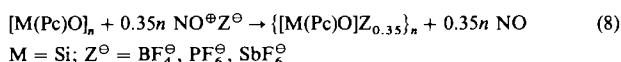
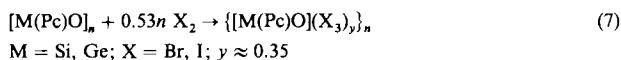


Abb. 10. Strategie zur Synthese von Polymeren mit cofacialer fixierter Anordnung von Metallophthalocyanin-Einheiten.

pie<sup>[50]</sup> und Pulver-Röntgenbeugungsanalyse<sup>[47a]</sup> (mit Computer-Simulationen und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Modell-Oligomeren)<sup>[51]</sup> sowie durch Beugungstechniken in Lösung (für löslichere, im Makrocyclus funktionalisierte Derivate)<sup>[52]</sup> charakterisiert. Zusammen geben diese Daten ein detailliertes Bild der  $[M(Pc)O]_n$ -Architektur und Kristallstruktur. Zum Beispiel ist  $n$ , abhängig von den Polymerisationsbedingungen, typischerweise 50–200 (für die meisten physikalischen Messungen wurden Proben mit  $n \geq 100$  verwendet), und die Abstände zwischen den Pc-Ebenen nehmen mit dem Ionenradius von M in der folgenden Reihe zu: 3.32(2) Å, M = Si; 3.53(2) Å, M = Ge; 3.82(2) Å, M = Sn. Diese Verbindungen boten die Gelegenheit, viele der kaum verstandenen Eigenschaften molekularer Metalle und leitfähiger Polymere zu studieren.

#### 4.1. Chemische Dotierung von $[M(Pc)O]_n$ -Polymeren; Auswirkungen des Interplanar-Abstandes und der Gegenionen auf die Materialeigenschaften

Eine Teiloxidation der  $[M(Pc)O]_n$ -Polymere mit Halogenen<sup>[53]</sup> und Nitrosyl-Salzen<sup>[54]</sup> verläuft wie in den Gleichungen (7) und (8) dargestellt. Röntgenstrukturanalysen machen deutlich, daß die Dotierung im wesentlichen in-



homogen verläuft, d. h. eine schrittweise Zugabe von Oxidationsmittel erzeugt zunehmend größere Anteile an voll dotierter Phase, die eine bestimmte Stöchiometrie (konstantes  $\varrho$ ) und eine unterschiedliche Kristallstruktur hat. Dieser Prozeß ist schematisch für  $[Si(Pc)O]_n$  in Abbildung 11 dargestellt. Vor der vollständigen Aufnahme eines Oxidationsmittels bleibt das Material eine Mischung aus Ausgangsstoff und Produkt, wie transmissionselektronenmikroskopische Studien ergaben<sup>[50]</sup>. Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die tetragonalen dotierten Phasen im wesentlichen isostrukturell mit den molekularen Phthalocyanin-Analoga sind (vgl. die Strukturen von  $H_2(Pc)(I_3)_{0.33}$  in Abb. 6 und  $Ni(Pc)(ClO_4)_{0.42}$  in Abb. 8) und sich hauptsächlich im Interplanar-Abstand unterscheiden. Relevante Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man kann aus den Gleichungen (7) und (8) auch ersehen, daß der maximal erreichbare Oxidationsgrad (Bandbesetzung,  $\varrho$ ) für alle Oxidationsmittel ungefähr +0.35 beträgt. Nach Born-Haber-Kreisläufen mit vernünftigen Werten für  $\Delta H_{\text{subl}}$  und den Ionisationspotentialen für molekulare Phthalocyanine ist dies kein unerwartetes Ergebnis<sup>[54]</sup>. Drastische Veränderungen von  $\varrho$  und den Gegenionen werden am besten elektrochemisch erreicht (siehe Abschnitt 4.2). Die Produkte der Reaktion (7) können durch Erhitzen im Vakuum unter Bildung einer neuen  $[Si(Pc)O]_n$ -Phase, die am besten durch eine tetragonale Kristallstruktur beschrieben wird (Abb. 11), „entdotiert“ werden.

Die Reihe  $Ni(Pc)(I_3)_{0.33}$  I,  $\{[Si(Pc)O](I_3)_{0.35}\}_n$  II und  $\{[Ge(Pc)O](I_3)_{0.35}\}_n$  III liefert ein höchst informatives Bild davon, wie eine Erweiterung des Interplanar-Abstandes von 3.24 über 3.30 nach 3.48 Å die Eigenschaften eines molekularen Metalls verändert. Vergleichende Daten zur Leitfähigkeit von I–III bei variabler Temperatur sind in Abbildung 12 dargestellt. Bei der Betrachtung dieser Daten sollte beachtet werden, daß Messungen von polykristallinen Proben (gute Einkristalle der dotierten Polymere sind nicht verfügbar) durch die Isotropie der makroskopischen Teilchen und durch Kontaktwechselwirkungen zwischen den Teilchen beeinflußt werden<sup>[55, 56]</sup>. Nach einer Faustregel ist die Leitfähigkeit polykristalliner Materialien etwa um den Faktor 500 geringer als die Leitfähigkeit der Einkristalle in Stapelrichtung. Diese Regel erlaubt es, aussagekräftige, qualitative Vergleiche zu ziehen. Die Befunde zeigen eine drastische Abnahme in der Effizienz des Ladungstransports bei einer Verringerung der Überlappung zwischen benachbarten  $\pi$ -Elektronensystemen der Makrocyclen. In Übereinstimmung mit der Inhomogenität des Dotierungsprozesses besteht keine monotone Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierungs-

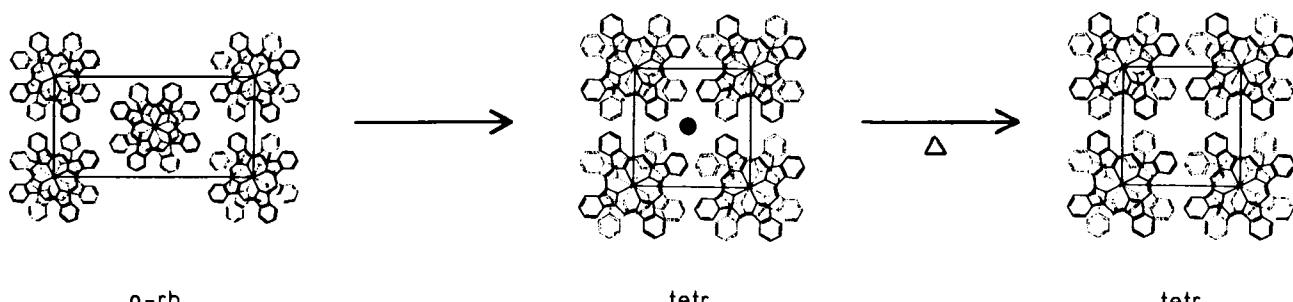


Abb. 11. Strukturmodell der Veränderungen, die die chemische Dotierung von frischem  $[Si(Pc)O]_n$  mit  $I_2$  und die anschließende Entfernung des Dotierungsmittels mit sich bringen (Blick in Richtung der Phthalocyanin-Stapel). o-rh = orthorhombisch, tetr. = tetragonal.

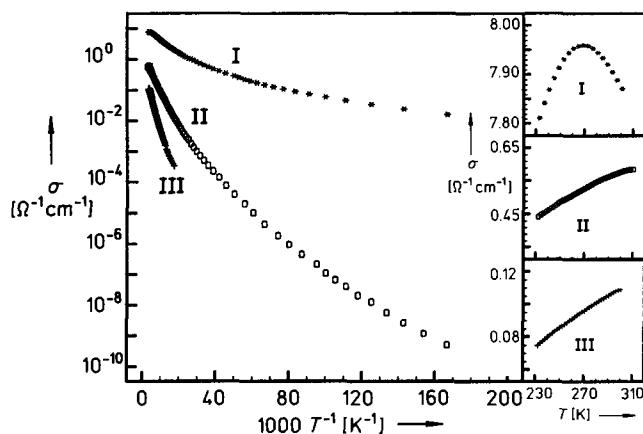


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von gepreßten polykristallinen Proben von  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$  I,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$  II und  $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$  III. Beachten Sie, daß das metallähnliche Verhalten, das in  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$ -Einkristallen beobachtet wird (Abb. 9 oben), aufgrund der Polykristallinität der Proben verändert ist.

grad, sondern es treten abrupte Unstetigkeiten auf, die mit der Perkolationsschwelle in Verbindung gebracht werden können, die in vielen Komposit-Materialien gefunden wird<sup>[58][\*]</sup>. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}\}_n$  lässt sich am besten mit dem Modell des fluktuationsinduzierten Ladungsträger-Tunnelns erklären; dabei nimmt man an, daß relativ große leitfähige Bereiche durch Isolator-Barrieren mit einem parabolischen Potential voneinander getrennt werden. Bei tiefen Temperaturen ist der Ladungstransport von temperaturabhängigem elastischem Tunneln beherrscht, während er bei höherer Temperatur thermisch aktiviert wird. Die  $\sigma(T)$ -Daten können mit dem herkömmlichen Modell des Ladungsträger-„Hüpfens“, das sich auf viele konventionelle leitfähige Polymere anwenden läßt<sup>[4]</sup>, nicht überzeugend erklärt werden.

Die Empfindlichkeit der von der Bandstruktur abhängigen Eigenschaften vom  $\text{Pc}$ - $\text{Pc}$ -Interplanar-Abstand ist auch aus einem Vergleich der Reflexionsdaten von I–III ersichtlich: mit steigendem Interplanar-Abstand verschiebt sich die Plasmakante zu geringerer Energie (Abb. 13). Dieses Verhal-

ten paßt ausgezeichnet zu dem einfachen Bild der „tight-binding“-Bandstruktur-Vorstellung [Gl. (5)]. Die magnetische Suszeptibilität von I–III zeigt Pauli-Verhalten (vgl. Abb. 7) und nimmt mit steigendem Interplanar-Abstand zu, was wieder in Übereinstimmung mit theoretischen Vorstellungen ist [Gl. (6)]. Wichtige physikalische Daten und die daraus abgeleiteten Werte für  $4t$  sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die  $4t$ -Werte fallen mit steigendem Interplanar-Abstand. Aus allen Bandbreiten, die aus den Suszeptibilitätsmessungen abgeleitet wurden, ist in einem gewissen Maß Coulomb-Verstärkung ersichtlich. In diesem Stadium wäre eine völlig unabhängige Messung von  $4t$  wünschenswert, d. h. eine, die nicht abhängig ist von den vielen Näherungen, die mit der Ableitung aus der kondensierten Phase zusammenhängen. Auf diesen Punkt kommen wir in Abschnitt 5 zurück.

Die nächste interessante Frage ist die nach den Auswirkungen der Gegenionen auf die Bandstruktur. In welchem Ausmaß werden z. B. in  $[\text{Si}(\text{Pc})^{4\oplus}\text{O}]_n$  die Ladungsträger dadurch beeinflußt, daß die außerhalb des Stapels gelegenen Anionen groß und leicht polarisierbar wie  $\text{I}_3^\ominus$  oder klein und hart wie  $\text{BF}_4^\ominus$  sind? Magnetische, optische, Ladungstransport- und ESR-Messungen sollten Antwort auf diese Frage geben. Die magnetische Suszeptibilität gibt Hinweise auf die Elektronenstruktur und die Besetzungsdichte des höchsten besetzten Bandes. Alle  $[\text{Si}(\text{Pc})^{0.35\oplus}\text{O}]_n$ -Materialien, zeigen einen in Größe und Temperaturabhängigkeit praktisch gleichen Paramagnetismus mit Pauli-Verhalten (Tabelle 1). Auswirkungen der Gegenionen auf die Coulomb-Verstärkung der Suszeptibilität (Screening-Effekte dieser Art sind bei anderen molekularen Leitern häufig erwähnt) waren nicht nachweisbar. Reflexionsmessungen an diesen Materialien ergaben gleiche Plasmakanten (Abb. 14), aus welchen  $\omega_p$ - und  $4t$ -Werte abgeleitet wurden, die praktisch unabhängig vom Gegenion sind (Tabelle 1 und 2). Auch die Leitfähigkeitsdaten zeigen für die Reihe von partiell oxidierten  $[\text{Si}(\text{Pc})^{0.35\oplus}\text{O}]_n$ -Materialien nur geringfügige Abweichungen, die man mit leicht unterschiedlichen Widerständen zwischen den Partikeln und unterschiedlichen Packungsdichten der Ketten in den Kristallen erklären kann. ESR-Studien an

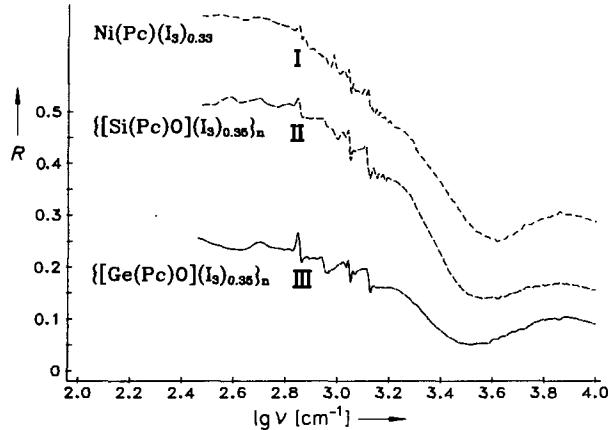


Abb. 13. Reflexionsspektren gepreßter polykristalliner Proben von  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{I}_3)_{0.33}$  I,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$  II und  $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$  III. Der Übersichtlichkeit halber sind die Spektren vertikal um 0.2 Reflexionseinheiten versetzt.

[\*] Derartige Unstetigkeiten treten bei Mischungen aus leitfähigen und nicht leitfähigen Partikeln auf, wenn der Volumenanteil der leitfähigen einen Grenzwert erreicht, oberhalb dessen ein Netzwerk aus verknüpften leitfähigen Partikeln existiert. An diesem Punkt, der Perkolationsschwelle, wird das Material stark leitfähig.

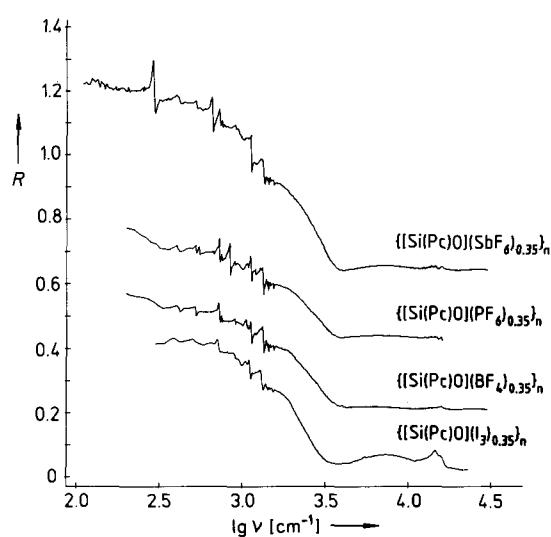


Abb. 14. Reflexionsspektren gepreßter polykristalliner Proben von:  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SbF}_6)_{0.35}\}_n$ ,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{PF}_6)_{0.35}\}_n$ ,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.35}\}_n$  und  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{I}_3)_{0.35}\}_n$ . Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber um 0.2 Reflexionseinheiten versetzt.

polykristallinem  $\{[Si(Pc)^{0.35\oplus}O]X_y\}_n$  ergaben nahezu isotrope  $g$ -Werte freier Elektronen, die mit einer Oxidation des Liganden in Einklang sind, und geringe Bandbreiten, die in der Reihe  $BF_4^\ominus < PF_6^\ominus < SbF_6^\ominus < I_3^\ominus$  ( $0.36 \rightarrow 2.9$  G bei 300 K) ansteigen. Wie in Abschnitt 3 für die molekularen Phthalocyanin-Leiter dargestellt wurde, können geringe Bandbreiten im allgemeinen darauf zurückgeführt werden, daß keine Schweratome vorhanden sind, die mit den Ladungsträgern stark koppeln und daß die Kristall- und Elektronenstruktur eindimensionalen Charakter hat ( $t_\perp$  ist in Übereinstimmung mit anderen physikalischen Messungen klein). Die anionenabhängige Beeinflussung der ESR-Bandbreiten spiegeln wahrscheinlich geringe Wechselwirkungen zwischen kationischer Kette und Anionen und daraus folgende Elektronenrelaxation über phononenmodulierte Spin-Bahn-Kopplung wider.

Die Ergebnisse stehen in scharfem Gegensatz zu den Befunden bei Supraleitern, die auf Organochalkogen-Verbindungen basieren<sup>[2,3,45]</sup>. Bei diesen haben kleine Veränderungen der Gegenionen große Auswirkungen auf die Kristallpackung, den Ladungstransport und die optischen und magnetischen Eigenschaften; dabei kann ein Supraleiter zu einem Isolator werden. Bei den  $[Si(Pc)^{0.35\oplus}O]_n$ -Materialien scheint die Unabhängigkeit von den Gegenionen zwei Hauptgründe zu haben: Der erste und wahrscheinlich wichtigere ist, daß die Stapelarchitektur eingefroren ist, so daß Wechselwirkungen zwischen dem Stapel und den Gegenionen elektrostatisch sein müssen oder von geringfügigen statischen oder dynamischen Veränderungen im Pc-Pc-Torsionswinkel herrühren. Der zweite Grund liegt wahrscheinlich in der einzigartigen Elektronenstruktur des M(Pc)- $\pi$ -Elektronensystems und wird in Abschnitt 5 erörtert.

#### 4.2. Elektrochemische Dotierung von $[M(Pc)O]_n$ -Polymeren: Auswirkungen von Struktur, Gegenionen und Bandbesetzung – „ $\varrho$ -Tuning“

Elektrochemische Techniken wurden in großem Umfang dazu verwendet, elektrisch leitfähige Polymere zu „dotieren“<sup>[44]</sup>. Im allgemeinen werden die Strukturänderungen, die mit Oxidations- und Reduktionszyklen verbunden sind, nicht sehr gut verstanden. Bei den  $[M(Pc)O]_n$ -Polymeren bieten elektrochemische Techniken sowohl Gelegenheit, diese Fragen zu untersuchen, als auch die Anionen zu verändern und  $\varrho$  in einem Ausmaß zu variieren, wie es chemisch nicht möglich ist.

Elektrochemische Studien der oxidativen und reduktiven Dotierung von  $[Si(Pc)O]_n$  wurden rigoros wasser- und sauerstofffrei durchgeführt, wobei der polymere Feststoff in direktem Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten steht, der das Anion bzw. Kation von Interesse enthält<sup>[60,61]</sup>. Die meisten Experimente werden durch automatisierte elektrochemische Potential-Spektroskopie (ECPS) verfolgt; dabei wird das Potential in Stufen verändert, und bei jeder Stufe wird die übertragene Ladung im Dotierungs-/Entdotierungsprozeß gemessen. Es resultiert eine Graphik, die das Potential in Abhängigkeit der Dotierungsstöchiometrie zeigt; Phasenübergänge treten dabei sofort zutage.

Vielleicht das interessanteste Merkmal in der oxidativen Elektrochemie von frischpolymerisiertem  $[Si(Pc)O]_n$  (orthorhombisch, vgl. Abb. 11) in gängigen Elektrolyten wie  $nBu_4N^\oplus BF_4^\ominus$ /Acetonitril ist die große kinetische Barriere (Überspannung) bei der Primäroxidation<sup>[60]</sup>. Das Oxidationsprodukt ist ein tetragonales Material  $\{[Si(Pc)O]-(BF_4)_y\}_n$ , das strukturell dem mit  $NO^\oplus BF_4^\ominus$  [Gl. (8)] hergestellten ähnelt, wobei aber  $y \approx 0.50$  statt 0.35 ist. Nachfolgende Entdotierungs- und Dotierungscyclen zeigen nicht die gleiche große Überspannung. Die Form der ECPS-Kurve weist darauf hin, daß  $\varrho$  stufenlos zwischen 0 und 0.50 verändert werden kann. Die hohe Überspannung der Primär-Oxidation (gewöhnlich als „break-in“-Verhalten bezeichnet<sup>[44,62]</sup>, aber nur schlecht verstanden) hat ihren Grund in Strukturveränderungen. Die „break-in“-Dotierung schließt eine Phasenumwandlung von orthorhombisch nach tetragonal (Abb. 15) ein, die eine erhebliche Umorientierung der  $[Si(Pc)O]_n$ -Ketten und eine Ausdehnung des Kristallgitters nötig macht. Dagegen umfassen die darauffolgenden Cyclen Umwandlungen zwischen ähnlichen dotierten und undotierten tetragonalen Phasen, die nur eine Anionenwanderung durch „Tunnel“ parallel zur Stapelrichtung und eine geringfügige Reorganisation der  $[Si(Pc)O]_n$ -Ketten erfordern. Die undotierte Phase, die in den elektrochemischen Cyclen erzeugt wird, ist spektroskopisch, elektrochemisch und diffraktometrisch nicht von der unterscheidbar, die durch thermische Entdotierung von  $\{[Si(Pc)O](I_3)_{0.35}\}$  entsteht (siehe Abb. 11). Dieses elektrochemische Verhalten ist unbeeinflußt davon, wie fein die feste Probe des Polymers gemahlen, wie viele Redoxzyklen ausgeführt oder ob elektrochemische Mediatoren wie  $[Os(bpy)_3]^{2\oplus}$  zugesetzt wurden. Eine weitere Bestätigung dafür, daß der Dotierungsgrad in  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$  stufenlos variiert werden kann, liefert die Beobachtung, daß der  $a$ -Parameter des tetragonalen Gitters sich stetig mit dem Dotierungsgrad verändert (Abb. 16). Es handelt sich um das erste Beispiel, in dem der Bandbeset-

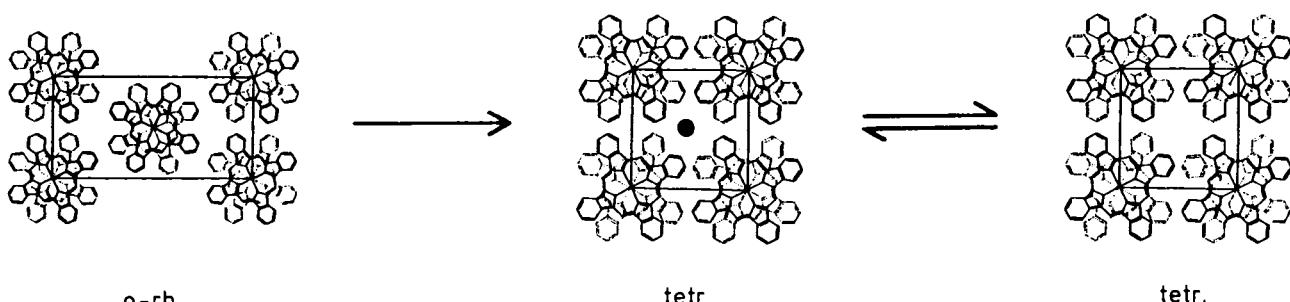


Abb. 15. Modell der strukturellen Veränderungen, die eine elektrochemische Primäroxidation von frisch bereitetem  $[Si(Pc)O]_n$  begleiten. Anfängliches „break-in“ hat die Umwandlung in eine offene Struktur zur Folge, die leichter Redoxzyklen erlaubt (Blick in Stapelrichtung).

zungsgrad in einem molekularen Metall ohne größere Veränderungen in der Kristallstruktur über einen breiten Bereich stufenlos verändert werden kann. Im einzigen vergleichbaren Beispiel,  $(NMP)_x(\text{Phen})_{1-x}(\text{TCNQ})$  ( $NMP = N$ -Methylphenazinium;  $\text{Phen} = \text{Phenazin}$ ) konnte  $\varrho$  in der TCNQ-Kette von ungefähr  $-0.50$  bis  $-0.66$  variiert werden.

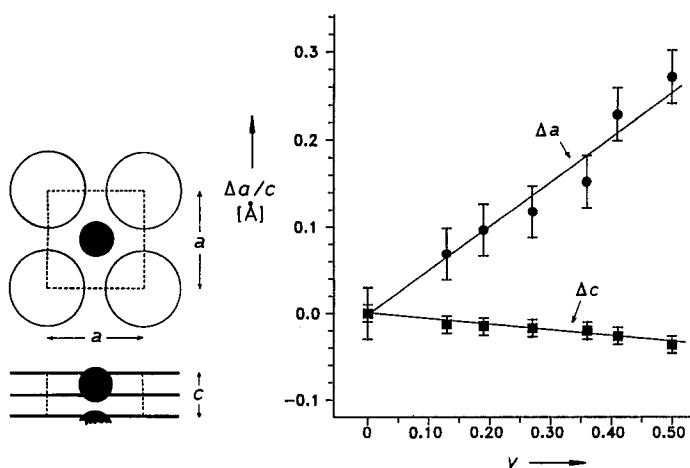


Abb. 16. Änderung der Parameter  $a$  und  $c$  der Elementarzelle als Funktion des partiellen Oxidationsgrades  $y$  von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.35}$ .

Ausführliche Untersuchungen zur Elektrochemie von  $\{\text{Si}(\text{Pc})\text{O}\}_n$  wurden mit einer Vielzahl von Anionen unterschiedlicher Größe, Form, Polarisierbarkeit und Ladung unternommen<sup>[60]</sup>. Repräsentative ECPS-Kurven zeigen Abbildung 17 und 18. Wenn man von den Fällen absieht, in denen

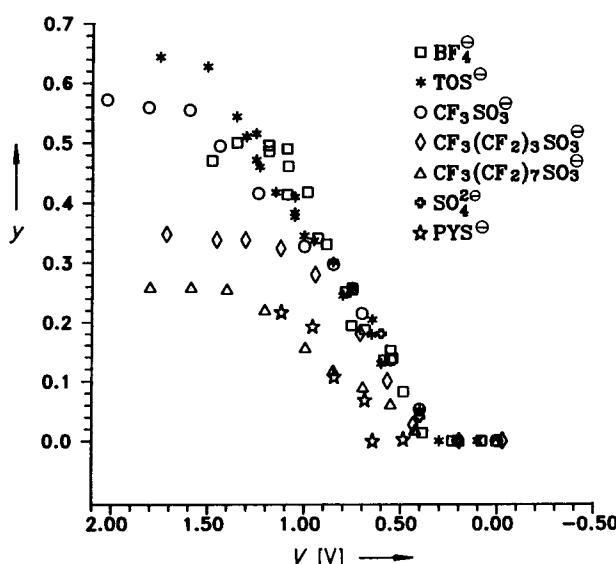


Abb. 17. Dotierungsgrad  $y$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $V$  (gegen SSCE) bei der elektrochemischen Oxidation von Suspensionen von tetragonalem  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  in Elektrolyten, die aus den  $n\text{R}_4\text{N}^+$ -Salzen (R = Alkyl) verschiedener Gegenionen in Acetonitril bestehen. TOS = *p*-Toluolsulfonat, PYS = 1-Pyrensulfonat.

das „elektrochemische Fenster“ des Elektrolyten überschritten wurde, scheint die maximale Dotierung, also der erreichbare Bandbesetzungsgrad, hauptsächlich durch die Größe des Anions bestimmt zu sein. Abschätzungen der

Packungsichte unter Benutzung der van-der-Waals-Radien der Anionen zeigen, daß in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen der maximal möglichen Besetzung des Anionen-Tunnels und dem erreichten Dotierungsgrad besteht. Im Fall von  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  wurde auch bei Potentialen bis zu  $+3.5$  V gegen die gesättigte Kalomelektrode mit  $\text{NaCl}$  statt  $\text{KCl}$  (SSCE) in flüssigem  $\text{SO}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$ <sup>[65]</sup> keine Weiteroxidation von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_{0.50}$  beobachtet. An diesem Punkt beginnt eine irreversible Oxidation des Polymers. Es ist bemerkenswert, daß elektrochemisch als Gegenion in einen molekularen Leiter erstmals auch ein Dianion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) eingebaut werden konnte.

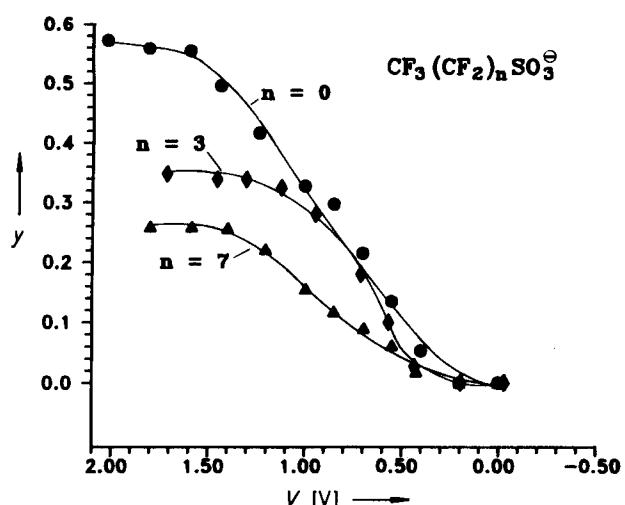


Abb. 18. Dotierungsgrad  $y$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $V$  (gegen SSCE) bei der elektrochemischen Oxidation von Suspensionen von tetragonalem  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  in  $n\text{R}_4\text{N}^+\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$ /Acetonitril (R = Alkyl).

Für sehr große Anionen ist das Verhalten nach der Dotierung etwas anders. Das Grenzpotential für die oxidative Dotierung von tetragonalem  $[\text{Si}(\text{Oc})\text{O}]_n$  mit  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Pyrensulfonat in Acetonitril (Abb. 17) ist höher als für andere Anionen und der maximale Dotierungsgrad ziemlich niedrig. Bei  $[n\text{Bu}_4\text{N}^+]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  in Acetonitril wird sogar eine noch höhere Schwelle beobachtet (ca. 0.9 V gegen SSCE) und der maximale Dotierungsgrad ist mit  $y \approx 0.06$  noch geringer<sup>[65]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen die deutliche Abhängigkeit der elektrochemischen Dotierung von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  von Strukturparametern.

Neben den  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Materialien wurde auch *trans*-Polyacetylen elektrochemisch untersucht<sup>[6, 66, 67]</sup>. Im Augenblick liegen viel mehr Informationen über die reduktive Dotierung (Einlagerung von Alkalimetallen) als über die oxidative vor. In beiden Fällen ergibt sich jedoch ein völlig anderes Bild als bei der oxidativen Dotierung von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ . Die primäre Dotierung von Polyacetylen ist ausnahmslos inhomogen, wobei undotierte (oder leicht dotierte) und dotierte  $-(\text{CHX}_p)_n$ ,  $y \approx 0.06$  - Phasen nebeneinander vorliegen. Dann werden abhängig vom Gegenion bei weiterer Dotierung Packungsänderungen der Polymerketten und der Gegenionen beobachtet; mitunter ist der Bandfüllungsgrad in einer gegebenen Kristallstruktur in begrenztem Umfang variabel. In keinem Fall ist jedoch die Obergrenze für die Ladungsspeicherung pro Monomer-Untereinheit so groß wie in den Phthalocyanin-Polymeren, und die Variabilität

der Bandbesetzung ist gleichfalls nicht vergleichbar. Diese Unterschiede spiegeln zweifelsohne die viel größere Ausdehnung des Phthalocyanin- $\pi$ -Elektronensystems und die damit verbundene Kapazität, negative oder positive Ladung zu speichern, wider, aber auch die aufgrund der geringeren Abstände größeren Polyacetylen-Gegenionen-Wechselwirkungen. Der letztgenannte Effekt ist verständlich, wenn man die höhere Ladungskonzentration pro Polyacetylen-Untereinheit und die für eine enge Nachbarschaft zwischen  $\pi$ -System und Gegenion günstige Polymerstruktur bedenkt. Die Größe dieser Wechselwirkungen verursacht für verschiedene Stöchiometrien und/oder Gegenionen zweifelsohne unterschiedliche Polyacetylen-Packungsanordnungen. Diese Faktoren lassen auch die Vermutung zu, daß die Kristallstrukturen dotierter Polyacetylene beim Entdotieren zusammenbrechen, und daß geordnete „offene“ Kristallstrukturen, die Dotierungs/Entdotierungscyclen leichter durchlaufen, nicht möglich sein werden. Die gegenwärtig verfügbaren Daten über Polyacetylen scheinen dies zu bestätigen<sup>[66]</sup>.

Wie wichtig ist die starre Struktur der  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Ketten für die elektrochemischen Eigenschaften? Diese Frage kann festkörperelektrochemisch an  $\text{Ni}(\text{Pc})$ , in dem die  $\text{Pc}$ -Makrocyclen nicht kovalent verknüpft sind<sup>[60]</sup>, untersucht werden. Sublimiertes  $\text{Ni}(\text{Pc})$  hat eine monokline Struktur (Abb. 19) mit gekippten Stapeln („ $\beta$ “-Phase). Es ist nicht überra-

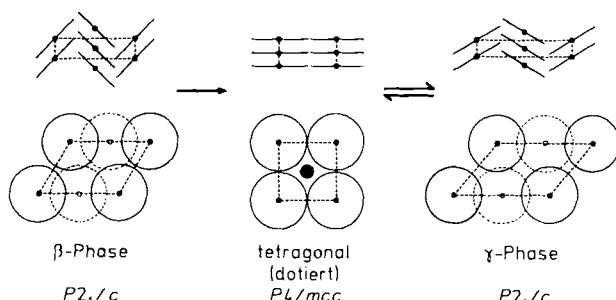


Abb. 19. Änderungen der Kristallstruktur von  $\text{Ni}(\text{Pc})$  (links) bei der elektrochemischen Oxidation zu  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{BF}_4)_y$ , mit  $y = 0-0.48$  (Mitte) und der anschließenden Reduktion („Entdotierung“) (rechts).

schend, daß die primäre Oxidation eine beträchtliche Überspannung aufweist und daß das Produkt eine dotierte tetragonale Phase ist (Abb. 19). An diesem Punkt weicht aber das Verhalten von dem von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  dahingehend ab, daß auch beim Entdotieren eine große Überspannung auftritt und das Produkt *nicht* eine undotierte tetragonale Phase, sondern eine zweite (bekannte) monokline  $\text{Ni}(\text{Pc})$ -Phase („ $\gamma$ “-Phase) ist. Die Variabilität von  $y$  in der tetragonalen Phase von  $\text{Ni}(\text{Pc})(\text{BF}_4)_y$  ist gering<sup>[60a]</sup>.

Elektrochemische Experimente beantworten auch die Frage, ob  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  reduktiv dotierbar ist. Die teilweise Besetzung eines Bandes, das aus den untersten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMOs) von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  besteht, sollte nach Berechnungen auch zu einer metallartigen Substanz führen<sup>[51,68]</sup>. In der Tat kann  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  in  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ /THF mit einer Grenzreduktions-Stöchiometrie von  $y \approx 0.09$ , d. h. unter Bildung von  $\{(\text{nBu}_4\text{N})_{0.09}[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\}_n$ , reversibel reduziert werden (Abb. 20). Darüber hinaus kann das Polymer mit, wenn überhaupt, nur geringfügiger Zersetzung mehrmals oxidiert und reduziert werden. Der Unterschied im Schwellenpotential für Oxidation und Reduktion von tetra-

gonalem  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  beträgt ungefähr 1.5 V und ist in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung der HOMO-LUMO-Bandaufspaltung aus spektrometrischen Daten: 1.65 eV (750 nm)<sup>[47a]</sup>. Vorläufige Messungen deuten an, daß reduktiv dotierte  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Polymere elektrisch leitfähig sind<sup>[69]</sup>.

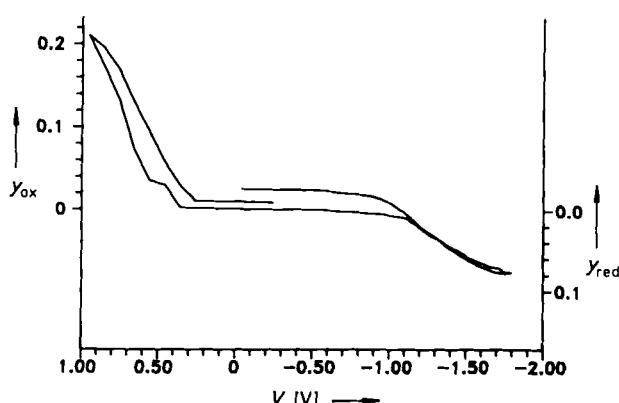


Abb. 20. Reduktions-/Oxidationscyclen eines Mikropreßlings von tetragonalem  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  in  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ /THF (gegen SSCE). Der anodische Prozeß ist durch das Oxidationspotential von THF begrenzt.

Ausgiebige Messungen des Ladungstransports sowie optischer und magnetischer Daten wurden an elektrochemisch dotiertem  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]X_y\}_n$  als Funktion des Anions und  $y$  durchgeführt<sup>[60,70]</sup>. Bewirkt die elektrostatische Störung durch die außerhalb der Stapel gelegenen Anionen eine Lokalisierung der Ladungsträger und sind die metallischen Eigenschaften über den gesamten Bereich der gemischten Valenz varierbar, wie dies aus einfachen bandtheoretischen Überlegungen (Abb. 1) vorhergesagt wurde? Gibt es eine bestimmte Schwellendotierung, bei der die metallischen Eigenschaften „angeschaltet“ werden?

In Abbildung 21 sind die Leitfähigkeiten für eine Reihe von polykristallinen  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_y\}_n$ ,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{Tos})_y\}_n$  und  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_y\}_n$ -Proben dargestellt.

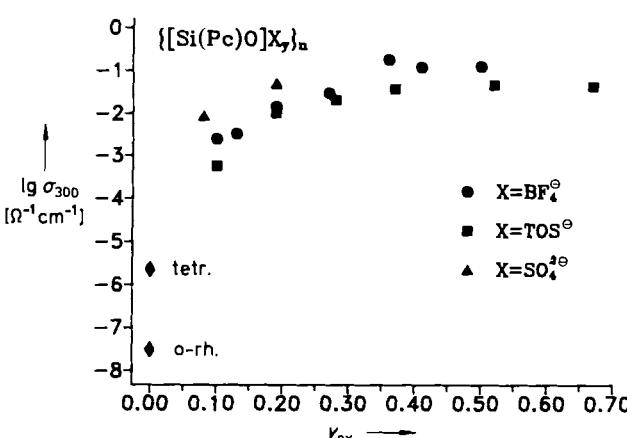


Abb. 21. Elektrische Leitfähigkeit  $\lg \sigma$  von polykristallinen Proben von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]X_y\}_n$  als Funktion des Oxidationsgrades  $y_{\text{ox}}$  pro  $\text{Si}(\text{Pc})$ -Einheit. Der  $y$ -Wert für  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_y\}_n$  wurde mit zwei multipliziert, um die doppelt negativen Anionenladung auszugleichen.

lat.,  $\text{y}_y$ - und  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_y\}_n$ -Proben bei Raumtemperatur als Funktion von  $y$  dargestellt. Das  $\sigma(y)$ -Verhalten ist ziemlich unabhängig vom Anion; nach einer plötzlichen Zunah-

me bei niedrigem Dotierungsgrad erreicht die Leitfähigkeit bei  $y = 0.20\text{--}0.30$  einen Grenzwert, von wo an sie praktisch unabhängig von  $y$  ist. Untersuchungen bei variabler Temperatur zeigen, daß für  $y \lesssim 0.20$  die  $\sigma(T)$ -Daten am besten mit einem höchst ungeordneten Material in Einklang sind, in dem Ladungsträgersprünge zwischen lokalisierten Zuständen stattfinden<sup>[4, 71\text{--}74]</sup>. Für  $y \gtrsim 0.20$  ist die Leitfähigkeit durch ein fluktuationsinduziertes Tunneln zu erklären.

Da bei der Messung der thermoelektrischen Kraft  $S$  kein Strom fließt, und da der Temperaturabfall an den Korngrenzen weniger wichtig als ein Spannungsabfall ist, sollte diese Technik viel unanfälliger für Effekte sein, die durch die Polykristallinität der Probe hervorgerufen werden als Leitfähigkeitsmessungen<sup>[26\text{--}28]</sup>. Tatsächlich liefern Messungen der thermoelektrischen Kraft bei variabler Temperatur für Einkristalle und polykristalline Proben beim gleichen molekularen Metall ähnliche Ergebnisse<sup>[55]</sup>. Abbildung 22 zeigt Raumtemperatur-Daten für polykristalline Proben von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_y\}_n$ ,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{Tosylat})_y\}_n$  und

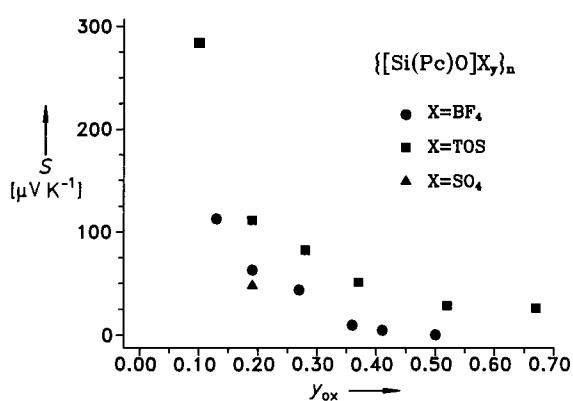


Abb. 22. Thermoelektrische Kraft  $S$  bei Raumtemperatur als eine Funktion des Dotierungsgrades  $y_{\text{ox}}$  von polykristallinen Proben von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{BF}_4)_y\}_n$ ,  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{Tosylat})_y\}_n$  und  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_{0.095}\}_n$ . Der  $y$ -Wert für das Sulfat wurde mit zwei multipliziert, um die doppelt negative Anionenladung auszugleichen.

$\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{SO}_4)_y\}_n$  als Funktion von  $y$ . Mit steigendem  $y$  fällt der Seebeck-Koeffizient  $S$  plötzlich von großen positiven Werten, die für p-Halbleiter charakteristisch sind, zu kleinen positiven Werten, die typisch für molekulare Metalle sind; ab  $y \gtrsim 0.35$  ist  $S$  nahezu konstant. Es wurden auch Messungen bei variabler Temperatur als Funktion von  $y$  durchgeführt. Obwohl die Daten für die obigen drei Klassen von dotierten Polymeren sich in kleinen Einzelheiten unterscheiden, zeigen alle einen gleichmäßigen Übergang von einem Verhalten, das einem p-Halbleiter (große, positive Werte von  $S$  mit  $S \sim 1/T$ ) entspricht, zu dem eines radikalaktionsischen molekularen Metalls (kleine, positive Werte von  $S$  mit  $S \sim T$ ). Ein Beispiel ist in Abbildung 23 gezeigt. Entscheidend ist, daß der Übergang vom Halbleiter zum Metall für alle drei Serien bei  $y \approx 0.20$  erfolgt. Wie stimmen diese  $S(y, T)$ -Ergebnisse mit den Vorhersagen der einfachen „tight-binding“-Theorie überein? Unter Anwendung von Gleichung (4) wurden bei Vernachlässigung von  $U$  und für  $4t \approx 0.60$  eV (vgl. Tabelle 2) die Kurven der Abbildung 24 erzeugt. Während die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für  $S(y)$  bei konstanter Temperatur vernünftig erscheint (Abb. 24 oben), sagt die Theorie stetig

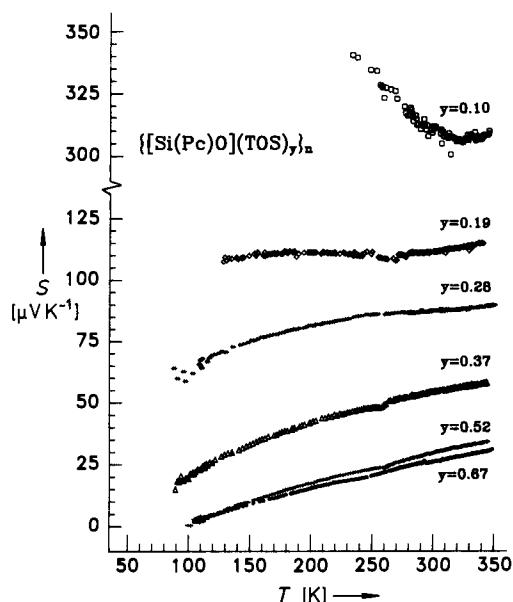


Abb. 23. Thermoelektrische Kraft  $S$  in Abhängigkeit von der Temperatur von polykristallinen  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}](\text{Tosylat})_y\}_n$ -Proben.

metallischen Charakter ( $S \sim T$ ) für alle Dotierungsstufen voraus (Abb. 24 unten). Dagegen zeigen die experimentellen Daten ein „Anschalten“ des metallischen Verhaltens in der

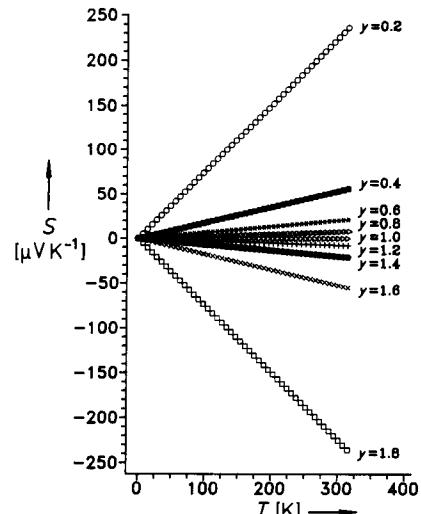
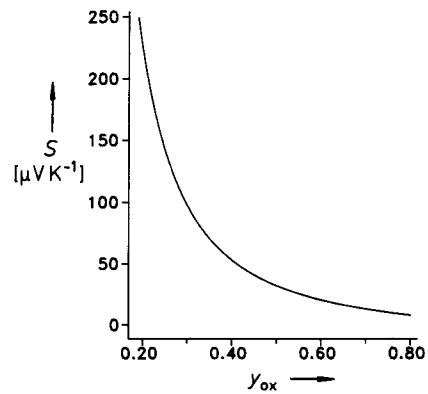


Abb. 24. Oben: Abhängigkeit der thermoelektrischen Kraft  $S$  vom Bandfüllungsgrad  $y$  für eine einfache, eindimensionale „tight-binding“-Bandstruktur mit energieunabhängiger Streuung, vernachlässigbarem  $U$ ,  $T = 300$  K und  $4t = 0.60$  eV nach Gleichung (4). Unten: Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kraft  $S$  als eine Funktion des Oxidationsgrades  $y$  nach Gleichung (4) für eine einfache, eindimensionale „tight-binding“-Bandstruktur mit energieunabhängiger Streuung, vernachlässigbarem  $U$  und  $4t = 0.60$  eV.

Gegend von  $y \approx 0.20$ . Daß die thermoelektrische Kraft  $S$  von  $\{[Si(Pc)O]X_y\}_n$  mit  $y = 0.50$  kein temperaturunabhängiges  $|S| \approx 60 \mu V K^{-1}$ -Verhalten zeigt, steht in bezeichnendem Gegensatz zu der großen Mehrzahl niederdimensionaler  $|\varrho| = 0.50$ -Systeme, die sehr große  $U/4t$ -Verhältnisse haben<sup>[26, 27]</sup>.

Auch detaillierte Untersuchungen der Reflexion und der magnetischen Suszeptibilität sowie ESR-Studien als Funktion von  $y$  wurden für  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$ ,  $\{[Si(Pc)O](Tosylat)_y\}_n$  und  $\{[Si(Pc)O](SO_4)_y\}_n$  durchgeführt<sup>[170]</sup>. Reflexionsdaten von einkristallinen und polykristallinen niedermolekularen Leitern stehen in einem festen Zusammenhang<sup>[33c, 53, 54]</sup>. Wie am Beispiel der optischen Daten der Reihe der  $BF_4^{\ominus}$ -Salze gezeigt (Abb. 25), ergibt die Anfangs-

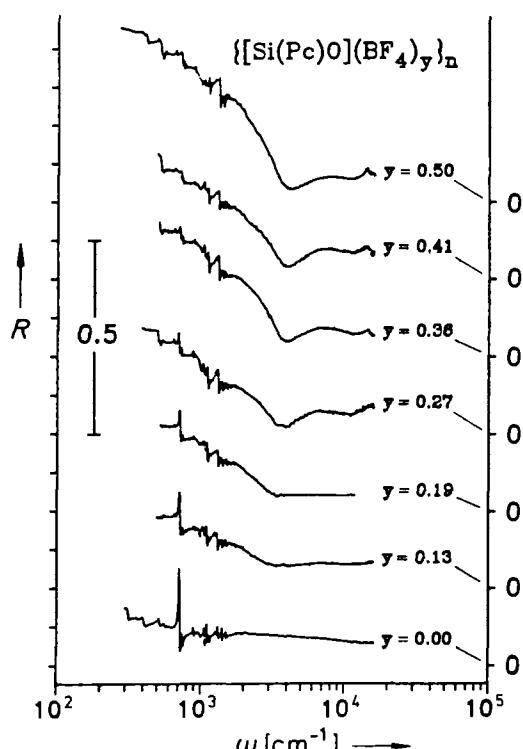


Abb. 25. Reflexionsspektren von gepreßtem polykristallinem  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$  als Funktion von  $y$ . Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Spektren vertikal versetzt.

dotierung Reflexionsspektren, die für molekulare Halbleiter charakteristisch sind. Eine wohldefinierte Plasmakante ist unterhalb  $y \leq 0.20$  nicht vorhanden, darüber verschiebt sich die Energie der Kante stetig zu höherer Energie. Tatsächlich ist für  $y$ -Werte innerhalb des metallischen Bereichs die Übereinstimmung mit der aus der „tight-binding“-Theorie abgeleiteten Gleichung (5) relativ gut (Abb. 26).

Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität als Funktion von steigendem  $y$  an  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$  verdeutlichen für niedrige Werte von  $y$  einen großen Curie-Anteil, der für lokalisierte Radikalkationen-Zustände typisch ist (Abb. 27). Diese Komponente der Suszeptibilität hat ein Maximum bei  $y \approx 0.20$  und fällt dann abrupt mit steigendem  $y$ . Über denselben  $y$ -Bereich kommt eine Pauli-Komponente hinzu und nimmt oberhalb von  $y \geq 0.25$  einen konstanten Wert an. Dieses  $\chi(y)$ -Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem von chemisch (nicht homogen) dotierten

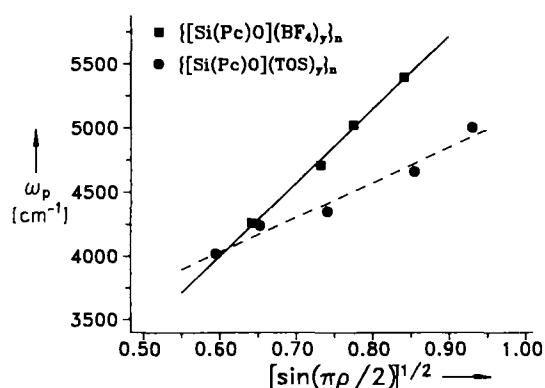


Abb. 26. Frequenzen der Plasmakante  $\omega_p$  von  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$  und  $\{[Si(Pc)O](Tosylat)_y\}_n$  (aus Reflexionspektren) als Funktion des partiellen Oxidationsgrades  $\rho(y)$  entsprechend der „tight-binding“-Theorie der Gleichung (5).

$\{[Si(Pc)O](I_3)_y\}_n$ -Materialien (Abb. 27). Da die chemische Dotierung größtenteils inhomogen verläuft, ist der Pauli-Anteil der Suszeptibilität linear abhängig vom Dotierungsgrad (weil der Anteil der dotierten Phase linear abhängig vom Dotierungsgrad ist). Die  $\chi(y)$ -Abhängigkeit des homogenen dotierten  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$ -Polymers kann nun mit den Vorhersagen der einfachen „tight-binding“-Bandtheorie [Gl. (6)] verglichen werden (Abb. 28). Was die thermoelektrische

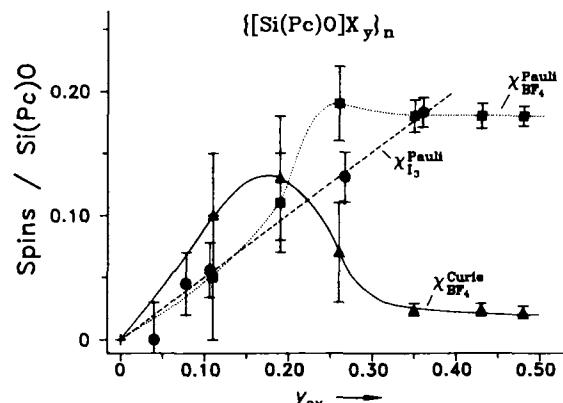


Abb. 27. Abhängigkeit der Pauli- und Curie-Spinsuszeptibilitäten (■ bzw. ▲) von elektrochemisch (homogen) dotierten  $\{[Si(Pc)O](BF_4)_y\}_n$ -Polymeren. Die gestrichelte Gerade zeigt den Pauli-Term (●) des chemisch (inhomogen mit  $I_3$ ) dotierten Polymers.

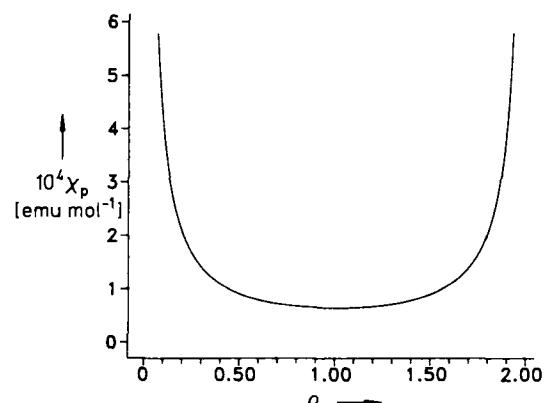


Abb. 28. Abhängigkeit der Pauli-Komponente der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_p$  vom Bandfüllungsgrad  $\rho(y)$ , berechnet nach Gleichung (6) mit  $4t = 0.60 \text{ eV}$  und  $U = 0$ .

Kraft  $S$  und die Reflexion betrifft, so ist für geringe Dotierungsgrade die Übereinstimmung mit der Theorie am schlechtesten, in einem Bereich also, in dem die magnetischen Daten des  $\text{BF}_4^\ominus$ -Salzes große,  $y$ -abhängige Curie-Komponenten zeigen. Trotzdem sind einige Gesichtspunkte des vorhergesagten Abflachens von  $\chi(y)$  bei höherem Dotierungsverhältnis zu beobachten. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{[Tosylat]}_{0.67}\}_n$  und  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{[SO}_4^\ominus\text{]}_{0.095}\}_n$  (im oder nahe beim metallischen Bereich) zeigen auch große Pauli-Komponenten und ergeben im letztgenannten Fall keine Hinweise auf eine Lokalisierung von Ladungsträgern durch das Gegenion. Die magnetischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und die aus dem Magnetismus abgeleiteten Bandbreiten in Tabelle 2. Die Suszeptibilitätswerte sind größer (Coulomb-Verstärkung), wobei das Ausmaß der Verstärkung von  $\varrho$  abhängig ist<sup>[70a]</sup>. Damit wurde erstmals die wichtige theoretische Voraussage<sup>[38a, d]</sup>, daß  $U$  von  $\varrho$  (von der Bandbesetzung) abhängig sein kann, experimentell nachgewiesen.

ESR-Daten von polykristallinem  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}_y\}_n$  als Funktion von  $y$  passen im wesentlichen zu den anderen Ergebnissen<sup>[70, 75]</sup>. Zunehmende Dotierung wird begleitet von einem unverändertem  $g$ -Wert, der charakteristisch für freie Elektronen ist (ein Hinweis auf Liganden-lokalierte Ladungsträger), und von einer Abnahme der Linienbreite. Größe und  $y$ -Abhängigkeit der Linienbreite sind im Übereinstimmung damit, daß bei Dotierung die Leitungselektronen zunehmend mobiler werden und eine relativ eindimensionale Bandstruktur (geringe Wechselwirkung zwischen Stapeln) vorliegt. Die einzige Überraschung ist, daß die ESR-Linienbreiten von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{[SO}_4^\ominus\text{]}_n\}$  ein bißchen größer sind als die der  $\text{BF}_4^\ominus$ - und Tosylat-Salze (ca. 1.5 G gegenüber 0.5–1.0 G). Es ist zu diesem Zeitpunkt nicht klar, ob die verstärkte Verbreiterung eine verringerte Mobilität der Ladungsträger widerspiegelt und/oder eine größere Zweidimensionalität aus elektrostatischen Gründen, oder ob eine größere Ladungsträgerdichte beim  $\text{SO}_4^\ominus$ -Gegenion eine effektivere Elektronenrelaxation über Phononen-gekoppelte Spin-Bahn-Wechselwirkungen bewirkt, wie sie zuvor bei den  $\text{I}_3^\ominus$ - und  $\text{SbF}_6^\ominus$ -Salzen diskutiert wurde (siehe Abschnitt 4.1).

#### 4.3. Ursache der Umwandlung vom Isolator oder Halbleiter zum Metall in $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}_y\}_n$

Die drastischen Änderungen in den Eigenschaften von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}_y\}_n$  in der Nähe von  $y \approx 0.20$  deuten auf eine wesentliche Veränderung in der Elektronenstruktur und der Mobilität der Ladungsträger. Röntgenbeugungsanalysen und elektrochemische Studien geben keinen Hinweis auf ähnlich drastische Strukturänderungen, sondern sprechen eher für eine gleichmäßige Änderung der Struktur als Funktion von  $y$ . Bei  $y \approx 0.20$  erfolgt ein Übergang von einem Material mit lokalierten Ladungsträgern, d. h. einem Isolator oder Halbleiter, zu einem metallartigen Material mit delokalisierten Ladungsträgern. Das Modell der Elektronenstruktur, das am besten zu diesen  $y$ -abhängigen Änderungen paßt, stellt die Auswirkungen von Fehlordinungen und Defekten auf die Eigenschaften einer quasi-eindimensionalen Bandstruktur in den Mittelpunkt. Zu diesem Zweck benutzen wir ein anderes Bandstruktur-Konzept, das die Anzahl der Energieniveaus pro Energieeinheit im Band verdeutlicht:

die Zustandsdichte<sup>[11]</sup>. In einer klassischen Beschreibung sind viele der Eigenschaften metallartiger Substanzen (Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität) sehr stark von der Zustandsdichte in der Nähe des höchsten besetzten Bandniveaus, des Fermi-Niveaus, abhängig. Abbildung 29 A zeigt die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie für ein klassisches, eindimensionales „tight-binding“-Band<sup>[11]</sup>. Aus diesem idealisierten Modell sind die Beziehungen für die thermoelektrische Kraft  $S$ , die optische Spektroskopie und den Magnetismus der Gleichungen (5) (Abb. 24), (6) und (7) (Abb. 28) abgeleitet. Fehlordinungen und Defekte verändern die Zustandsdichte wie in Abbildung 29 B schematisch gezeigt und führen zu einer Mobilitätsgrenze  $E_C$  zwischen lokalisierten Zuständen an der Bandober- und -unterkante und den eher zentralen, delokalisierten (metallartigen) Zuständen<sup>[76, 77]</sup>. Das Überschreiten dieser Grenze durch das Fermi-Niveau  $E_F$  als eine Funktion der Zusammensetzung oder anderer Eigenschaften wird als Anderson-Übergang bezeichnet<sup>[76]</sup>. In der allgemein anerkannten Beschreibung hat das lokalisierte Anderson-Niveau eine „Fermi-Glas“-Elektronenstruktur mit einer relativ gleichmäßigen Dichte lokalisierter Zustände<sup>[76, 77]</sup>. Ob solch eine Situation in unseren Materialien tatsächlich vorliegt, wird gegenwärtig untersucht.

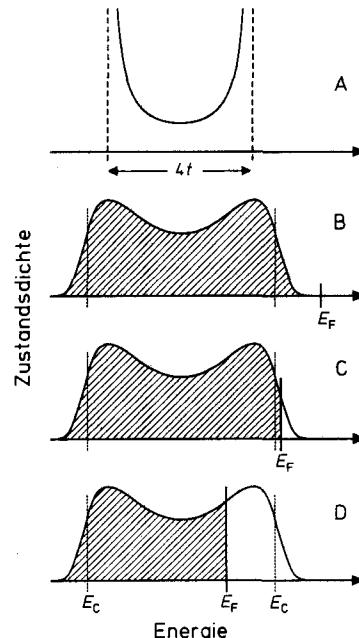


Abb. 29. Modell der Veränderung der Zustandsdichte infolge schrittweiser Dotierung von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ . A: Nicht dotiert; klassische quasi-eindimensionale „tight-binding“-Beschreibung. B: Wie A beim Vorhandensein von Fehlordinungen und Defekten. C: Leicht dotiert. D: Stark dotiert.  $E_F$  ist die Fermi-Energie und  $E_C$  die Energie der Mobilitätsgrenze.

Bei geringem Oxidationsgrad von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}_y\}_n$  ist es eindeutig, daß das dotierte Polymer beträchtlich fehlgeordnet ist, vermutlich infolge varierender  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Kettenlänge und/oder kristallographischer Positionen ebenso wie möglicher anderer Arten von Defekten, auch in den Anionen-Lagen. Die Folge dieser Störungen wird eine Lokalisierung der Zustände des Leitungsbandes in den Grenzniveaus des Bandes sein. In diesem Bereich werden die Ladungsträger (Defektelektronen, „Löcher“) daher wenig mobil sein. Die

Ergebnisse aus Messungen des Ladungstransports sind in guter Übereinstimmung mit diesem Modell: Die Leitfähigkeit ist gering, benötigt hohe Aktivierungsenergien und läßt sich auf ein Modell für den Ladungstransport anpassen, das fehlgeordnete Systeme oder Sprünge von Ladungsträgern zwischen lokalisierten Zuständen beschreibt. Beim gleichen Dotierungsgrad ist auch die Stärke und Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kraft typisch für einen p-Halbleiter (Abb. 22, 23). Zusätzliche Beweise für die Lokalisierung von Ladungsträgern ergaben Reflexionsmessungen, deren Ergebnisse in Einklang mit der Elektronenstruktur eines Halbleiters oder Isolators sind (Abb. 25), und Messungen der magnetischen Suszeptibilität, die eine große Konzentration lokalisierter Spins mit Curie-Eigenschaften und, wenn überhaupt, wenig Pauli-ähnliches Verhalten zeigt (Abb. 27).

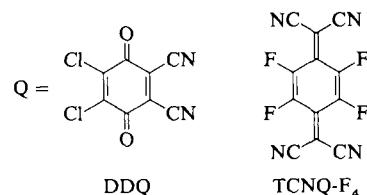
Im Bereich von  $y \approx 0.20$  werden entscheidende Veränderungen sichtbar: Sowohl die Größe als auch die Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kraft verdeutlichen den Übergang zu einer metallartigen Substanz (Abb. 22, 23). Obwohl Kontakteffekte zwischen Teilchen wahrscheinlich die Schärfe des Übergangs zunichte machen, beginnt die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei  $y \approx 0.20$  abzufachen, während die Aktivierungsenergien (Steigung der Auftragungen von  $\lg \sigma$  gegen  $1/T$ ) fallen.<sup>[70a]</sup> Für  $y \geq 0.20$  paßt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\{\text{Si}(\text{Pc})\text{O}\}_n$  eher zu dem Transportmodell des „fluktuationsinduzierten Tunnelns“, das für ein mehr metallartiges Material geeignet ist. Außerdem wird bei  $y \approx 0.20$  erstmals eine Plasmakante in der Reflexion beobachtet, während magnetische Messungen andeuten, daß die Konzentration von Spins mit Curie-Verhalten schlagartig fällt und die von Spins mit Pauli-Charakteristik plötzlich steigt. Die ESR-Linienbreiten zeigen eine Abnahme zu Werten, die charakteristisch für mobilere Spin-Systeme sind. In bezug auf Abbildung 29 repräsentiert der Dotierungsbereich um  $y \approx 0.20$  die Zone, wo das Fermi-Niveau die Mobilitätsgrenze überschreitet (Abb. 29D). Dieses Bild steht im Gegensatz zum klassischen Modell, das ein „Anschalten“ der metallischen Eigenschaften schon beim niedrigsten Dotierungsgrad vorrausagt (Abb. 29C). Unseres Wissens wurde ein derartiger, vom Dotierungsgrad abhängiger „Schaltvorgang“ in einem molekularen Metall bisher nicht beobachtet.

Ein „Leeren“ der Bandstruktur über  $y \approx 0.25$  hinaus hat eine Anzahl interessanter Auswirkungen. Bei Raumtemperatur bleibt die elektrische Leitfähigkeit über einen weiten Bereich konstant, während die Abnahme der Aktivierungsenergie kleiner als bei  $y \approx 0.20$  ist. Über  $y \approx 0.35$  hinaus bleibt die Pauli-Komponente der magnetischen Suszeptibilität nahezu konstant, während der Curie-Anteil auf ein niedriges, konstantes Maß abnimmt. Die ESR-Linienbreiten fallen auf ein Maß, das typisch für eindimensionale molekulare Metalle auf Phthalocyanin-Basis ohne Schweratom-Gegenionen ist. Wird  $y \geq 0.25$ , verschiebt sich in guter Übereinstimmung mit der einfachen „tight-binding“-Bandtheorie (Abb. 26) die Plasmakante im Reflexionsspektrum gleichmäßig zu höherer Energie. Diese Beobachtung stimmt generell mit dem Bild der Abbildung 29D überein, wo das Fermi-Niveau im metallischen Bereich des Leitungsbandes ist und wo die Zustandsdichte sich nur wenig als Funktion von  $y$  verändert. Diese Behauptung wird durch die geringe Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Pauli-ähnlichen Suszeptibilität

von  $y$  bestätigt. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Parametern wie der Bandbreite, die aus einer „tight-binding“-Analyse der Daten aus Messungen der Reflexion und der thermoelektrischen Kraft bestimmt wurde, und solchen, die mit anderen Methoden gewonnen wurden, ist bei geringem Dotierungsgrad immer schlecht und bei höheren Dotierungsgraden zufriedenstellend<sup>[51, 68]</sup>. Ein Vergleich von Abbildung 29 A mit Abbildung 29 B–29 D zeigt, daß ein Grund die Abhängigkeit der Zustandsdichte von Fehlordnungen und Defekten ist. Die Abweichung der Zustandsdichte vom idealisierten Formalismus (Abb. 29 A), auf dem die Gleichungen (5)–(7) basieren, ist am größten an den Kanten eines Bandes, d. h. bei sehr geringen und sehr hohen Dotierungsgraden.

#### 4.4. Variabler Zugang zu Mott-Hubbard-Isolatoren: Chinon-Dotierung von $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$

Der maximale Dotierungsgrad von  $\{\text{Si}(\text{Pc})\text{O}\text{X}_y\}_n$  ist bei elektrochemischen Techniken ungefähr + 0.70, es liegt dann ein zu 65% gefülltes klassisches Band vor. In bezug auf Abbildung 4 und die vorhergehende Diskussion stellt sich die Frage, ob es möglich ist,  $y$  schrittweise zu noch höheren Werten zu steigern, vielleicht sogar bis zum Erreichen eines halbgefüllten Bandes, d. h. einer ganzen Oxidationsstufe. Sind die Produkte dann Metalle, Halbleiter oder Isolatoren? Dotierung von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  mit den stark oxidierenden Reagenzien 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) oder 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (TCNQ-F<sub>4</sub>) verläuft wie in Gleichung (9) gezeigt<sup>[42b, 46a, b, 78]</sup>. Erhitzen des dotierten Polymers im Vakuum entfernt die Chinone und regeneriert undotiertes  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ . IR-, Raman- und optische Spektroskopie ergaben, daß die meisten, wenn nicht sogar alle Chinonmoleküle als Radikal anionen ( $\text{Q}^{\bullet-}$ ) vorliegen, d. h. es ist eine Oxidation der Phthalocyanin-Untereinheiten.



heiten erfolgt. Röntgenbeugungsdaten zeigen, daß der Chinon-Dotierungsprozeß zumindest teilweise inhomogen ist und daß die Kristallstrukturen des dotierten Polymers stark fehlgeordnet oder kaum kristallin sind.

Die elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Materialien  $\{\text{Si}(\text{Pc})\text{O}\text{Q}_y\}_n$  unterscheiden sich sehr von denen Chinon-dotierter *molekularer* Phthalocyanine. Während diese in Übereinstimmung mit dem Vorliegen der Stapelstrukturen **3** und **4** Isolatoren sind, zeigen die Chinon-dotierten strukturfesten Polymere elektrische und optische Eigenschaften, die an die der Halogen- und Nitrosyl-dotierten  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Materialien (Abschnitt 4.1) erinnern<sup>[53, 54]</sup>. Daher werden bei der Primäroxidation ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit  $\sigma$  (Abb. 30) und eine Abnahme der thermoelektrischen Kraft  $S$  (Abb. 31) von Werten, die für einen

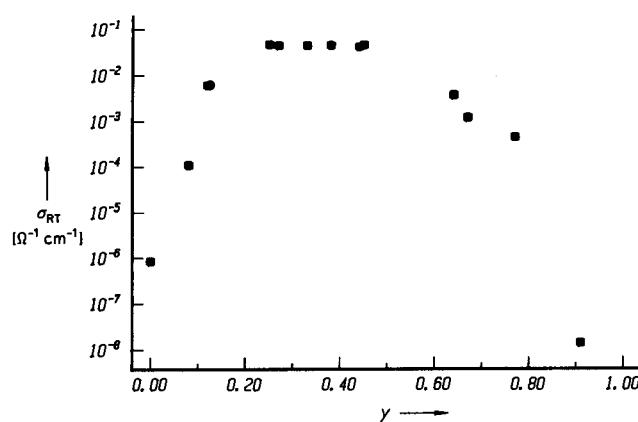


Abb. 30. Raumtemperaturleitfähigkeit  $\sigma_{RT}$  von gepreßten polykristallinen Proben von  $\{[Si(Pc)O](DDQ)_y\}_n$  als Funktion von  $y$ .

Halbleiter charakteristisch sind, zu denen eines  $\pi$ -radikal-kationischen molekularen Metalls  $[Si(Pc)^{e\oplus}O]_n$  beobachtet. Die Reflexion bei  $y \approx 0.40$  zeigt die charakteristische Plasmakante molekularer Metalle, die praktisch identisch mit der der entsprechenden  $I_3^{\ominus}$ -,  $BF_4^{\ominus}$ - und  $PF_6^{\ominus}$ -Salze ist (Abb. 14)<sup>[53, 54, 78]</sup>. Bei einem Dotierungsgrad von  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  über  $y \approx 0.20$  bleiben die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und die thermoelektrische Kraft nahezu konstant, was auch für andere  $\{[Si(Pc)O]X_y\}_n$ -Materialien beobachtet wird (Abb. 21, 22). Außerdem passen die  $\sigma(T)$ -Daten zum Modell des fluktuationsinduzierten Ladungsträgertunnels, während die  $S(T)$ -Daten an die Analoga mit  $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$  und Tosylat erinnern (Abb. 23).

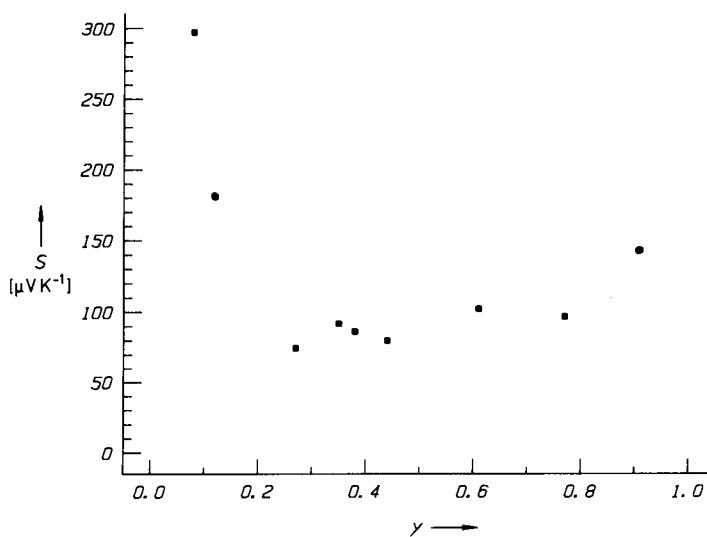


Abb. 31. Thermoelektrische Kraft  $S$  von gepreßten polykristallinen Proben von  $\{[Si(Pc)O](DDQ)_y\}_n$  als Funktion von  $y$  (bei Raumtemperatur).

Wenn  $y$  über 0.50–0.60 hinaus erhöht wird, treten dramatische Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften von  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  auf. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt, und bei  $y \approx 0.90$  ist das Material zum Isolator geworden (Abb. 30). In der Tat ist die Leitfähigkeit für  $y \approx 0.90$  geringer als für  $y \approx 0$ . Im Bereich eines solch hohen Dotierungsgrades ist in der Reflexion von  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  keine Plasmakante mehr erkennbar, und die starke Ladungsträ-

gerabsorption, die allgemein im Transmissions-Infrarotspektrum der molekularen Metalle auf Phthalocyanin-Basis beobachtet wird<sup>[53]</sup>, ist nicht mehr vorhanden. Wenn  $y$  über etwa 0.50 steigt, nimmt  $S$  zu, und bei  $y \approx 0.90$  sind die Werte charakteristisch für einen Halbleiter (Abb. 31). Die Auswertung der Daten der magnetischen Suszeptibilität wird durch unbekannte und feldabhängig variierende Beiträge der paramagnetischen Gegenionen  $Q^{\ominus}$  verkompliziert.

Aus der Diskussion ist ersichtlich, daß  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  einen drastischen Metall-Isolator-Übergang durchläuft, wenn  $y$  auf etwa 1.0 eingestellt wird, was einem halbgefüllten klassischen Band entspricht. Das vereinfachte Modell der Abbildung 4 erklärt, daß, wenn alle anderen Faktoren gleich sind, elektrostatische Elektron-Elektron-Wechselwirkungen die Ladungsträgermobilität am meisten bei einer ganzen Oxidationsstufe wie bei  $y(q) = 0$  oder 1 beeinträchtigen; bei  $y = 1$  liegt ein molekularer oder makromolekularer Mott-Hubbard-Isolator vor, der eine Energielücke in der Mitte des höchsten gefüllten Bandes hat. Einige vereinzelte Beispiele sind bekannt, von denen man annimmt, daß sie ein derartiges Verhalten zeigen<sup>[2, 38a, d, 79]</sup>, aber die Interpretation der Daten ist durch die Veränderungen in der Kristallstruktur und der Bausteine erschwert, die nötig sind, um ein Material mit  $q = 1$  herzustellen. Bei  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  gelang es erstmals, einen Mott-Hubbard-Isolator schrittweise in ein eindimensionales Material umzubauen. Daß das „Einschalten“ der Isolatoreigenschaften ein bißchen vor dem Erreichen der Oxidationsstufe  $q = 1.0$  erfolgt, stützt die nicht unerwartete Existenz von lokalisierten Zuständen an der Unterkante des Leitungsbandes (vgl. Abb. 29). Wenn das einfache Modell der Abbildung 4 richtig ist, sollte die Oxidation über  $y \approx 1.0$  hinaus zu einem zweiten Bereich mit metallartigen Eigenschaften führen. Vorläufige Ergebnisse mit dem stärker oxidierenden Dotierungsmittel  $TCNQ-F_4$  stützen diese Erwartung<sup>[78]</sup>. Während die Deutlichkeit des Effekts wahrscheinlich zu einem gewissen Grad von Artefakten, die durch die Inhomogenität der Dotierung und Fehlordnungen entstehen, getrübt wird, ist aber klar, daß eine Steigerung von  $y$  durch Oxidation von  $\{[Si(Pc)O](TCNQ-F_4)_y\}_n$ -Materialien anfänglich zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit führt (Abb. 32), die auch wieder bei  $y \approx 0.20$  einen konstan-

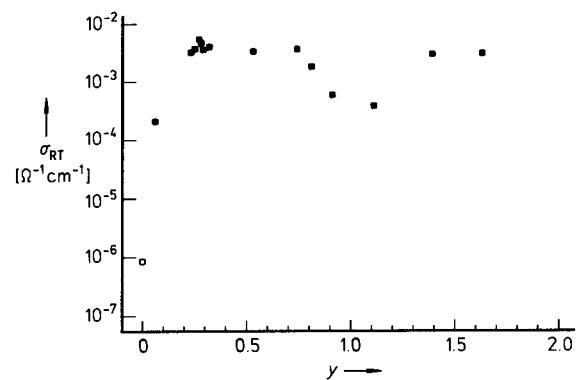


Abb. 32. Raumtemperaturleitfähigkeit von gepreßten polykristallinen Proben von  $\{[Si(Pc)O](TCNQ-F_4)_y\}_n$  als Funktion von  $y$ .

ten Wert erreicht. An diesem Punkt ist eine Plasmakante im Reflexionsspektrum sichtbar. Wie im Fall von  $\{[Si(Pc)O]DDQ_y\}_n$  beginnt die Leitfähigkeit ab  $y \approx 0.50$  zu

sinken und erreicht ein Minimum bei  $y \approx 1.0$ . Bei Weiterdotierung steigt die Leitfähigkeit wieder auf Werte, wie sie im Stöchiometriebereich  $0.20 \leq y \leq 0.70$  beobachtet werden. Vermutlich führt die Oxidation über  $y \approx 1.0$  hinaus zur Abgabe von Elektronen aus dem tieferen Mott-Hubbard-Band. Bezogen auf Abbildung 4 wird die Ladungsträgermobilität durch die Bildung zusätzlicher Leerstellen wieder erhöht.

## 5. Überlegungen zur Elektronenstruktur; Zusammenhänge zwischen Mikroskopischem und Makroskopischem

Bisher war die Diskussion darauf beschränkt, die Auswirkungen chemisch induzierter Veränderungen in der Stapelarchitektur der Makrocyclen, der Gegenionen-Umgebung und der Bandbesetzung auf die Bandstruktur, also die makroskopischen elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften darzustellen. Wir betrachten diese Beobachtungen nun im Licht dessen, was über die Zusammensetzung und Natur der Bandstruktur bekannt ist. Wir fragen auch, ob der „tight-binding“-Formalismus<sup>[1]</sup> Gültigkeit für die Ermittlung von Bandstrukturdaten aus Messungen der thermoelektrischen Kraft und der Reflexion in kondensierter Phase hat. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die theoretischen und experimentellen Möglichkeiten, die für kleine Moleküle zur Verfügung stehen, zur Prüfung dieses Formalismus geeignet sind.

Die Bandstruktur von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$  kann aus den geeigneten Linearkombinationen von Si(Pc)-Molekülorbitalen aufgebaut werden. Das höchste gefüllte Energieband, das zu metallischen Eigenschaften führt, wenn Elektronen abgegeben werden, setzt sich aus den HOMOs von Si(Pc) zusammen, während das tiefste leere Band, das bei reduktiver Dotierung besetzt wird, sich aus den LUMOs von Si(Pc) aufbaut. DV-X $\alpha$ -MO-Rechnungen (discrete variational local exchange (first principle level)<sup>[180]</sup>) wurden für die Moleküle  $\text{Si}(\text{Pc})(\text{OH})_2$  **12**,  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , und das cofaciale Dimer  $\text{HOSi}(\text{Pc})\text{OSi}(\text{Pc})\text{OH}$  **13**,  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ , durchgeführt<sup>[51, 68]</sup>. **13** ist ein Modell für Verbindungen vom Typ  $\text{Me}_2(t\text{Bu})\text{SiOSi}(\text{Pc})\text{OSi}(\text{Pc})\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2$ , die durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert wurden<sup>[51]</sup> (die Strukturen sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ <sup>[47a]</sup>).



Die Ergebnisse der DV-X $\alpha$ -Rechnungen an 12 und 13 sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den optischen Daten und den Ionisationsenergien<sup>[51]</sup>. In Abbildung 33 sind HOMO und LUMO von Si(Pc)(OH)<sub>2</sub> wiedergegeben. Die wichtigste Schlußfolgerung für das HOMO (Abb. 33 links)

ist, daß die größten Orbitalkoeffizienten sich nahe dem Kern des Makrocyclus befinden, mit kleineren Beiträgen der anellierten Benzolringe und vernachlässigbaren der Orbitale der  $(\text{Si}-\text{O})_n$ -Kette (unterschiedliche AO-Symmetrie). Diese Beobachtungen helfen, den größtenteils über die Makrocyclen verlaufenden,  $\pi$ -radikalreaktionischen Leitungsprozeß zu verstehen. Außerdem macht die räumliche Entfernung der Orbitale, durch die die Bandstruktur aufgebaut wird, von den Gegenionen (vgl. Abb. 6 und 8) die Unabhängigkeit der kollektiven Eigenschaften von  $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]X\}_n$  von  $X^\ominus$  verständlich. Das LUMO von  $\text{Si}(\text{Pc})(\text{OH})_2$  (Abb. 33 rechts) zeigt, daß die Bandstruktur, die bei reduktiver Dotierung populiert wird, aus anderen Orbitalen aufgebaut wird. Sie wird nicht vernachlässigbare Koeffizienten an Si-Atomorbitalen haben.

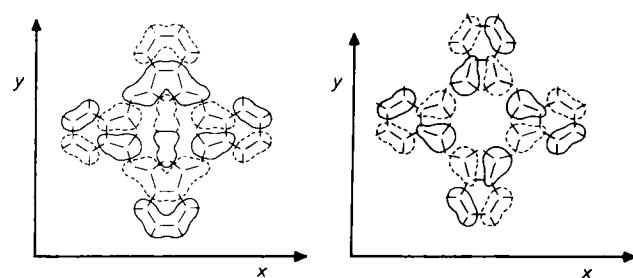


Abb. 33. Darstellung der aus DV-X<sub>α</sub>-Rechnungen abgeleiteten Molekülorbitale von Si(Pc)(OH)<sub>2</sub> (Blick auf die Ebene des Makrocyclus): Links 7e<sub>g</sub> (LUMO), rechts 2a<sub>1g</sub> (HOMO).

Durch Rechnungen am Dimer **13** und ähnlichen Dimeren wurde untersucht, wie sich die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die durch die Größe  $2t$  ausgedrückt werden (Abb. 3), mit dem interplanaren Torsionswinkel  $\theta$  und dem Abstand  $d$  zwischen den Ringen verändern (Abb. 34). Der DV-X $\alpha$ -Formalismus ist bekannt dafür, daß er besonders dann genaue Ergebnisse liefert, wenn relativ kleine  $\pi$ - $\pi$ -Orbitalüberlappungen vorliegen<sup>[51, 68, 81]</sup>. Aus dem oberen Teil von Abbildung 34 kann man erkennen, daß die Bandbreite eines endlosen  $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ -Stapels vom Torsionswinkel zwischen den Makrocyclen (bei festem Interplanar-Abstand) abhängt. Von den beiden theoretisch möglichen Überlappungsmaxima bei  $0^\circ$  und  $45^\circ$  wird experimentell nur die zweite Struktur mit einem Torsionswinkel von  $40^\circ$  realisiert. Die andere könnte durch nichtbindende abstoßende Wechselwirkungen destabilisiert sein. Die Rechnungen zeigen bei  $20^\circ$  ein Minimum mit einer Bandbreite von null. Es ist klar, daß alle Synthesestrategien für ein molekulares Metall auf Phthalocyanin-Basis einen derartigen Torsionswinkel vermeiden müssen. Abbildung 34 zeigt im unteren Teil die Auswirkung auf die Bandbreite, wenn der Abstand der  $\text{Pc}$ - $\text{Pc}$ -Ebenen (bei festem Torsionswinkel) verändert wird. Der berechnete Wert für  $4t$  nimmt schnell ab, wenn die Stapelabstände steigen. In Tabelle 2 sind diese Ergebnisse mit den aus Messungen der thermoelektrischen Kraft und Reflexion abgeleiteten „tight-binding“-Bandbreiten für die drei experimentell zugänglichen Interplanar-Abstände von 3.25, 3.30 und 3.48 Å verglichen. Offensichtlich ist die Übereinstimmung zwischen den Messungen in kondensierter Phase, die auf der Basis des Hückel-Formalismus ausgewertet wurden, und den DV-X $\alpha$ -theoretischen Berechnungen recht gut. Allerdings wäre eine unabhängige experimentelle Überprüfung der Messungen im Festkörper höchst wünschenswert.

Aus Abbildung 3 ist zu folgern, daß aus der Elektronenstruktur von Dimeren wie 13 die Bandbreite für die entsprechenden Polymere direkt extrapoliert werden kann. Das bedeutet, die HOMO-HOMO-Aufspaltung von  $2t$  sollte die Hälfte der „tight-binding“ Bandbreite sein. Moleküle der Struktur 13 liefern ein einzigartiges Maß für  $4t$ , da die HOMO-HOMO-

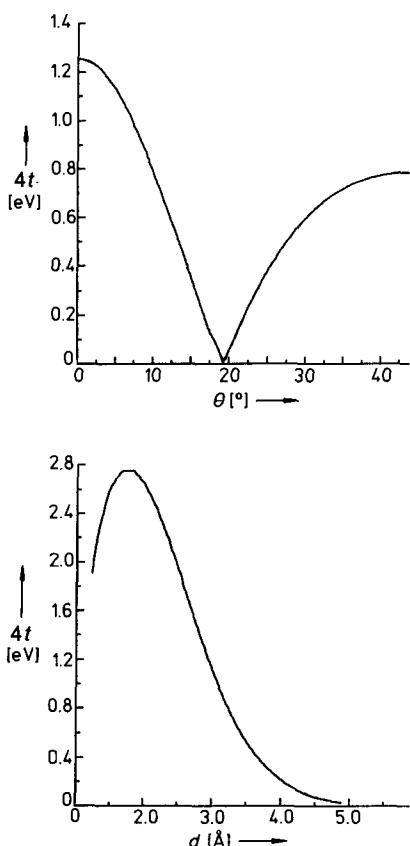


Abb. 34. Berechnete Veränderung der  $\text{HOSi}(\text{Pc})\text{OSi}(\text{Pc})\text{OH}$ -HOMO-Leitungsbandbreite als Funktion des PC-PC-Torsionswinkels  $\theta$  (oben) bei einem Interplanar-Abstand von 3.32 Å ( $0^\circ$  = ekliptisch,  $D_{3h}$ -Geometrie von  $\text{Si}(\text{Pc})\text{O}$ - $\text{Si}(\text{Pc})$ ) und des PC-PC-Interplanar-Abstands  $d$  bei einem Torsionswinkel von  $37^\circ$  (unten).

Aufspaltung in der Gasphase durch Photoelektronenspektroskopie (PES) gemessen werden kann<sup>[51, 68d]</sup>. Die HOMO-LUMO-Aufspaltung ist für die gasförmige Verbindung mit  $M = \text{Ge}$  anhand der Aufspaltung der energetisch niedrigsten PC- $\pi$ -Ionisationsbande (aa'-Bande) (Abb. 35) zu ermitteln. Die Aufspaltung beträgt  $0.19(3)$  eV (für  $M = \text{Si}$   $0.29(3)$  eV). Angenommen, die molekularen Geometrien sind ähnlich und die Relaxationseffekte von Monomer und Dimer bei der Ionisation ungefähr konstant, so liefert die Multiplikation dieser Aufspaltungen mit dem Faktor 2 ein unabhängiges Maß der „tight-binding“-Bandbreite. In Tabelle 2 sind die Werte für  $4t$  verglichen, die durch Festkörpermessungen (thermoelektrische Kraft, Reflexion, Magnetismus), durch Messungen in der Gasphase (PES) und durch DV-X $\alpha$ -Rechnungen ermittelt wurden. Mit der Ausnahme der Bandbreiten, die von magnetischen Messungen abgeleitet wurden und die einer Coulomb-Verstärkung unterliegen (siehe oben), ist die Übereinstimmung recht gut. Damit ist klar, daß die Werte für  $4t$ , die aus richtig analysierten Messungen in kondensierter Phase abgeleitet wurden, für diese Materialien zuverlässig sind. Darüber hinaus wird die Zeit bald kommen,

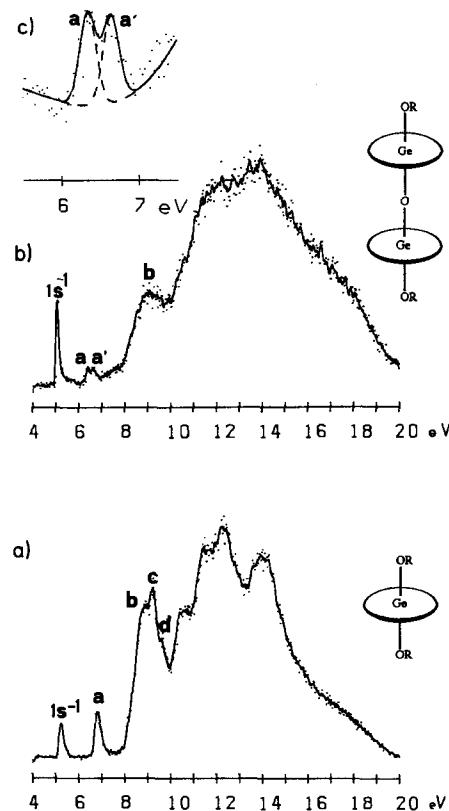


Abb. 35. Gasphasen-He(I)-Photoelektronenspektren: a)  $\text{PcGe}(\text{OSiMe}_2\text{iBu}_2)$ , b)  $(\text{iBu})_2\text{Me}_2\text{SiOGe}(\text{Pc})\text{OGe}(\text{Pc})\text{OSiMe}_2(\text{iBu})$ , c) vergrößerte Darstellung des aa'-Doublett in b).

wenn ab-initio-Quantenchemie eine wichtige Rolle beim Design neuer Materialien spielen wird.

## 6. Vergleich der $\{[\text{M}(\text{Pc})\text{O}]_n\text{X}_y\}$ -Materialien mit anderen molekularen und polymeren Leitern

Wir wollten eine Klasse von molekularen Leitern entwickeln, in denen eine Anzahl der Schlüsselparameter unter Erhalt und Kontrolle der Stapelarchitektur verändert werden kann. Kein anderes System von molekularen Leitern hat bislang eine breite axiale Veränderung des Interplanarabstandes oder der Gegenionen erlaubt, ohne größere Veränderungen in der Stapelarchitektur zur Folge zu haben. Hinsichtlich möglicher Veränderungen im partiellen Oxidationsgrad verdient nur  $(\text{NMP})_x(\text{Phen})_{1-x}(\text{TCNQ})$  einen Vergleich. Die Bandbesetzung in diesem niederdimensionalen molekularen Leiter kann von  $\varrho \approx -0.50$  bis  $-0.66$  im TCNQ-Stapel durch eine Substitution von neutralem Phen für NMP<sup>®</sup> verändert werden. Elektronen-Phonen-Kopplung ist sehr groß, was zu einer Peierls-Verzerrung in der Stapelarchitektur und sogar bei Raumtemperatur zu halbleiterähnlichem Ladungstransportverhalten, das durch Bandlücken verursacht wird, führt. Bei Veränderung von  $x$  von 1.0 auf 0.5 wird das Material (bei  $x \approx 0.65$ ) von einem Doppelketten-Leiter mit einem relativ kleinen Wert für  $U$  (aufgrund von Abschirmungen zwischen den Ketten) zu einem Einketten-Leiter (TCNQ) mit großem  $U$ . Im schmalen Bereich von  $x \approx 0.50-0.56$  findet zusätzliche Ladung durch den Aufbau einer entsprechenden (dimeren) TCNQ-Stapel

architektur und der Bildung von geladenen Defektpaaren („Bipolaronen“) Platz<sup>[63]</sup>. Dieses Verhalten kann dem der Phthalocyanin-Leiter gegenübergestellt werden, bei denen die molekularen  $M(Pc)X_y$ -Systeme über einen weiten Temperaturbereich metallische Eigenschaften zeigen, bei denen es bis zu tiefen Temperaturen nur minimale oder keine Anzeichen einer Peierls-Verzerrung gibt und bei denen die Gitter-Starrheit des  $\{[Si(Pc)O]X_y\}_n$ -Gerüsts und die geringere Bandbreite wahrscheinlich Strukturverzerrungen, die auf Elektronen-Phononen-Kopplungen basieren, verhindern. Neben diesen Gegensätzen scheinen Abschirmeffekte der Gegenionen in  $(NMP)_x(Phen)_{1-x}(TCNQ)$  viel größer zu sein<sup>[63]</sup>.

Als Makromoleküle unterscheidet sich die große Familie der  $\{[M(Pc)O]X_y\}_n$ -Leiter von der großen Mehrzahl der elektrisch leitfähigen Polymere dadurch, daß die Konjugationsebene senkrecht zur vermeintlichen Richtung des Ladungs- transports steht und Elektronen-Phononen-Kopplungen viel kleiner sind. Daher verursacht Primärdotierung von Peierls-verzerrtem *trans*-Polyacetylen eine Abnahme der magnetischen Suszeptibilität und Halbleiter-ähnlichen Transport über spinlose, geladene Solitonen-Defektzustände (Solitonen sind freie Radikale in einem TT-System) in der Bandlücke<sup>[4, 66]</sup>. Bei einem Dotierungsgrad von ungefähr  $[(CH)X_{0.06}]_n$  tritt ein plötzlicher Übergang zu einem metallischen Zustand mit Pauli-artiger magnetischer Suszeptibilität auf. An diesem Punkt wurde das Material damit beschrieben, daß es eine fehlordnungsinduzierte metallische Zustandsdichte in der Bandlücke<sup>[82]</sup> hat oder als „Polaronen-Metall“<sup>[83]</sup>. Polyacetylen kann in hochkristallinen Mikrostrukturen hergestellt werden, und es kommen immer mehr Informationen zu Kristallstruktur und Dotierung zusammen; auch die Effekte von Gegenionen werden untersucht<sup>[4, 66, 67]</sup>.

Viel weniger Strukturinformationen gibt es zu Polypyrrol, Polyanilin und Polyphenylenvinylen (Abb. 5). Die beiden erstgenannten Materialien haben entartete Grundzustände und sehr starke Elektronen-Phononen-Kopplungen. Schrittweise Dotierung von Polypyrrol führt anfangs zu Polaronen (radikalisationische Zustände, die stark an Gitterverzerrungen lokalisiert sind), dann vorwiegend zu spinlosen Bipolaronen in der Bandlücke<sup>[84]</sup>. Daher steigt die magnetische Suszeptibilität anfangs, durchläuft ein breites Maximum und fällt dann zu sehr kleinen Werten, wenn die partielle Oxidation forschreitet (0–0.33 Löcher/Monomer). Die Größe und Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zeigen nie Pauli-Verhalten. Die Leitfähigkeit ist am größten in der Nähe des Maximums der Suszeptibilität und bleibt dann annähernd konstant. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei allen Dotierungsgraden lässt Ladungsträgersprünge zwischen lokalisierten Zuständen vermuten. Unseres Wissens bleiben die Homogenität und Kristallstrukturaspekte der Dotierung von Polypyrrol unklar. Dotierung (über Protonierung) von Polyanilin<sup>[85]</sup> scheint zum großen Teil inhomogen zu sein, wenn man die  $\chi(\nu)$ -Argumente anwendet, die in Abschnitt 4.2 anhand von  $\{[Si(Pc)O]I_y\}_n$  (Abb. 27) dargestellt wurden. Das vollständig dotierte Material wurde als körniges Polaronen-Metall oberhalb der Perkolationschwelle<sup>[85]</sup> und als ein nichtmetallisches „Fermi-Glas“<sup>[86]</sup> bezeichnet. Viele Aspekte der nicht dotierten und dotierten Strukturen von Polyanilin sind gegenwärtig unklar.

Polyphenylenvinylen und sein 1,4-Dimethoxy-Derivat können chemisch und elektrochemisch oxidiert werden, wobei leitfähige Polymere erhalten werden<sup>[87]</sup>. Obwohl die Zusammenhänge zwischen Dotierung und Struktur noch nicht voll geklärt sind, scheinen bei der elektrochemischen Oxidation der Dimethoxy-Derivate zwei dotierte Phasen zu entstehen. In diesem Material kann  $\nu$  bis auf +0.32 gesteigert werden. Der Ladungstransport wurde auf Polaronen und Dipolaronen in der Bandlücke zurückgeführt und zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die charakteristisch für einen Sprungmechanismus zwischen lokalisierten Zuständen ist<sup>[87]</sup>.

## 7. Schluß

Dieser Beitrag demonstrierte, welche Fülle an chemischen und physikalischen Festkörperphänomenen die elektrisch leitfähigen, multimolekularen  $\{[M(Pc)O]X_y\}_n$ -Materialien zeigen. Diese Substanzen stehen an der Grenze zwischen molekularen Leitern und leitfähigen Polymeren, und ihr Studium hat zu einem besseren Verständnis beider Klassen von Materialien beigetragen.

*Es ist mir eine Freude, mich für die ausgezeichneten Beiträge von und für die stimulierende Zusammenarbeit mit einer Vielzahl talentierter Kollegen und Mitarbeiter, deren Namen im Literaturverzeichnis genannt sind, zu bedanken. Der U.S. National Science Foundation und dem Northwestern Materials Research Center (Förderungsprojekte DMR 8520280 und DMR 8821571) sowie dem Office of Naval Research danke ich für großzügige finanzielle Unterstützung meiner Forschungsarbeiten, der Technischen Universität und der Freien Universität Berlin für ein Graduiertenkolleg-Stipendium; während meines Berlin-Aufenthaltes wurde ein großer Teil dieses Artikels geschrieben.*

Eingegangen am 12. Februar 1990 [A 774]  
Übersetzt von Dr. Helmut R. Schmidt, Garching

- [1] Hervorragende Einführungen in relevante Festkörper- und bandtheoretische Konzepte sind: a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846, zit. Lit.; *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, Weinheim, New York 1988; b) M.-H. Whangbo in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 27, zit. Lit.; c) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 1; d) H. M. Rosenberg: *The Solid State*, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1986; e) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6. Aufl., Wiley, New York 1986.
- [2] a) *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Metals, Synth. Met.* 27–39 (1989); b) D. Jérôme, L. G. Caron (Hrsg.): *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, Plenum, New York 1987; c) J. R. Ferraro, J. M. Williams: *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, New York 1987; d) J. Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner (Hrsg.): *Isr. J. Chem.* 27 (1986) Nr. 4; e) D. O. Cowan, F. M. Wiygul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28; f) M. L. Cohen, *Science* 234 (1986) 549; g) R. L. Greene, G. B. Street, *ibid.* 226 (1984) 651; h) J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1–3, Plenum, New York 1982.
- [3] a) H. Inokuchi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1747, zit. Lit.; b) J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Erne, U. Geiser, M. A. Bens, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz, M.-H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.* 35 (1987) 51; c) D. Schweitzer, E. Gogu, I. Hennig, T. Klutz, H. J. Keller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 890; d) H. Mayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 55 (1985); e) J. M. Williams, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 183; f) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227.
- [4] a) J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* 152 (1990) 2; b) N. C. Bilingham, P. D. Calvert, *Adv. Polym. Sci.* 90 (1989) 3; c) S. Roth, H. Bleier, *Adv. Phys.* 36

- (1987) 385; d) T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, 2, Marcel Dekker, New York 1986; e) J. E. Frommer, R. R. Chance: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 5 (1986) 462; f) K. J. Wynne, G. B. Street, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 23; g) R. H. Baughman, J. L. Brédas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.* 82 (1982) 209; h) G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
- [5] A. G. MacDiarmid, R. B. Kaner in [4d], Vol. 1, S. 689.
- [6] a) J. J. Miasik, A. Hooper, B. C. Tofield *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1985) 1117; b) F. Garnier, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 529, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 513; *Adv. Mater.* 1 (1989) 117.
- [7] J. Kanicki in [4d], Vol. 1, S. 543.
- [8] M. J. Natan, M. S. Wrighton, *Prog. Inorg. Chem.* 37 (1989) 391.
- [9] R. Naufi, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2126.
- [10] J. R. Ellis in [4d], Vol. 1, S. 489.
- [11] a) M. Sinclair, D. McBranch, D. Moses, A. J. Heeger in [2a], D 645; b) W. Wu, S. Kivelson in [2a], D 575.
- [12] S. Miyata, *3rd Symp. Electroresponsive Molec. Polym. Systems*, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 1989.
- [13] M. Gazzard in [4d], Vol. 1, S. 673.
- [14] K. Kaneto, H. Agawa, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 1197.
- [15] a) R. Moret, J. P. Pouget in [1b], S. 87; b) D. Jérôme, H. J. Schulz, *Adv. Phys.* 31 (1982) 299.
- [16] S. Mazumdar, S. Ramasesha in [2a], S. A 105, zit. Lit.
- [17] a) P. D. Hale, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 5277; b) E. M. Conwell, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1761; c) M. Weger, M. Kaveh, H. Gutfreund, *Solid State Commun.* 37 (1981) 421; d) H. Gutfreund, C. Hartstein, M. Weger, *ibid.* 36 (1980) 647.
- [18] T. J. Marks, *Science* 227 (1985) 881; b) T. J. Marks, D. W. Kalina in [2h], Vol. 1, S. 197.
- [19] a) A. Gleizes, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3545; b) M. A. Cowie, A. Gleizes, G. W. Gryniewich, D. W. Kalina, M. S. McClure, R. P. Scaringe, R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, J. A. Ibers, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *ibid.* 101 (1979) 2921; c) L. D. Brown, D. W. Kalina, M. S. McClure, S. L. Ruby, S. Schultz, J. A. Ibers, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *ibid.* 101 (1979) 2937; d) D. W. Kalina, J. W. Lyding, M. T. Ratajcek, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *ibid.* 102 (1980) 7854.
- [20] a) L.-S. Lin, M. S. McClure, J. W. Lyding, M. T. Ratajcek, T.-C. Wang, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, 954; b) L.-S. Lin, M. S. McClure, J. W. Lyding, M. T. Ratajcek, T.-C. Wang, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [21] C. W. Dirk, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4325.
- [22] a) T. J. Marks, *J. Coat. Technol.* 48 (1976) 53; b) J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 286; c) C. S. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, T. J. Marks, *ibid.* 102 (1980) 6702; d) D. R. Stojakovic, *Dissertation*, Northwestern University, Evanston, IL, USA 1978.
- [23] a) T. J. Marks, D. F. Webster, S. L. Ruby, S. Schultz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 444; b) T. J. Marks, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 313 (1978) 594.
- [24] F. H. Moser, A. L. Thomas: *The Phthalocyanines*, Vol. I, II, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1983.
- [25] T. Inabe, T. J. Marks, R. L. Burton, J. W. Lyding, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, G. M. Reisner, F. H. Herbstein, *Solid State Commun.* 54 (1985) 501.
- [26] a) J. F. Kwak, G. Beni, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 641; b) J. R. Cooper, B. Alavi, L.-W. Zhou, W. P. Beyermann, G. Grüner, *ibid.* 35 (1987) 8794.
- [27] a) K. Mortensen, E. M. Conwell, J. M. Fabre, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5856, zit. Lit.; b) E. M. Conwell, *ibid.* 18 (1978) 1818.
- [28] a) D. Schweitzer, I. Hennig, K. Bender, H. Endres, H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 213; b) K. Mortensen, C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, K. Carneiro, J. M. Williams, *ibid.* 119 (1985) 401; c) A. Maaroufi, C. Coulon, S. Flandrois, P. Delhaes, K. Mortensen, K. Bechgaard, *Solid State Commun.* 48 (1983) 555, zit. Lit.
- [29] Der Ausdruck setzt einen kleinen Betrag von *U* voraus und vernachlässigt die Energieabhängigkeit der Ladungsträgerstreuzeit: a) D. Ihle, T. Eifrig, *Phys. Status Solidi B* 91 (1979) 135; b) P. M. Chaikin, G. Beni, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 647.
- [30] a) P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 437; b) S. M. Tetrick, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [31] a) L. Zuppiroli, in [2b], S. 307, zit. Lit.; b) G. G. Maresch, M. Mehring, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, *Chem. Phys.* 85 (1984) 333, zit. Lit.
- [32] a) K. Carneiro, J. C. Scott, E. M. Engler, *Solid State Commun.* 50 (1984) 477, zit. Lit.; b) Z. Soos, S. R. Bondeson in [2h], Vol. 3, S. 229; c) D. Jérôme in L. Alcacer (Hrsg.): *The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids*, D. Reidel, Dordrecht 1980, S. 123.
- [33] a) C. S. Jacobsen, in [2b], S. 253; b) D. B. Tanner, in [2h], Vol. 2, S. 205; c) R. L. Burton, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, T. Inabe, T. J. Marks, *NBS Spec. Publ. U.S.* 697 (1985) 54.
- [34] a) M. R. Madison, L. B. Coleman, R. B. Somoano, *Solid State Commun.* 40 (1981) 979; b) B. A. Weinstein, M. L. Slade, A. J. Epstein, J. S. Miller, *ibid.* 37, (1981) 643, zit. Lit.; c) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 730; d) P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiell, S. Flandrois, E. Toreilles, J. M. Fabre, L. Giral, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 50 (1979) 43.
- [35] M. Takahashi, T. Sugano, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 26; b) P. Delhaes, C. Coulon, S. Flandrois, B. Hilti, C. W. Mayer, G. Rihs, J. Rivory, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 1452; c) L. C. Isett, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 439; d) J. C. Scott, A. F. Garito, A. J. Heeger, *ibid.* 10 (1974) 3131.
- [36] a) Z. G. Soos, S. R. Bondeson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 85 (1982) 19; b) L. C. Tippie, W. G. Clark, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5846; c) L. J. Azevedo, W. G. Clark, *ibid.* 16 (1977) 3252.
- [37] a) H. Shiba, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 930; b) J. B. Torrance, Y. Tomkiewicz, B. D. Silverman, *ibid.* 15 (1977) 4738.
- [38] a) S. Mazumdar, S. N. Dixit, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 3683, zit. Lit.; b) R. Lavassanne, J. Amiell, C. Coulon, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 317; c) C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, *ibid.* 120 (1985) 71; d) S. Maxumdar, A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 207; e) C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, R. Lagnier, E. Bonjour, J. M. Fabre, *J. Phys. (Paris)* 43 (1982) 1059.
- [39] Auch eine Electronen-Phononen-Kopplung kann zu einer Suszeptibilitäts-erhöhung führen: H. Gutfreund, O. Entin-Wohlman, M. Weger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1986) 457, zit. Lit.
- [40] T. Inabe, S. Nakamura, W.-B. Liang, T. J. Marks, R. L. Burton, C. R. Kannewurf, K.-I. Imaeda, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7224.
- [41] a) M. Almeida, M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, *Solid State Commun.* 63 (1987) 457; b) M. Almeida, M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, W. J. McCarthy, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, in [2a], S. F37.
- [42] Andere molekulare Metalle auf Phthalocyanin-Basis sind beschrieben: a) T. Inabe, W.-B. Liang, J. F. Lomax, S. Nakamura, J. W. Lyding, W. J. McCarthy, S. H. Carr, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *Synth. Met.* 13 (1986) 219; b) J. G. Gaudiello, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, M. K. Moguel, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *ibid.* 15 (1986) 115; c) M. Y. Ogawa, J. Martinsen, S. M. Palmer, J. L. Stanton, J. Tanaka, R. L. Greene, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1115; d) K. Liou, C. S. Jacobson, B. M. Hoffman, *ibid.* 111 (1989) 6616; e) B. Guay, L. G. Caron, C. Bourbonnais in [2a], S. F557; f) K. Yakushi, M. Sakuda, I. Hamada, H. Kuroda, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Sugano, M. Kinoshita, *Synth. Met.* 19 (1987) 769; g) S. Hino, K. Matsumoto, H. Yamakado, K. Yakushi, H. Kuroda, *ibid.* 32 (1989) 301.
- [43] B. A. Scott, S. J. LaPlaca, J. B. Torrance, B. D. Silverman, B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6631.
- [44] M. Almeida, M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, unveröffentlicht.
- [45] a) T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, J. M. Williams, M.-H. Whangbo, M. Eain, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8215, zit. Lit.; b) S. Tomic, D. Jérôme, K. Bechgaard, *J. Phys.* 43 (1982) L839; c) T. Takahashi, D. Jérôme, K. Bechgaard, *ibid.* 43 (1982) L565.
- [46] a) T. J. Marks, C. W. Dirk, K. F. Schoch, Jr., J. W. Lyding in F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York 1982, S. 195; b) T. Inabe, J. W. Lyding, M. K. Moguel, T. J. Marks, *J. Phys.* (1983) C3; c) L. J. Pace, A. Ulman, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 199.
- [47] a) T. Inabe, C. W. Dirk, K. F. Schoch, Jr., T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1539; b) C. W. Dirk, K. F. Schoch, Jr., T. J. Marks in R. B. Seymour (Hrsg.): *Conductive Polymers (Polymer Science and Technology Series, Vol. 15)* Plenum, New York 1981, S. 209; c) C. W. Dirk, E. A. Mintz, K. F. Schoch, Jr., T. J. Marks, *J. Macromol. Sci.-Chem. A* 16 (1981) 275; d) T. J. Marks, K. F. Schoch, Jr., B. R. Kundalkar, *Synth. Met.* 1 (1980) 337; e) K. F. Schoch, Jr., B. R. Kundalkar, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7071; f) R. D. Joyner, M. E. Kenney, *ibid.* 82 (1960) 5790.
- [48] Cofaciale Polymere mit anderen Metallomakrocyclen und verbrückenden Gruppen: a) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* 83 (1988) 115; b) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, J. H. Schulze, in [4d], Vol. 1, S. 133; c) J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4606; d) K. J. Wynne, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1339, zit. Lit.; e) 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) 3207; f) T. J. Moyer, L. A. Schechtman, M. E. Kenney, *Polym. Prepr.* 25(2) (1984) 234; g) M. Hanack, *Chimia* 37 (1983) 238; h) R. S. Nohr, P. M. Kuznosef, K. J. Wynne, M. E. Kenney, P. G. Siebenman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4371.
- [49] K. G. Beltsios, T. J. Marks, S. H. Carr, in [2a], S. F31.
- [50] a) X. Zhou, T. J. Marks, S. H. Carr, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 357; b) X. Zhou, T. J. Marks, S. H. Carr, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 23 (1985) 305.
- [51] E. Ciliberto, K. A. Doris, W. J. Pietro, G. M. Reisner, D. E. Ellis, I. Fraga-là, F. H. Herbstein, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7748.
- [52] W. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9 (1988) 651.
- [53] 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.
- [54] T. Inabe, J. G. Gaudiello, M. K. Moguel, J. W. Lyding, R. L. Burton, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7595.

- [55] T. Inabe, J. C. Butler, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [56] Einkristall-Leitfähigkeitsmessungen sind keineswegs immun gegen experimentelle Artefakte und können stark durch Fehlordnungen, Defekte und Verunreinigungen sowie durch andere Faktoren, die mit der Reinheit von Ausgangsmaterialien und der Kristallisationsmethode zu tun haben, beeinflusst werden [40, 56 a–d]. Darüber hinaus können selbst bei optimaler Anordnung der elektrischen Kontakte [56e] messungsabhängige Phänomene wie Kontaktspannungen [41, 55] und Auswirkungen der Abkühlgeschwindigkeit [56f] größere und häufig unbeachtete Auswirkungen auf die gemessenen  $\sigma(T)$ -Werte haben. Phthalocyanin-Leiter sind in dieser Hinsicht besonders gefährlich. a) S. K. Khanna, W. W. Fuller, G. Grüner, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 2958, zit. Lit. b) A. J. Heeger in J. T. Devreese, R. P. Evrard, V. E. van Doren (Hrsg.): *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Plenum Press, New York 1979, S. 105; c) I. D. Begg, K. J. Roberts, J. N. Sherwood, L. Groth-Andersen, C. S. Jacobsen, *Chem. Phys. Lett.* 79 (1981) 513; d) S. S. Parkin, F. Greuzet, D. Jérôme, J. M. Fabre, K. Bechgaard, *J. Phys.* 44 (1983) 975; e) D. E. Schafer, F. Wudl, G. A. Thomas, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *Solid State Commun.* 14 (1974) 347; f) S. Kagoshima, T. Yasunaga, T. Ishiguro, H. Anzai, G. Saito, *ibid.* 46 (1983) 867, zit. Lit.
- [57] a) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1013; b) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5098; c) J. P. Farges, A. Brau, F. Gutmann, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 1723.
- [58] a) B. Lundberg, B. Sundqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1074, zit. Lit.; b) W. Y. Hsu, J. R. Barkley, P. Meakin, *Macromolecules* 13 (1980) 198; c) P. S. Clarke, J. M. Orton, A. J. Guest, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1813; d) C. H. Seager, G. E. Pike, *ibid.* 10 (1974) 1435; e) S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 574.
- [59] a) P. Sheng, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2180; b) Y.-W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 946.
- [60] a) J. G. Gaudiello, G. E. Kellogg, S. M. Tetrack, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5259; b) G. E. Kellogg, J. G. Gaudiello, J. A. Schlueter, S. M. Tetrack, T. J. Marks, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, in [2a], S. F15; c) M. Almeida, J. G. Gaudiello, T. J. Marks, J. C. Butler, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *Synth. Met.* 21 (1987) 261; d) J. G. Gaudiello, M. Almeida, T. J. Marks, W. J. McCarthy, J. C. Butler, C. R. Kannewurf, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4917.
- [61] Ein anderer Ansatz: E. A. Orthmann, V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 687.
- [62] a) P. G. Pickup, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2294; b) F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer, J. Q. Chambers, *ibid.* 102 (1980) 483.
- [63] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* 99 (1987) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 287; b) H. H. S. Javadi, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1760; c) E. M. Connell, I. A. Howard, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 7835.
- [64] Die Anwendung extrem hoher Drucke (bis 17 kbar) oder Kühlung in flüssigem Helium bewirkt geringere ( $\leq 12\%$ ) Änderungen im  $\varrho$  von TTF-TCNQ: a) S. Kagoshima, T. Ishiguro, H. Anzai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 41 (1976) 2061; b) G. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Conis, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1468; c) S. Megert, R. Comes, C. Vettier, R. Pynn, A. F. Garito, *Solid State Commun.* 37 (1981) 875.
- [65] J. A. Schlueter, G. E. Kellogg, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [66] a) J. Chen, A. G. Heeger, *Synth. Met.* 24 (1988) 311; b) M. Winokur, Y. B. Moon, A. J. Heeger, J. Barker, D. C. Bott, H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2329; c) Y. B. Moon, M. Winokur, A. J. Heeger, J. Barker, D. C. Bott, *Macromolecules* 20 (1987) 2457; d) D. C. Bott, C. S. Brown, J. N. Winter, J. Barker, *Polymer* 28 (1987) 601; e) L. W. Shacklette, J. E. Toth, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 5892.
- [67] a) G. Wieners, R. Weizenhöfer, M. Monkenbusch, M. Stamm, G. Lieser, V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 6 (1985) 425; b) J. P. Pouget, J. C. Pouviel, P. Robin, R. Comes, D. Begin, D. Billaud, A. Feldblum, H. W. Gibson, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 117 (1985) 75; c) H. W. Hässlin, C. Riekel, K. Menke, S. Roth, *Makromol. Chem.* 185 (1984) 397; d) R. H. Baughman, N. S. Murthy, G. G. Miller, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 515; e) J. C. W. Chien, F. E. Karasz, K. Shimamura, *Macromolecules* 15 (1982) 1012.
- [68] a) P. D. Hale, W. J. Pietro, M. A. Ratner, D. E. Ellis, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5943; b) K. A. Doris, E. Ciliberto, I. Fragala, M. A. Ratner, T. J. Marks in [2d], S. 337; c) W. J. Pietro, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5387; d) W. J. Pietro, D. E. Ellis, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 105 (1984) 273.
- [69] J. A. Schlueter, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [70] M. Almeida, J. G. Gaudiello, G. E. Kellogg, S. M. Tetrack, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, J. C. Butler, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5271.
- [71] a) N. F. Mott, *Festkörperprobleme* 21 (1979) 333; b) N. F. Mott, E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford 1979, Kap. 1, 2.
- [72] a) J. Epstein, H. Rommelmann, R. Bigelow, H. W. Gibson, D. M. Hoffman, D. B. Tanner, *J. Phys. C* 3 (1983) 61; b) R. Colson, P. Nagles, *J. Non-Cryst. Solids* 36 (1980) 129, zit. Lit.
- [73] a) P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973) 44; b) E. K. Sichel, J. I. Gittleman, P. Sheng, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 5712; c) E. K. Sichel, *Appl. Phys. Commun.* 1 (1981) 83; d) B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* 24 (1975) 407.
- [74] a) Y. Tomkiewicz, N. S. Shiren, T. D. Schultz, H. Thomann, L. R. Dalton, A. Zettl, G. Grüner, T. C. Clarke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 83 (1982) 17; b) K. Mortensen, M. L. W. Thewalt, Y. Tomkiewicz, T. C. Clarke, G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 490.
- [75] S. M. Tetrack, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [76] a) N. F. Mott: *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford 1987, Kap. 2, 3; b) N. F. Mott: *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London 1974, Kap. 1, 6; c) V. L. Berezinskii, *Sov. Phys. JETP* 38 (1974) 620; d) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1492.
- [77] In einer ideal eindimensionalen Kette sollte Fehlordnung zu einer Lokalisierung aller Zustände führen, und Leitfähigkeit kann nur durch phononen-unterstützte Ladungsträgersprünge zustandekommen [76b, 77a, b]. Nach unseren Kenntnissen wurde ein solcher Grad der Eindimensionalität aber bisher nicht erreicht, und alle bekannten molekularen Metalle haben einen nicht vernachlässigbaren zwei- oder dreidimensionalen Charakter. a) A. N. Bloch, R. B. Wilson, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 753; b) N. F. Mott, *Adv. Phys.* 16 (1967) 49.
- [78] M. K. Moguel, L. M. Tonge, H. O. Marcy, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, unveröffentlicht.
- [79] a) J. B. Torrance, Y. Tomkiewicz, R. Bozio, C. Peclie, C. R. Wolfe, K. Bechgaard, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 2267, zit. Lit.; b) J. B. Torrance, J. J. Mayerle, K. Bechgaard, B. D. Silverman, Y. Tomkiewicz, *ibid.* 22 (1980) 4960, zit. Lit.; c) A. N. Bloch, S. Mazumdar, persönliche Mitteilung.
- [80] a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41; b) Z. Berkovitch-Yellin, D. E. Ellis, M. A. Ratner, *ibid.* 62 (1981) 21; c) B. Delley, D. E. Ellis, J. Chem. Phys. 76 (1982) 1949.
- [81] a) K. A. Doris, D. E. Ellis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2491; b) K. A. Doris, B. Delley, M. A. Ratner, T. J. Marks, D. E. Ellis, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 3157.
- [82] a) X. Z. Yang, D. B. Tanner, M. J. Rice, H. W. Gibson, A. Feldblum, A. J. Epstein, *Solid State Commun.* 61 (1987) 335; b) E. J. Mele, M. J. Rice, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5397.
- [83] J. Chen, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 24 (1988) 311; b) A. J. Heeger, in [4c], Kap. 21, zit. Lit.; c) S. Kivelson, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 308.
- [84] a) G. B. Street in [4c], Kap. 8; b) P. Pfluger, G. Weiser, J. C. Scott, G. B. Street in [4c], Kap. 38; c) F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 118.
- [85] a) R. P. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, G. E. Asturias, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 10174; b) F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *ibid.* 36 (1987) 3475; c) J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Solid State Commun.* 63 (1987) 97.
- [86] F. Wudl, R. O. Angus, Jr., F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Bachon, M. Novak, Z. X. Liu, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3677, zit. Lit.
- [87] a) J. B. Schlenoff, J. Obrzut, F. E. Karasz, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 11822; b) J. M. Madsen, B. R. Johnson, X. L. Hua, R. B. Hallock, M. A. Masse, F. E. Karasz, *ibid.* 40 (1989) 11751; c) M. J. Obrzut, F. E. Karasz, *Macromolecules* 22 (1989) 458; d) M. J. Obrzut, F. E. Karasz, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6178; e) T. Granier, E. L. Thomas, D. R. Gagnon, F. E. Karasz, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 24 (1986) 2793.